

МИКРОСТРУКТУРА ПАРНЫХ ЦЕНТРОВ ИОНОВ Cr^{3+} – Cr^{2+} В КРИСТАЛЛЕ KZnF_3

М. В. Еремин*, С. И. Никитин†, Н. И. Силкин, С. Ю. Просвирнин, Р. В. Юсупов

Казанский государственный университет
420008, Казань, Россия

Поступила в редакцию 11 февраля 1998 г.

Исследования методом пьезоспектроскопии показали, что симметрия парных центров ионов Cr^{3+} – Cr^{2+} в кристалле KZnF_3 является тетрагональной. Предложена микроскопическая модель парного центра. По температурной зависимости интегральной интенсивности линии поглощения определены эффективный интеграл перескока e_g -электрона $\nu_{\sigma\sigma} = 205 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ и фактор поляронной редукции, равный 0.11. На основании анализа правил отбора обменно-индуцированных электродипольных переходов в условиях двойного обмена идентифицированы все наблюдаемые линии поглощения пар Cr^{3+} – Cr^{2+} .

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с недавним открытием в классе соединений $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, где А — двухвалентный катион, гигантского магнитосопротивления [1] и огромного изотопического эффекта [2] теоретические и экспериментальные исследования перовскитов со смешанной валентностью находятся в центре внимания. В основе микроскопических теорий этих соединений лежит представление о двойном обмене и сильном электрон-фононном взаимодействии [3, 4]. Одной из основных трудностей предлагаемых теорий является оценка микроскопических параметров — интеграла перескока электрона, энергии янтеллеровской связи и т. д. Определить параметры взаимодействия между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} или их изоэлектронными аналогами, вероятно, можно путем исследования парных центров этих ионов в диэлектрических кристаллах, когда концентрация парных центров невелика. В этом случае возможно применение большего числа методов исследования, таких, например, как оптическая спектроскопия, использование которых затруднено для концентрированных соединений с высокой проводимостью.

В работе [5] нами сообщалось, что в спектре оптического поглощения кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$ кроме характерных линий одиночных ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} наблюдаются три группы относительно узких линий в областях 500, 580 и 600 нм (рис. 1). Экспериментальные значения энергий переходов приведены в таблице. Интенсивность этих линий поглощения пропорциональна произведению концентраций ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} , что позволило интерпретировать их как линии парных центров ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} . При этом предполагалось, что ионы Cr^{3+} и Cr^{2+} находятся в соседних элементарных ячейках и связаны механизмом двойного обмена, который осуществляется через промежуточный ион фтора (двойной 180° -обмен). Целью настоящей работы является экспериментальная проверка данного предположения, оценка интеграла перескока электрона

* E-mail: Mikhail.Eremin@ksu.ru

† E-mail: Sergey.Nikitin@ksu.ru

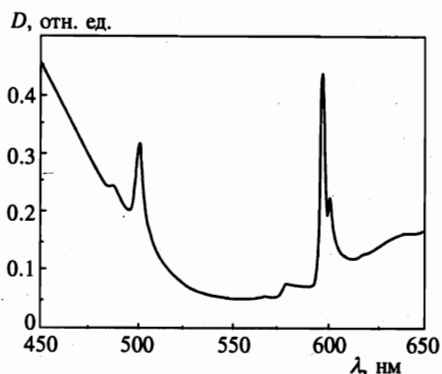


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла $KZnF_3:Cr^{3+}, Cr^{2+}$; $T = 300\text{ K}$

Вероятности электродипольных переходов и положения энергетических уровней парного центра $Cr^{3+}-Cr^{2+}$ в кристалле $KZnF_3$ ($F(S) = (S + 9/2)(7/2 - S)$ и $\alpha^2 \gg \beta^2$)

| Длина волны, нм (энергия, $см^{-1}$) | Возбужденное состояние | Вероятность перехода | Расчетная энергия, $см^{-1}$ |
|---------------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------------|
| 598 (16722) | $Cr^{2+}(^3E_u)Cr^{3+}(^4A_2)$ | $\alpha^2 \frac{1}{16} (d_{v,v}^{ee}(z))^2 F(S)$ | 16730 |
| 580 (17241) | $Cr^{2+}(^3E_v)Cr^{3+}(^4A_2)$ | $\beta^2 \frac{1}{16} (d_{v,v}^{ee}(z))^2 F(S)$ | 17290 |
| 503 (19881) | $Cr^{2+}(^3T_1(y, x))Cr^{3+}(^4T_2)$ | $\frac{1}{8} (d_{y,y}^{tt}(z))^2 F(S)$ | 22090 |
| 492 (20325) | $Cr^{2+}(^3T_1(z))Cr^{3+}(^4T_2)$ | $\frac{1}{8} (d_{z,y}^{tt}(z))^2 F(S)$ | 22510 |

