

УДК 535.551+535.012.21

## ДИХРОИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ $\text{Cr}^{2+}$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{KZnF}_3$ В ПОЛЕ ОДНООСНОГО ДАВЛЕНИЯ

*С.И. Никитин, И.Н. Субачева, Р.В. Юсупов*

### Аннотация

В работе сообщается о наблюдении интенсивного спектра линейного дихроизма поглощения на переходе  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристалле  $\text{KZnF}_3$ , возникающего в поле одноосного давления. Предложена модель, связывающая наблюдаемый в эксперименте сигнал с ориентацией ян-теллеровских центров, происходящей вследствие их перераспределения между минимумами адиабатического потенциала вибронной  $E \otimes e$ -задачи, становящимися неэквивалентными при деформации кристалла, сонаправленной с осью  $C_4$  кристалла. Анализ измеренных зависимостей амплитуды сигнала дихроизма от приложенного давления позволил оценить величины константы электрон-деформационного взаимодействия  $V_{ES} = 33600 \pm 1300 \text{ см}^{-1}$  и туннельного расщепления  $\delta = 12.9 \pm 1.6 \text{ см}^{-1}$ , а также охарактеризовать поле случайных деформаций в кристалле.

**Ключевые слова:** эффект Яна–Теллера, примесный центр, перовскит, дихроизм, одноосное давление.

### Введение

Исследования примесных центров с орбитально-вырожденным основным состоянием в высокосимметричных кристаллах активно проводились во второй половине XX века в связи с предсказанием эффекта Яна–Теллера и длительными попытками его экспериментального обнаружения. В настоящее время интерес к подобным объектам определяется существенной ролью орбитального упорядочения, возникающего вследствие кооперативного эффекта Яна–Теллера, в формировании необычных электронных свойств концентрированных соединений переходных металлов. К таким свойствам относятся, например, высокотемпературная сверхпроводимость в купратах и колоссальное магнитосопротивление в манганитах.

Известно, что информативным подходом к изучению анизотропных примесных центров в кубических кристаллах являются исследования во внешних аксиальных полях. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований спектров линейного дихроизма поглощения, наблюдаемых на переходе  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристалле  $\text{KZnF}_3$  в поле одноосного давления. Данный кристалл имеет структуру кубического перовскита, ионы хрома замещают в нем ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и оказываются в позиции с шестикратным октаэдрическим окружением ионов фтора. Основным состоянием иона  $\text{Cr}^{2+}$  в октаэдрическом окружении является орбитальный дублет  ${}^5E_g$ . В этой ситуации ожидается реализация эффекта Яна–Теллера в пределе сильной вибронной связи [1, 2]. Отметим, что оптической спектроскопии ионов  $\text{Cr}^{2+}$  как в оксидных, так и во фторидных кристаллах посвящено небольшое число работ.

В исследованиях, представленных в настоящей работе, ярко проявляется ян-теллеровский характер ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . Нами предложена модель, позволяющая объяснить имеющиеся наблюдения. Показано, что для достижения количественного

согласия теории с экспериментом необходимо учитывать поле случайных деформаций, неизбежно присутствующее в синтезированных кристаллах.

### 1. Экспериментальная процедура

Образцы для исследований были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера. Для легирования использовалось соединение  $\text{CrF}_2$ , полученное прокаливанием соли  $\text{CrF}_3$  в токе водорода. Концентрация активатора составляла  $0.1 \div 1\%$  по шихте. Отметим, что все образцы содержали ионы хрома как в двух-, так и в трехвалентном состоянии. Ориентация кристаллов по оси  $C_4$  осуществлялась по плоскостям спайности, по осям  $C_2$  и  $C_3$  – на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2М. Точность ориентации составляла  $\pm 2^\circ$ . Для измерений использовались кристаллы в виде прямоугольных параллелепипедов с типичными размерами  $2 \times 3 \times 6$  мм<sup>3</sup>. Спектры оптического поглощения измерялись в однолучевой схеме с германиевым фотодиодом в качестве детектора. Для селекции по длинам волн использовался монохроматор ДФС-12.

