

## ЭЛЕКТРОПОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ В ПАРЕ ИОНОВ СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{KZnF}_3$

С.И.Никитин<sup>1)</sup>, Р.В.Юсупов, М.В.Еремин, Н.И.Силкин, С.Ю.Просвирнин

Казанский государственный университет

420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 24 июня 1998 г.

Исследовано влияние внешнего аксиального электрического поля на спектр поглощения парного центра смешанной валентности  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$ , связанного механизмом двойного обмена, в кристалле  $\text{KZnF}_3$ . Экспериментально показано, что пара  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$  имеет электрический дипольный момент. Миграция электрона сопровождается локальной деформацией решетки. В минимумах адиабатического потенциала промежуточный ион фтора смещен из положения узла кристаллической решетки.

PACS: 33.15.Kr, 71.38.+i, 78.50.-w

Большой интерес к исследованию веществ со смешанной валентностью типа  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$  хорошо известен. Удобными модельными объектами для понимания основных механизмов, определяющих свойства этих соединений, являются диэлектрические кристаллы с примесными парными центрами смешанной валентности [1]. В этом случае проникновению света в кристалл не мешает высокая проводимость, присущая концентрированным соединениям (как, например, манганитам лантана), и возможно применение методов оптической спектроскопии.

В работе [1] сообщалось о наблюдении в кристаллах  $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  достаточно интенсивных и относительно узких линий поглощения парных центров  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$ . В [2] была дана интерпретация всех наблюдаемых линий поглощения этой пары. Согласно расчетам, минимумам адиабатического потенциала отвечает сжатие фторового октаэдра около иона  $\text{Cr}^{3+}$  и, соответственно, растяжение вдоль оси пары около иона  $\text{Cr}^{2+}$ . Важная особенность состояния пары заключается в том, что мостиковый ион фтора смещен из узла кристаллической решетки, что также является принципиальным для интерпретации спектра поглощения этого парного центра.

Прямым доказательством такого важного предположения о микроструктуре исследуемого парного центра явилось бы наблюдение линейного эффекта Штарка. Это обстоятельство и побудило нас предпринять исследование электрополевого эффекта на линиях поглощения парного центра  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$ .

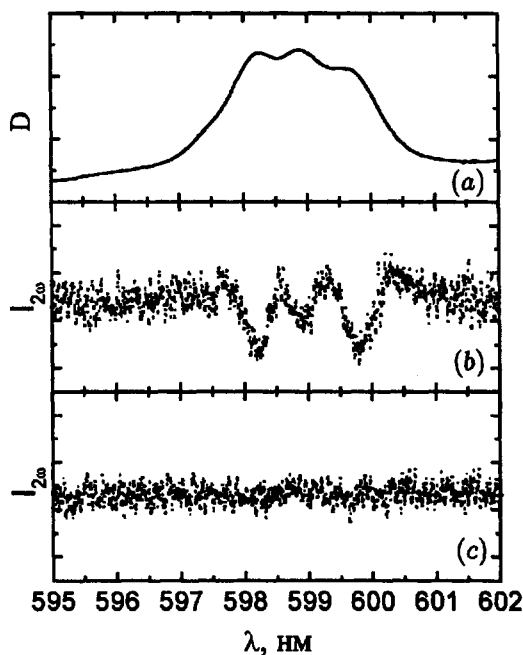
Кристаллы  $\text{KZnF}_3 : \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$  выращивались методом Бриджмена – Стокбаргера. Концентрация активаторов  $\text{CrF}_3$  и  $\text{CrF}_2$  по шихте составляла по  $\sim 0.5$  вес.%. Кристаллы  $\text{KZnF}_3$  имеют структуру перовскита, пространственная группа симметрии  $Pm3m$ . В работе [2] было показано, что парные центры  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$  в кристалле  $\text{KZnF}_3$  имеют тетрагональную симметрию, ионы хрома находятся в соседних элементарных ячейках, расположенных вдоль оси  $C_4$  кристалла. Поэтому для измерения эффекта Штарка электрическое поле прикладывалось вдоль тетрагональной оси кристалла. Образцы для исследований приготавливались в виде пластинок разме-

<sup>1)</sup> e-mail: Sergey.Nikitin@ksu.ru

рами  $0.5 \times 5 \times 10$  мм. Ось  $C_4$  кристалла была перпендикулярна плоскости пластинок. Ориентация образцов осуществлялась по совершенным плоскостям спайности, точность ориентирования проверялась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 и составляла  $\pm 2^\circ$ .

Измерения проводились при температуре образца  $\sim 80$  К. Максимальная напряженность электрического поля составляла 150 кВ/см. Поскольку линии поглощения парного центра имеют сравнительно большую ширину ( $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ ), то для регистрации малых расщеплений, скрытых в ширине линии, применялась чувствительная дифференциальная методика, описанная в [3].