и идентификация переходов, соответствующих наблюдаемым линиям поглощения.

Основным условием динамического переброса электрона между ионами, находящимися в различных валентных состояниях (в нашем случае это ионы двух- и трехвалентного хрома), является полная эквивалентность занимаемых ими кристаллографических позиций. При активации кристаллов $KZnF_3$ ионы Cr^{3+} замещают ионы Zn^{2+} , при этом вследствие гетеровалентного замещения образуются центры ионов Cr^{3+} кубической, тригональной, тетрагональной и моноклинной симметрий [6, 7]. Поэтому можно предположить, что парные центры ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} могут образовываться как без локальной компенсации заряда (пары, связанные механизмом двойного обмена), так и с локальной компенсацией избыточного заряда иона Cr^{3+} . В последнем случае будет реализовываться механизм суперобменного взаимодействия с виртуальным переносом электрона. Таким образом, определение симметрии исследуемого парного центра, возможно, позволит сделать заключение о его микроструктуре.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллы KZnF_3 имеют кубическую структуру перовскита, пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, поэтому при наличии в них анизотропных центров имеет место ориентационное вырождение. Известно, что для экспериментального определения симметрии анизотропных центров в кубических кристаллах наиболее эффективными являются методики с использованием внешних полей. Для решения поставленной задачи нами была выбрана пьезоспектроскопическая методика [8].

Образцы для исследований были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера. В качестве исходных материалов использовались фторид калия, предварительно высушенный для предотвращения гидролиза, и фторид цинка, очищенный перекристаллизацией из расплава. Для легирования кристаллов использовались фториды хрома CrF_3 и CrF_2 , концентрация которых в шихте была ~ 1 вес. %.

Для пьезоспектроскопических исследований из выращенных монокристаллических буль вырезались образцы в виде прямоугольных параллелепипедов так, чтобы нормаль к двум противоположным граням была параллельна либо оси C_4 , либо оси C_2 кристалла. Наблюдение спектров пьезодихроизма осуществлялось вдоль оси параллельной длинной грани параллелепипеда, причем это направление соответствовало тетрагональной оси кристалла. Образцы ориентировались по совершенной спайности монокристаллов KZnF_3 по плоскостям (100), точность ориентации проверялась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 и была равна $\pm 2^\circ$.

Расщепление линий поглощения за счет снятия ориентационного вырождения должно наблюдаться: если симметрия центров тетрагональная — только при давлении по оси C_4 , если тригональная — только при давлении по оси C_2 . В случае, если симметрия центров более низкая, линии должны расщепляться при давлении как по оси C_2 , так и по оси C_4 .

При неразрушающих давлениях ($P \approx 20\text{--}25$ кг/мм²) величина расщепления спектральных линий была существенно меньше их ширины. Регистрация таких расщеплений осуществлялась по сигналу линейного дихроизма с помощью высокочувствительного спектрополяриметра, аналогичного описанному в [9], измерения проводились при $T = 77$ К.

Спектры поглощения и линейного пьезодихроизма групп линий в области 500 нм и 600 нм (наиболее интенсивные линии поглощения парного центра) для двух направлений приложения аксиального давления — параллельно осям C_4 и C_2 — показаны на рис. 2 и 3 соответственно. Для наглядности приведены только линии поглощения парных центров, выделенные из спектра кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+},\text{Cr}^{2+}$. Величина аксиального давления в обоих случаях составляла ≈ 15 кг/мм². Как видно из этих рисунков, в поле одноосной деформации сигнал линейного дихроизма, свидетельствующий о расщеплении обеих групп линий, наблюдается только при приложении давления параллельно оси C_4 . Эти результаты однозначно свидетельствуют о тетрагональной симметрии парных центров, причем пьезоспектроскопический эффект обусловлен только снятием ориентационного вырождения.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что ионы хрома, образующие парный центр, находятся в соседних позициях ионов Zn^{2+} , расположенных вдоль тетрагональной оси кристалла. Конечно, если бы избыточный заряд иона Cr^{3+} локально компенсировался дефектом кристаллической решетки, расположенным на тетрагональной оси, симметрия центра была бы также тетрагональной.