Спектры линейного дихроизма поглощения измерялись по чувствительной дифференциальной методике [3]. Свет, вышедший из монохроматора, проходил через поляризатор и сильнохроматическую фазовую пластинку с углом  $45^\circ$  между осями и становился псевдодеполяризованным, то есть имеющим равные интенсивности всех его поляризационных компонент. Вращение анализатора, помещенного перед исследуемым образцом, приводило при наличии анизотропии поглощения к модуляции интенсивности прошедшего через образец света. Амплитуда сигнала на удвоенной частоте вращения анализатора пропорциональна величине линейного дихроизма. Абсолютная величина сигнала дихроизма определялась как

$$D = \frac{I_{\parallel}(\lambda) - I_{\perp}(\lambda)}{I_{\parallel}(\lambda) + I_{\perp}(\lambda)} \quad (1)$$

и экспериментально рассчитывалась через измеренные в одинаковых условиях сигналы дихроизма  $(I_{\parallel}(\lambda) - I_{\perp}(\lambda))$  и интенсивность прошедшего через образец света при нулевом приложенном давлении  $I_0(\lambda)$  как

$$D = \frac{I_{\parallel}(\lambda) - I_{\perp}(\lambda)}{2I_0(\lambda)}, \quad (2)$$

что в условиях слабого поглощения может быть записано как  $D = [\kappa_{\perp}(\lambda) - \kappa_{\parallel}(\lambda)]/2$ , где  $\kappa(\lambda)$  – коэффициент поглощения образца. Эксперименты при криогенных температурах проводились в стеклянном заливном криостате. Одноосное давление создавалось пневматическим прессом с величиной прикладываемого к образцу давления до 100 МПа. Величина создаваемой деформации рассчитывалась с использованием известных значений компонент тензора упругой податливости  $S_{11} = 0.821 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/дин и  $S_{12} = -0.204 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/дин [4]: относительная деформация симметрии  $E_{\theta}$  равна  $\epsilon_{\theta} = (S_{11} - S_{12}) \cdot P$ , где  $P$  – величина давления, приложенного вдоль оси  $C_4$ .

### 2. Экспериментальные результаты

Спектры поглощения и линейного дихроизма поглощения при температуре 4.2 К и давлении, приложенном вдоль осей  $C_4$  и  $C_3$  кристалла, представлены на рис. 1. Полоса поглощения с положением максимума на 820 нм обладает слабо выраженной структурой и соответствует переходу  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ . На ее длинноволновом крыле наблюдаются две узкие бесфонные линии. Широкая структурная

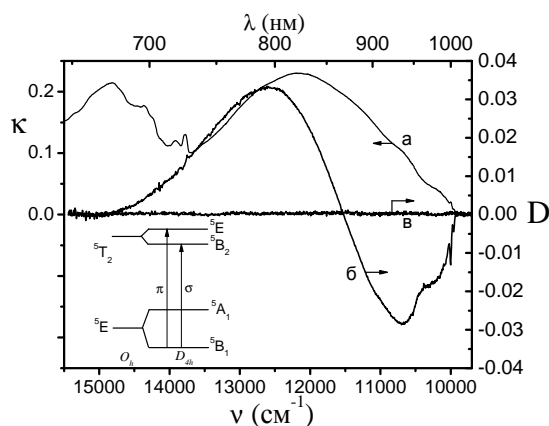


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла  $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  (а) и линейного дихроизма поглощения при  $P\parallel C_4$  (б) и  $P\parallel C_3$  (в),  $T = 4.2$  К,  $P = 64$  МПа. На вставке показана схема уровней иона  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллическом поле симметрии  $D_{4h}$  и поляризации переходов из основного состояния  ${}^5B_1$