При приложении к исследуемому образцу переменного электрического поля  $\epsilon = \epsilon_0 \cos \omega t$  регистрируется дифференциальный сигнал на частоте  $2\omega$ , обусловленный изменениями коэффициента пропускания образца, которые в свою очередь вызваны сдвигами линий поглощения, соответствующих ориентациям поглощающих центров по направлению электрического поля и против него.



Спектры поглощения (а) и дифференциального сигнала пропускания (b, c) на линии поглощения парного центра  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$  в кристалле  $\text{KZnF}_3$  в области 600 нм при приложении электрического поля  $\epsilon \parallel C_4$ ;  $\epsilon_0 = 120$  кВ/см,  $T = 80$  К. Поляризация света: b —  $E \parallel \epsilon$ , c —  $E \perp \epsilon$

Результаты эксперимента для линии поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 598$  нм, соответствующей, согласно интерпретации [2], переходу в возбужденное состояние  $\text{Cr}^{3+} (^4A_2) - \text{Cr}^{2+} (^3E)$ , представлены на рисунке. Видно, что при поляризации проходящего через образец света  $E \parallel \epsilon$  наблюдается дифференциальный сигнал, соответствующий форме второй производной от линии поглощения. При поляризации света  $E \perp \epsilon$  сигнал на частоте  $2\omega$  не наблюдался.

На линии с  $\lambda_{\text{max}} = 503$  нм, соответствующей переходу в возбужденное состояние парного центра  $\text{Cr}^{3+} (^4T_2) - \text{Cr}^{2+} (^3T_1)$ , в электрическом поле до 150 кВ/см как в поляризации  $E \perp \epsilon$ , так и при  $E \parallel \epsilon$  дифференциальный сигнал не наблюдался. Этот факт предположительно можно объяснить тем, что данная линия имеет меньшую интенсивность и большую ширину. Если предположить, что расщепления линий с

$\lambda_{max} = 503$  нм и  $\lambda_{max} = 598$  нм в электрическом поле примерно одинаковы по величине, то амплитуда дифференциального сигнала на линии с  $\lambda_{max} = 503$  нм должна быть на порядок меньше, чем на линии с  $\lambda_{max} = 598$  нм.

Наблюдение сигнала на удвоенной частоте модуляции электрического поля, по форме совпадающего со второй производной спектра поглощения, однозначно свидетельствует о проявлении линейного эффекта Штарка. Причем эффективный дипольный момент перехода, соответствующего линии поглощения с  $\lambda_{max} = 598$  нм, преимущественно (такая оговорка обусловлена малым отношением сигнал/шум) ориентирован вдоль тетрагональной оси кристалла.

Для парного центра с динамическим перебросом электрона наличие эффективного дипольного момента свидетельствует о смещении мостикового иона фтора из узла кристаллической решетки. Динамика его движения, связанная с перескоком электрона между ионами хрома, не проявляется в спектрах поглощения, поскольку частота перескока электрона мала по сравнению с частотой оптического перехода. Логично предположить, что адиабатический потенциал для возбужденного состояния  $Cr^{3+}(t_2^3, ^4A_2) - Cr^{2+}(t_2^3, ^4A_2, e; ^3E)$  мало отличается от адиабатического потенциала в основном состоянии  $Cr^{3+}(t_2^3, ^4A_2) - Cr^{2+}(t_2^3, ^4A_2, e; ^5E)$ . Смещения мостикового иона фтора в минимумах адиабатических потенциалов должны быть также близки, что, вероятно, и объясняет малую величину эффективного дипольного момента линии с  $\lambda_{max} = 598$  нм.

Итак, настоящими измерениями показано, что пара смешанной валентности  $Cr^{3+} - Cr^{2+}$  не имеет центра инверсии. Миграция избыточного заряда, сопровождается локальной деформацией решетки. В минимумах адиабатического потенциала промежуточный ион  $F^-$  смещен из узла кристаллической решетки, вследствие чего пара приобретает электрический дипольный момент. Полученные результаты вскрывают принципиальные черты реализации двойного обмена и, по-видимому, применимы вообще ко всем системам переменной валентности.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 97-02-185-98 и # 98-02-18009).

1. М.В.Еремин, С.И.Никитин, Н.И.Силкин и др., Письма в ЖЭТФ 61, 599 (1995).
2. М.В.Еремин, С.И.Никитин, С.Ю.Просвирнин и др., ЖЭТФ, 1998, в печати.
3. А.А.Каплянский, В.Н.Медведев, А.П.Скворцов, Оптика и спектроскопия 29, 905 (1970).