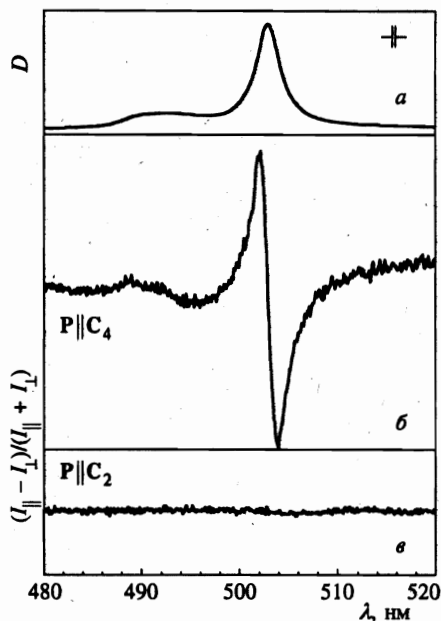


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения (а) и пьезодихроизма (б, в) кристалла $\text{KZnF}_3: \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$ в области 500 нм; $T = 77 \text{ K}$

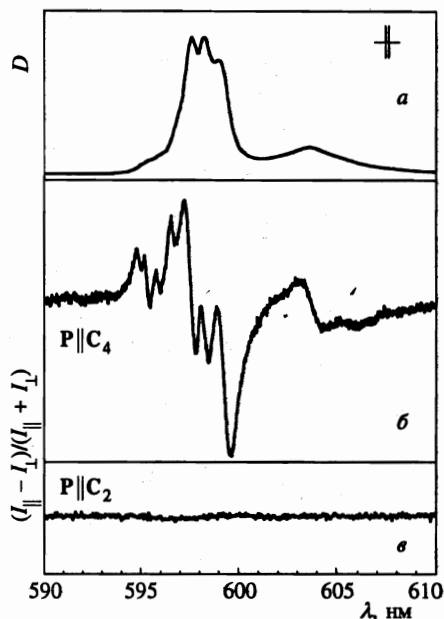


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения (а) и пьезодихроизма (б, в) кристалла $\text{KZnF}_3: \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$ в области 600 нм; $T = 77 \text{ K}$

Однако непонятно, почему такой способ компенсации избыточного заряда имеет преимущество по сравнению с другими возможными вариантами осуществления локальной компенсации, например такими, как для одиночных ионов Cr^{3+} [6, 7]. Исходя из этих соображений логично заключить, что наблюдаемый парный центр ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$ в кристалле KZnF_3 образуется с нелокальной компенсацией заряда аналогично центрам одиночных ионов Cr^{3+} кубической симметрии.

Все наблюдаемые линии поглощения парного центра $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$ обладают сильной температурной зависимостью. При понижении температуры ниже 150 К их интенсивность начинает уменьшаться, и при 10 К линии поглощения парных центров становятся ненаблюдаемыми. Поскольку они находятся на фоне широких полос поглощения одиночных ионов Cr^{3+} , для количественного анализа их поведения при изменении температуры применялась следующая методика. Спектр поглощения ионов Cr^{3+} определялся по спектру кристалла, активированного только ионами Cr^{3+} , и затем вычитался из спектра поглощения исследуемых образцов с коэффициентом, зависящим от соотношения концентраций ионов Cr^{3+} в исследуемом образце и кристалле $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$. Поскольку форма электронно-колебательных полос поглощения ионов Cr^{3+} также зависит от температуры, спектры кристалла $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$ измерялись при тех же температурах, что и спектры поглощения кристаллов $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$. Температурная зависимость интегральной интенсивности линии поглощения с $\lambda_{max} = 598 \text{ nm}$ представлена на рис. 4.