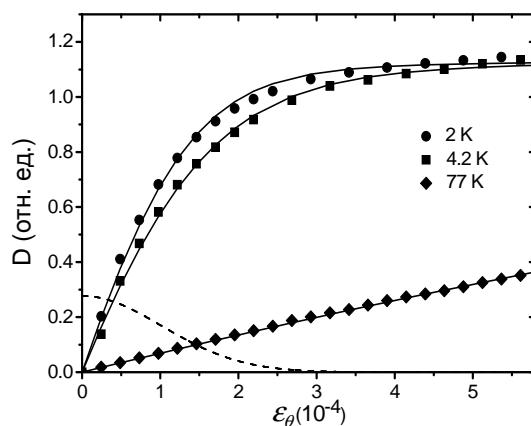


Рис. 2. Зависимости сигнала дихроизма от давления при 2, 4.2 и 77 К,  $\lambda = 800$  нм,  $P\parallel C_4$ . Точками показаны экспериментальные данные, линиями – результат аппроксимации (см. текст). Пунктирной кривой показано распределение величин случайных деформаций в кристалле

полоса поглощения с максимумом на 670 нм принадлежит ионам  $\text{Cr}^{3+}$  и соответствует переходу  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ . При одноосной деформации, сонаправленной с осью  $C_4$  кристалла, наблюдается интенсивный сигнал линейного дихроизма на широкой электронно-колебательной полосе поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  (рис. 1). При давлении той же величины, приложенном вдоль оси  $C_3$  кристалла, сигнала дихроизма не наблюдалось.

Форма сигнала дихроизма на широкой электронно-колебательной полосе не изменяется при варьировании приложенного давления. Зависимости величины сигнала дихроизма от давления на длине волны 800 нм представлены на рис. 2. Подобные зависимости на других длинах волн в пределах широкой полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  при фиксированной температуре характеризуются одинаковым характером зависимости и отличаются лишь по амплитуде.

### 3. Физическая модель

Рассмотрим природу наблюдаемого явления. Амплитуда сигнала дихроизма на широкой полосе, сопоставимая по порядку величины с коэффициентом поглощения, говорит о специфичном механизме, задействующем значительную часть ансамбля поглощающих свет частиц. Мы связываем данное наблюдение с проявлением эффекта Яна–Теллера. Основное состояние иона  $\text{Cr}^{2+}$  – орбитальный дублет  ${}^5E_g(t_{2g}^3e_g)$  – сильно взаимодействует с колебаниями ближайшего окружения  $E_g$  симметрии. Искажения кластера  $[\text{CrF}_6]^{4-}$  описываются нормальными координатами  $Q_\theta$  и  $Q_\varepsilon$ , преобразующимися соответственно как  $(3z^2 - r^2)$  и  $(x^2 - y^2)$  [5]. Они могут быть выражены в виде  $Q_\theta = \rho \cos \varphi$  и  $Q_\varepsilon = \rho \sin \varphi$ , где  $\varphi$  – полярный угол на плоскости  $(Q_\theta, Q_\varepsilon)$ , отсчитываемый от оси  $Q_\theta$ . Решение ян-теллеровской  $E \otimes e$ -задачи хорошо известно. Учет линейных и кубических ( $\sim \rho^3$ ) по искажениям кластера членов вибронного гамильтониана дает адиабатический потенциал с тремя эквивалентными минимумами, которые отвечают вытянутым либо сжатым вдоль трех осей  $C_4$  конфигурациям кластера. При низких температурах частицы оказываются локализованными в окрестности минимумов, где состояния системы в случае сильного эффекта Яна–Теллера описываются вибронными волновыми функциями вида  $\Phi_i = \psi_- \Psi_i(\rho, \varphi)$ ,  $i = X, Y, Z$ , где  $\psi_-$  – электронная волновая функция нижнего листа адиабатического потенциала, а  $\Psi_i(\rho, \varphi)$  – ядерная волновая функция, локализованная вблизи точек  $\rho = \rho_0$ ,  $\varphi = \varphi_{\min}$  [5]. При конечной высоте барьеров, разделяющих минимумы, между ними происходит туннелирование, существенно переопределяющее энергетический спектр системы: тремя нижайшими уровнями оказываются вибронные дублет  $E_g$  и синглет  $A_1$  (либо  $A_2$ ). Последний лежит по энергии выше дублета на интервал  $\delta$ , называемый туннельным расщеплением [5]. Волновые функции системы, отвечающие дублету и синглету, в случае стабилизации вытянутых вдоль осей  $C_4$  конфигураций кластера представляют собой линейные комбинации вида

$$\begin{aligned} |A_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Phi_X + \Phi_Y + \Phi_Z), \\ |E_\theta\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Phi_Z - \Phi_X - \Phi_Y), \\ |E_\varepsilon\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_X - \Phi_Y), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Phi_i$  – электронно-колебательные состояния, отвечающие минимумам адиабатического потенциала, при условии, что оси системы координат совпадают с осями  $C_4$  кристалла.

Гамильтониан системы с учетом взаимодействия с искажениями  $E_g$ -симметрии, описываемыми компонентами относительной деформации  $\epsilon_\theta$  и  $\epsilon_\varepsilon$ , в базисе функций (3) имеет вид:

$$H = H_0 + H_{ES} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & rV_{ES}\epsilon_\theta & rV_{ES}\epsilon_\varepsilon \\ rV_{ES}\epsilon_\theta & -qV_{ES}\epsilon_\theta & qV_{ES}\epsilon_\varepsilon \\ rV_{ES}\epsilon_\varepsilon & qV_{ES}\epsilon_\varepsilon & qV_{ES}\epsilon_\theta \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где  $q$  и  $r$  – матричные элементы типа  $q = \langle E_\varepsilon | U_\theta | E_\varepsilon \rangle = -\langle E_\theta | U_\theta | E_\theta \rangle = \dots$  и  $r = \langle A_1 | U_\theta | E_\theta \rangle = \langle A_1 | U_\varepsilon | E_\varepsilon \rangle$ ,  $V_{ES}$  – константа электрон-деформационного взаимодействия.

В поле одноосной деформации, сонаправленной с осью  $C_4$  кристалла, ансамбль ян-теллеровских центров при низких температурах становится существенно

анизотропным вследствие распределения центров между уже неэквивалентными минимумами. Соответственно, и оптические спектры такой системы окажутся анизотропными по отношению к направлению прикладываемого давления ( $\vec{E} \parallel P$  и  $\vec{E} \perp P$ ). На наш взгляд, явление именно такой природы обусловило наблюдение нами интенсивного сигнала линейного дихроизма на полосе поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристалле  $\text{KZnF}_3$ . В минимумах адиабатического потенциала кластер  $[\text{CrF}_6]^{4-}$  обладает тетрагональной симметрией и имеет структуру энергетических уровней, представленную на вставке к рис. 1. Ортогонально поляризованные переходы из основного состояния  ${}^5B_{1g}$  на подуровни возбужденного триплетта  ${}^5E_g$  и  ${}^5B_{2g}$  естественным образом объясняют структуру спектра дихроизма. Наша гипотеза объясняет и отсутствие сигнала дихроизма при давлении, сонаправленном с осью  $C_3$  кристалла: взаимодействие с такими деформациями оставляет минимумы адиабатического потенциала эквивалентными.

Задача о распределении центров между минимумами адиабатического потенциала в зависимости от величины приложенного давления и температуры образца для случая  $P \parallel C_4$  допускает аналитическое решение. Предположим, что давление приложено вдоль оси  $z$ , а свет распространяется вдоль направления  $x$ . Тогда, считая, что спектр поглощения обусловлен электродипольными переходами, а создаваемое возмущение не модифицирует электронные волновые функции начальных и конечных состояний, получаем, что сигнал дихроизма в пределах полосы поглощения будет пропорционален

$$D \propto \frac{N_Z - N_Y}{N_X + N_Y + N_Z}, \quad (5)$$

где  $N_i$  – населенности соответствующих состояний. Распределение Больцмана между уровнями энергии, а также знание собственных векторов гамильтониана (4) вместе с выражениями для базисных функций (3) позволяет определить населенности минимумов, соответствующих состояниям  $\Phi_X$ ,  $\Phi_Y$  и  $\Phi_Z$ . В результате нами было получено выражение:

$$D \propto \frac{\exp\left(\frac{3x-1}{\tau}\right) \left( \cosh \frac{\Omega}{\tau} + \frac{x(1-4\sqrt{2}a)+1}{\Omega} \sinh \frac{\Omega}{\tau} \right) - 1}{2 \exp\left(\frac{3x-1}{\tau}\right) \cosh \frac{\Omega}{\tau} + 1}, \quad (6)$$

где введены безразмерные параметры  $x = qV_{ES}\epsilon_\theta/\delta$ ,  $\tau = 2k_B T/\delta$ ,  $\Omega = \sqrt{(4a^2+1)x^2+2x+1}$ ,  $a = r/q$ .