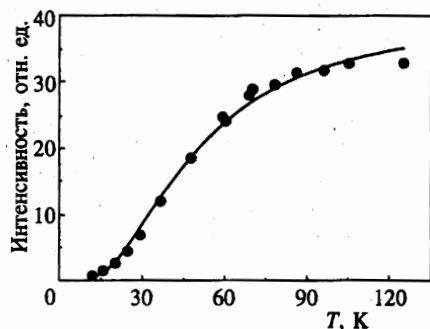


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности линии поглощения с $\lambda_{max} = 598$ нм парного центра $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ и ее аппроксимация распределением Больцмана

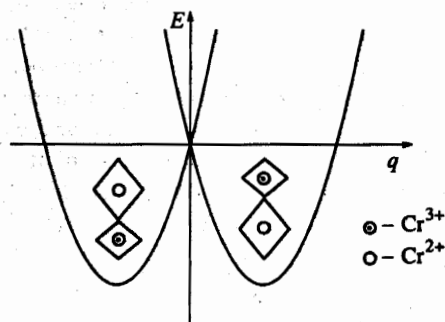


Рис. 5

Рис. 5. Схематическое изображение адиабатического потенциала основного состояния парного центра $\text{Cr}^{2+}({}^5E)-\text{Cr}^{3+}({}^4A_2)$ и микроструктура искажений в минимуме потенциала в плоскости xz ; q — нормальная координата согласованных смещений ионов фтора

Интерпретация наблюдаемых изменений спектра парных центров будет приведена ниже при обсуждении экспериментальных результатов.

3. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПАР СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ И ВИБРОННАЯ РЕДУКЦИЯ ИНТЕГРАЛА ПЕРЕСКОКА

Рассмотрим адиабатический потенциал пары в основном состоянии $\text{Cr}^{2+}(t_2^3, e; {}^5E)-\text{Cr}^{3+}(t_2^3, {}^4A_2)$, когда ион Cr^{3+} находится в позиции A , а ион Cr^{2+} — в позиции B . Трехзарядный ион Cr^{3+} замещает в кристалле KZnF_3 двухзарядные ионы Zn^{2+} . В связи с этим логично ожидать стягивания ближайшего окружения ионов фтора к иону Cr^{3+} . Соответствующий член адиабатического потенциала для состояния 4A_2 имеет вид

$$U_A = V_A Q_A + \frac{m\omega_A^2}{2} Q_A^2, \quad (1)$$

где Q_A — нормальная координата дыхательной моды октаэдра с частотой ω_A . Согласно существующей теории эффекта Яна-Теллера для основного состояния 5E ионов Cr^{2+} имеем адиабатический потенциал вида [10]

$$U_B = V_B Q_B + \frac{m\omega_B^2}{2} Q_B^2 + V_E (U_\theta Q_\theta + U_\epsilon Q_\epsilon) + \frac{m\omega_E^2}{2} (Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + N_E \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (Q_\epsilon^2 - Q_\theta^2) U_\theta + \sqrt{2} Q_\theta Q_\epsilon U_\epsilon \right] + V_3 Q_\theta (Q_\theta^2 - 3Q_\epsilon^2), \quad (2)$$

где Q_θ и Q_ϵ — нормальные координаты октаэдра, образующие базис неприводимого представления типа E . Естественно предположить, что $V_B \ll V_A$. Выбирая оси z на центрах A и B вдоль оси пары и учитывая, что во фрагменте $\text{Cr}^{2+}-\text{F}^--\text{Cr}^{3+}$ ион фтора общий, приходим к виду адиабатического потенциала, представленному на рис. 5. Там

же показана схема смещений ионов фтора из их равновесных положений в плоскости xz . В обоих минимумах парные центры $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ имеют тетрагональную ось симметрии вдоль оси z . В соответствии с (1) фторовое окружение около Cr^{3+} сжато, а около иона Cr^{2+} , согласно (2), — вытянуто вдоль оси z .

Важная особенность микроструктуры центра $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$ состоит в том, что мостиковый ион фтора смещен из узла кристаллической решетки, что существенно для объяснения электрических дипольных переходов.