Кривые, рассчитанные по формуле (6), по характеру воспроизводят экспериментально полученные зависимости от давления. Более того, каждая из зависимостей от давления для температур 2 К и 4.2 К может быть практически идеально аппроксимирована функцией вида (6). Однако оказалось, что предлагаемая модель не допускает одновременного описания данных для этих двух температур в рамках единого набора параметров. Становится очевидной необходимость учета дополнительных факторов.

Одним из таких факторов, требующих учета в большинстве экспериментальных работ по эффекту Яна–Теллера и его проявлениям в эксперименте, являются случайные деформации, связанные с неидеальностью кристалла – наличием в нем различного вида дефектов, возмущающих кристаллическую структуру. Экспериментально установлено, что при нулевом давлении сигнал дихроизма отсутствует. Причиной этого являются ориентационное вырождение анизотропных центров

в кубических кристаллах и усреднение между тремя эквивалентными конфигурациями тетрагональной симметрии для каждого ян-теллеровского центра за счет туннелирования между минимумами адиабатического потенциала. Соответственно, случайные деформации в нашей модели также не должны приводить к понижению общей кубической симметрии задачи. Поэтому в нашем подходе деформации симметрии  $E_g$ , взаимодействующие с основным дублетом, были выражены как  $\epsilon_{\theta s} = \epsilon_s \cos \phi$  и  $\epsilon_{\varepsilon s} = \epsilon_s \sin \phi$  с равномерным распределением по  $\phi$  в пределах от 0 до  $2\pi$  и неким распределением  $f(\epsilon_s)$ , характеризующимся максимумом при  $\epsilon_s = 0$  и спадающим по мере роста  $\epsilon_s$ . При ненулевом давлении вдоль оси  $C_4$  кристалла искажения от поля случайных деформаций и приложенного давления считались аддитивными. Процедура усреднения по ансамблю выполнялась путем вычисления интеграла:

$$\langle D(T, \epsilon_\theta) \rangle \propto \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty \epsilon_s D(T, \epsilon_\theta + \epsilon_{\theta s}, \epsilon_{\varepsilon s}) f(\epsilon_s) d\epsilon_s. \quad (7)$$

Здесь функция  $D(T, \epsilon_\theta, \epsilon_\varepsilon)$  определялась выражением (5), необходимая при этом диагонализация гамильтониана (4) выполнялась с использованием компьютера. Аппроксимация зависимостей от давления выполнялась в пределе сильной вибронной связи ( $q = 0.5$ ,  $r = -\sqrt{2}$ ). Варьируемыми, кроме амплитуды сигнала дихроизма, являлись величины  $V_{ES}$ ,  $\delta$  и параметр распределения случайных деформаций  $w$ . Деформации, создаваемые равномерно распределенными по кристаллу статистически независимыми дефектами кристаллической решетки небольшой величины, описываются гауссовым распределением [6]

$$f(\epsilon_s) = \frac{1}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{\epsilon_s^2}{w^2}\right]. \quad (8)$$