Вблизи каждого из минимумов адиабатический потенциал аппроксимируется выражением вида

$$V_{\text{eff}}(q - q_0) + \frac{m\omega_{\text{eff}}^2}{2}(q - q_0)^2,$$

где величины V_{eff} и ω_{eff}^2 могут быть даже больше V_A и ω_A^2 соответственно.

Потенциальные ямы в основном состоянии пары эквивалентны (рис. 5). Избыточный положительный заряд может мигрировать между ними. Гамильтониан перескока полярона имеет вид

$$\sum_{\alpha, \beta} t_{\alpha\beta} (a_{\alpha}^+ b_{\beta} + b_{\beta}^+ a_{\alpha}), \quad (3)$$

где $t_{\alpha\beta}$ — эффективный интеграл перескока. Представляя волновые функции в виде произведения электронных и ядерных (осцилляторных) функций, после интегрирования по координате q легко находим

$$t_{\alpha\beta} = t_{\alpha\beta}^{(0)} \exp\left(-\frac{V_{\text{eff}}^2}{\hbar\omega_{\text{eff}}}\right), \quad (4)$$

где $t_{\alpha\beta}^{(0)}$ — интеграл перескока электрона в отсутствие локальной деформации решетки. Значение этого интеграла $t_{\sigma\sigma}^{(0)}$ по $(3z^2 - r^2)$ -орбитали для пар $\text{Mn}^{2+}-\text{F}^- - \text{Cu}^{2+}$ в кристалле KMnF_3 [11] известно и составляет примерно $1800-2000 \text{ см}^{-1}$. Применительно к случаю пар различной валентности оператор (3) известен как оператор двойного обмена. Его собственные значения были вычислены в [12]. В нашем случае имеем

$$E(S) = \pm \frac{1}{4} |t_{\sigma\sigma}| (S + 1/2), \quad (5)$$

где S — суммарный спин пары, который в основном состоянии $\text{Cr}^{2+}(^5E)-\text{Cr}^{3+}(^4A_2)$ принимает значения $7/2, 5/2, 3/2, 1/2$, причем состояние с $S = 7/2$ является основным.

В возбужденном состоянии пары $\text{Cr}^{2+}(^3E)-\text{Cr}^{3+}(^4A_2)$, соответствующем линии поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ нм}$ (идентификация линий поглощения приведена в следующем разделе), допустимые значения полного спина S^* равны $5/2, 3/2, 1/2$. Для анализа температурной зависимости интегральной интенсивности этой линии поглощения (рис. 4) обратим внимание на то, что состояние с $S^* = 7/2$ отсутствует в возбужденном состоянии пары. Следовательно, линия поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ нм}$ должна быть приписана переходу $S(5/2) \rightarrow S^*(5/2)$, и ее температурная зависимость должна объясняться законом распределения Больцмана. Экспериментальная температурная зависимость в области температур ниже 150 К хорошо аппроксимируется распределением Больцмана

(рис. 4). Определенный по температурной зависимости линии с $\lambda_{max} = 598$ нм эффективный интеграл перескока равен $t_{\sigma\sigma} = 205 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, т. е. примерно в 9–10 раз меньше $t_{\sigma\sigma}^{(0)}$ для пар $\text{Mn}^{2+}\text{-F}^-\text{-Cu}^{2+}$. Предполагая, что это различие связано главным образом с появлением фактора вибронной редукции в (4), приходим к следующей грубой его оценке:

$$\exp\left(-\frac{V_{eff}^2}{\hbar\omega_{eff}}\right) = 0.10 \div 0.11. \quad (6)$$

Для сравнения отметим, что для объяснения гигантского изотопического эффекта в $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ [2] поляронный фактор (6) должен быть принят равным 0.18.

4. ПРАВИЛА ОТБОРА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРНОГО ЦЕНТРА $\text{Cr}^{2+}\text{-Cr}^{3+}$

В представлении вторичного квантования оператор эффективного дипольного момента пары одинаковых ионов с переменной валентностью имеет вид

$$D_{eff} = \sum \langle \alpha | d | \beta \rangle a_{\alpha}^{+} b_{\beta} + \text{H.c.}, \quad (7)$$

где α и β — наборы квантовых чисел одноэлектронных состояний на центрах A и B соответственно, $\langle \alpha | d | \beta \rangle = d_{\alpha\beta}$ — матричные элементы оператора электрического дипольного момента, вычисленные на одноэлектронных функциях.