Результат совместной аппроксимации трех зависимостей сигнала дихроизма от давления при температурах 2 К, 4.2 К и 77 К методом наименьших квадратов показан на рис. 2 сплошными линиями. Видно, что в рамках достаточно простой модели с учетом поля случайных деформаций в кристалле достигнуто хорошее согласие теории с экспериментом. Получены значения параметров модели  $V_{ES} = 33600 \pm 1300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta = 12.9 \pm 1.6 \text{ см}^{-1}$ . Ширина распределения (8) оказалась равной  $w = (1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$  в единицах относительной деформации. Этому значению соответствует средняя величина взаимодействия иона  $\text{Cr}^{2+}$  со случайными деформациями в нашем образце  $qV_{ES}w = 1.7 \text{ см}^{-1}$ . Линейная ян-теллеровская константа  $V$  связана с  $V_{ES}$  и расстоянием до ближайших соседей  $R$  для шестикратного октаэдрического окружения выражением  $V = \sqrt{3}V_{ES}/2R$  и с учетом  $a = 2R = 4.055 \text{ \AA}$  для  $\text{KZnF}_3$  может быть оценена как  $V \approx 1.7 \text{ эВ/\AA}$  [5].

### Заключение

Итак, наблюдаемый в эксперименте интенсивный сигнал линейного дихроизма в пределах электронно-колебательной полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристалле  $\text{KZnF}_3$  мы связываем с ориентацией ян-теллеровских центров, происходящей вследствие перераспределения центров между минимумами адиабатического потенциала, становящимися неэквивалентными при одноосной деформации кристалла, сонаправленной с осью  $C_4$ . Анализ измеренных зависимостей от давления позволил определить величины константы электрон-деформационного взаимодействия и туннельного расщепления, а также охарактеризовать поле случайных деформаций в кристалле.

### Summary

*S.I. Nikitin, I.N. Subacheva, R.V. Yusupov.* Dichroism of Absorption of  $\text{Cr}^{2+}$  Centers in  $\text{KZnF}_3$  Crystal under Uniaxial Stress.

Observation of the intense linear dichroism spectrum on the  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  transition of  $\text{Cr}^{2+}$  ions in  $\text{KZnF}_3$  crystal under uniaxial pressure is reported. The model is proposed, which assigns the observed spectrum to the alignment of the Jahn–Teller  $\text{Cr}^{2+}$  centers occurring as a result of the redistribution between the adiabatic potential minima of the  $E \otimes e$  vibronic problem that become inequivalent under uniaxial pressure applied along the  $C_4$  axis of the crystal. Analysis of the observed dependences of the dichroism signal amplitude on the applied pressure made it possible to estimate the electron-strain constant  $V_{ES} = 33600 \pm 1300 \text{ cm}^{-1}$  and the tunnel splitting  $\delta = 12.9 \pm 1.6 \text{ cm}^{-1}$ , as well as to characterize the random strain field in the crystal.

**Key words:** Jahn–Teller effect, impurity center, perovskite, dichroism, uniaxial pressure.

### Литература

1. *Ham F.S.* Acoustic paramagnetic resonance spectrum of  $\text{Cr}^{2+}$  in  $\text{MgO}$  // *Phys. Rev. B.* – 1971. – V. 4. – P. 3854–3869.
2. *Fletcher J.R., Stevens K.W.H.* The Jahn–Teller effect of octahedrally coordinated  $3d^4$  ions // *J. Phys. C.* – 1969. – V. 2. – P. 444–456 .
3. *Запасский В.С., Намадзе А.Л.* О возможностях методики сильнохроматической фазовой пластинки // *Оптика и спектр.* – 1972. – Т. 32, № 5. – С. 1015–1019.
4. *Burriel R., Bartolome J., Gonzalez D., Navarro R., Ridou C., Rousseau M., Bulou A.*  $\text{KZnF}_3$  cubic perovskite. Heat capacity and lattice dynamics // *J. Phys. C.* – 1987. – V. 20. – P. 2819–2827.
5. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1973. – Т. 2. – 352 с.
6. *Stoneham A.M.* Shapes of inhomogeneously broadened lines in solids // *Rev. Mod. Phys.* – 1969. – V. 41. – P. 82–108.

Поступила в редакцию  
12.01.10

---

**Никитин Сергей Иванович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *sergey.nikitin@ksu.ru*

**Субачева Ирина Николаевна** – аспирант кафедры оптики и нанофотоники Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *subirina@gmail.com*

**Юсупов Роман Валерьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *ryusupov.kazan@gmail.com*