Матричные элементы типа $d_{v,v}^{e,e}(z) = \langle r_A^2 - 3z_A^2 | d_z | r_B^2 - 3z_B^2 \rangle$ и $\langle y^2 - x^2 | d_z | y^2 - x^2 \rangle$ (π -поляризация), соответствующие переходам парного центра с переносом e_g -электрона, отличны от нуля, поскольку мостиковый ион F^- (см. рис. 5) смещен из узла кристаллической решетки. Переходы в σ -поляризации запрещены.

В случае переноса t_{2g} -электрона отличны от нуля одноэлектронные матричные элементы $d_{y,y}^{t,t}(z) = \langle xz_A | d_z | xz_B \rangle = \langle yz_A | d_z | yz_B \rangle$ и $\langle xy | d_z | xy \rangle$ в π -поляризации и $d_{z,y}^{t,t}(y) = \langle xy | d_y | xz_B \rangle = \langle xy | d_x | yz_B \rangle$ в σ -поляризации.

Матричные элементы эффективного дипольного момента вычислялись по формуле:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_A \Gamma_A Q_A, \bar{S}_B \bar{\Gamma}_B \bar{Q}_B; S M_S \left| \sum d_{\alpha\beta} a_{\alpha}^{+} b_{\beta} \right| \bar{S}_A \bar{\Gamma}_A \bar{Q}_A, S_B \Gamma_B Q_B; S M_S \right\rangle = \\ & = \sum (-1)^{n_A + n_B} \left\langle \begin{array}{ccc} \bar{\Gamma}_A & \gamma_A & \Gamma_A \\ \bar{Q}_A & q_A & Q_A \end{array} \right\rangle \left\langle \begin{array}{ccc} \bar{\Gamma}_B & \gamma_B & \Gamma_B \\ \bar{Q}_B & q_B & Q_B \end{array} \right\rangle d_{\gamma_A q_A, \gamma_B q_B} \times \\ & \times \sqrt{n_A n_B [S_A][S_B][\Gamma_A][\Gamma_B]} (l_A^{n_A} S_A \Gamma_A \{ |l_A^{n_A-1} \bar{S}_A \bar{\Gamma}_A \rangle (l_B^{n_B-1} S_B \Gamma_B \{ |l_B^{n_B-1} \bar{S}_B \bar{\Gamma}_B \rangle \times \\ & \times (-1)^{S_A + S_B + \bar{S}_B} \left\{ \begin{array}{ccc} S_A & \bar{S}_B & S \\ S_B & \bar{S}_A & 1/2 \end{array} \right\}, \quad (8) \end{aligned}$$

где S — суммарный спин пары ионов, остальные обозначения соответствуют принятым в [13]. Из $6j$ -символа этой формулы видно, что в электрическом дипольном переходе парного центра спиновые квантовые числа исходных и конечных состояний ионов A и B могут отличаться лишь на $1/2$. Результаты расчетов вероятностей возможных электродипольных переходов из основного состояния пары

$$\psi_u^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\text{Cr}^{2+}(t_2^3 A_2, e, {}^5 E_u) \text{Cr}^{3+}(t_2^3 A_2) + \text{Cr}^{3+}(t_2^3 A_2) \text{Cr}^{2+}(t_2^3 A_2, e, {}^5 E_u)]$$

приведены в таблице. При вычислении вероятностей переходов принималось во внимание расщепление уровней в тетрагональном кристаллическом поле, и учитывалось ориентационное вырождение парных центров в кристалле.

Линию поглощения с $\lambda_{max} = 598$ нм мы связываем с переходом на возбужденное антисимметричное состояние пары:

$$\psi_u^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Cr^{2+}(t_2^4 A_2, e; {}^3 E_u)Cr^{3+}(t_2^3 A_2) - Cr^{3+}(t_2^3 A_2)Cr^{2+}(t_2^4 A_2, e; {}^3 E_u)].$$

Переход в состояние $\psi_v^{(1)}$ соответствует слабой линии поглощения с $\lambda_{max} = 580$ нм. Относительная интенсивность его мала, так как он подразрешается лишь из-за перемешивания состояний $\psi_v^{(1)}$ и $\psi_u^{(1)}$ спин-орбитальным взаимодействием. Эффект второго порядка, приводящий к такому перемешиванию, обсуждался в [14]. Линии поглощения с $\lambda_{max} = 503$ нм и $\lambda_{max} = 492$ нм обусловлены переходом в возбужденное состояние

$$\psi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Cr^{2+}(t_2^4 T_1)Cr^{3+}(t_2^3 T_1, e; {}^4 T_2) - Cr^{3+}(t_2^3 T_1, e; {}^4 T_2)Cr^{2+}(t_2^4 T_1)],$$

расщепленное тетрагональным кристаллическим полем. Отношение величин расщеплений состояний $\psi^{(1)}$ и $\psi^{(2)}$ равно 1.2 и хорошо согласуется с расчетным, если предположить, что основным источником тетрагонального поля на ионе Cr^{2+} является сдвиг мостикового иона фтора из положения равновесия по направлению к Cr^{3+} . Оцененные значения энергий переходов (см. таблицу) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Расчет выполнен при следующем наборе параметров: для Cr^{3+} $Dq = 1480$ см⁻¹, $B = 785$ см⁻¹, $C = 3280$ см⁻¹ (определены по спектрам одиночных ионов Cr^{3+}), для Cr^{2+} $Dq = 1190$ см⁻¹ (по линии поглощения, соответствующей переходу ${}^5 E - {}^5 T_2$), $B = 800$ см⁻¹, $C = 3200$ см⁻¹ в соответствии с литературными данными [15], параметр тетрагонального поля C_2^{etr} был равен 970 см⁻¹.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в настоящей работе методом пьезодихроизма показано, что линии поглощения кристалла $KZnF_3:Cr^{3+}, Cr^{2+}$ в областях 500 нм, 580 нм и 600 нм соответствуют парным центрам ионов $Cr^{2+}-Cr^{3+}$, расположенных вдоль тетрагональной оси кристалла. Предложена микроскопическая модель парного центра. Минимумы адиабатического потенциала пары соответствуют сжатию фторового окружения иона Cr^{3+} и согласованному ян-теллеровскому растяжению фторового октаэдра около Cr^{2+} . Сильное вибронное взаимодействие ионов хрома с кристаллической решеткой существенно редуцирует параметр двойного обмена. Определенный по температурной зависимости интегральной интенсивности линий поглощения фактор поляронной редукции оказался примерно равным 0.11. Рассмотрены правила отбора обменно-индуцированных электродипольных переходов в условиях двойного обмена, на основе которых сделана идентификация всех наблюдаемых линий поглощения пар $Cr^{2+}-Cr^{3+}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-02-185-98а).

Литература

1. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCornack et al., *Science* **264**, 413 (1994).
2. Guo-meng Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, *Nature* **381**, 676 (1996).
3. A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Mueller, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).
4. H. Röder, J. Zhang, and A. R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 175 (1996).
5. М. В. Еремин, С. И. Никитин, Н. И. Силкин и др. Письма в ЖЭТФ **61**, 599 (1995).
6. M. Binois, A. Leble, and J. C. Fayet, *J. de Phys. Coll. C9* **34**, 285 (1973).
7. Р. Ю. Абдулсабиров, Л. Д. Ливанова, В. Г. Степанов, ФТТ **7**, 2135 (1974).
8. А. А. Каплянский, *Опт. и спектр.* **16**, 602 (1964).
9. В. С. Запасский, А. Л. Натадзе, *Опт. и спектр.* **32**, 1015 (1972).
10. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Т. 2, Мир, Москва (1973).
11. M. V. Eremin and Yu. V. Rakitin, *J. Phys. C* **14**, 247 (1981).
12. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
13. Д. Т. Смирнов, Ю. Ф. Свиридов, *Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, Наука, Москва (1977).
14. T. Fujiwara and Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Jap.* **37**, 1512 (1974).
15. N. W. Alcock, C. F. Putnik, and S. L. Holt, *Inorg. Chem.* **15**, 3175 (1976).