

УДК 548.31; 548.571; 548.4

## ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ИСКАЖЕНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ МЕТАЛЛА ПРИМЕСЯМИ

*С. В. Бузукин, И. А. Гарифуллин, Г. Г. Халиуллин*

Методом ЭПР исследованы сплавы меди с металлами, имеющими ограниченную растворимость. Показано, что в сплавах с простыми металлами уширение линии ЭПР ионов  $\text{Er}^{3+}$ , введенных в качестве спинового зонда, в значительной степени обусловлено внутренними искажениями кристаллической решетки меди. Установлено, что величины этих искажений заметно меньше ожидаемых из простой оценки в упругой модели по разнице атомных объемов чистых компонентов сплава. Показано также, что доминирующим механизмом уширения линии ЭПР при легировании меди переходными металлами оказывается рассеяние электронов проводимости на примесных  $d$ -уровнях, расположенных вблизи Ферми-поверхности.

Долгое время считалось, что внутрикристаллические поля в металлах в значительной степени экранируются электронами проводимости [1]. Однако эксперименты по ЭПР локализованных моментов примесей показали (см., например, обзор [2]), что величины штарковских расщеплений в металлах ненамного меньше известных значений для диэлектриков. Впоследствии исследования ЭПР ионов  $\text{Er}^{3+}$ , введенных в небольшом количестве в медь и серебро [3], позволили также обнаружить анизотропию  $g$ -фактора, возникающую при одноосной упругой деформации кристаллов в результате спин-решеточного взаимодействия. Полученные при анализе экспериментальных данных значения констант этого взаимодействия оказались сравнимыми с измеренными для диэлектрических кристаллов. Это обстоятельство позволяет ожидать, что деформации, обусловленные точечными дефектами в металлах, также должны проявляться в спектре ЭПР, как это имеет место в диэлектриках [1]. Таким образом, появляется возможность определить величину внутренних искажений решетки металла при его легировании и оценить упругую энергию, вносимую примесью. Подобная информация представляет интерес, в частности, при выяснении причин ограниченной растворимости одного металла в другом на микроскопическом уровне. В современном феноменологическом описании растворимость определяется различием электроотрицательностей компонентов сплава и размерным фактором [4]. Обычно при оценках упругого вклада в энтальпию растворения используют значения атомных объемов чистых компонентов или близкие им величины, найденные из рентгеновских измерений в сплавах с большим содержанием примеси (см., например, [5]). В случае, когда атомные объемы примеси и матрицы сильно различаются, найденные таким образом значения упругой энергии оказываются достаточно большими, чтобы существенно ограничить область взаимной растворимости. Однако в реальных системах возникновения столь сильных внутренних напряжений, по-видимому, не происходит. При достаточно большом содержании примесей этому препятствует взаимодействие между ними, приводящее к установлению новых параметров решетки. Когда содержание примеси мало, снятие внутренних напряжений может происходить, к примеру, за счет взаимодействия примеси с вакансиями. Образование пар примесь—вакансия позволяет существенно локализовать деформацию в окрестности пары.

В настоящей работе проведены исследования ЭПР сплавов на основе меди, содержащей в роли спинового зонда небольшую ( $\leq 0.04$  ат.%) добавку эрбия. Выбор меди в качестве металла-матрицы обусловлен тем, что в системе CuEr определение параметров спектра ЭПР возможно с достаточной точностью благодаря малым значениям ширины линии [6]. В качестве примесей вводились простые металлы: Zn, Ca, Al, In и Sn, а также *d*-металлы: Ag, Au, Ti и Pd. Установлено, что реальные внутренние искажения в сплавах с простыми металлами много меньше величин, ожидаемых из простой оценки в упругой модели по разнице атомных объемов чистых компонентов.

## 1. Экспериментальные результаты

Образцы для исследований были приготовлены сплавлением компонентов в дуговой печи в атмосфере чистого аргона. На первом этапе их приготовления был получен однородный слиток меди (чистота 99.999 вес.%), легированный небольшой ( $\leq 0.04$  ат.%) добавкой эрбия (чистота 99.9 вес.%). Части этого слитка были затем использованы в качестве основы для всех сплавов. Чистота компонентов, вводимых в качестве примесей, была не хуже 99.99 вес.%. Условия приготовления образцов в дуговой печи, при которых происходит их быстрое охлаждение, позволяют надеяться, что все количество вводимой примеси оказалось в растворе.

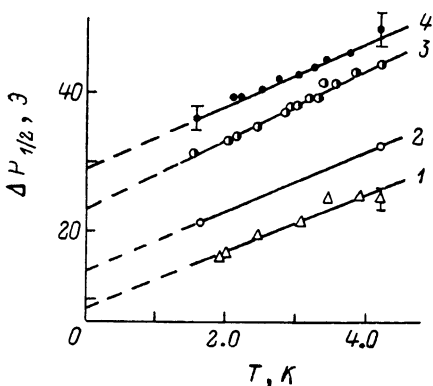


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР ионов  $Er^{3+}$  в сплаве Cu—Al.

Al, ат. %: 1 — 0, 2 — 0.47, 3 — 1.25, 4 — 1.94.

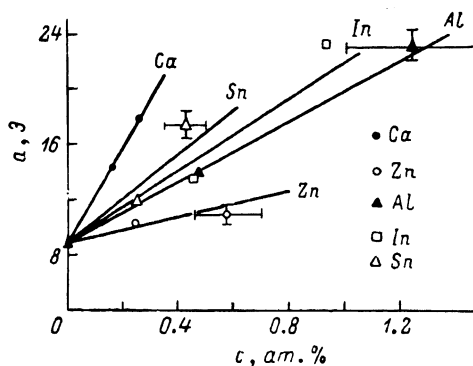


Рис. 2. Зависимость остаточной ширины линии ЭПР от концентрации примесей.

Спектр ЭПР иона  $Er^{3+}$  в меди представлял собой одиночную асимметричную линию, типичную для массивных металлов, представляющую собой смесь кривых дисперсии и поглощения  $\chi' + \chi''$  лоренцевой формы, с  $g \approx 6.8$ . Наблюдаемое значение *g*-фактора указывает на то, что основным состоянием иона  $Er^{3+}$  в данной матрице является дублет  $\Gamma_7$  [3]. Температурная зависимость ширины линии ЭПР (рис. 1) описывается законом  $\Delta \dot{H}_{1/2} = a + bT$ , как это обычно бывает в металлах [2]. Пропорциональная температуре часть ширины линии определяется корринговской релаксацией локализованных моментов. Анализ показывает, что остаточная ширина линии *a* в сплавах CuEr без дополнительных легирующих добавок целиком определяется диполь-дипольным взаимодействием.

При добавлении примесей положение, форма и температурно-зависящая часть ширины линии практически не изменялись, а остаточная ширина увеличивалась. На рис. 1 для примера показаны результаты для сплавов с алюминием. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости остаточной ширины линии ЭПР, полученной линейной экстраполяцией температурной зависимости в область низких температур. Из этого рисунка видно, что остаточная ширина линии растет с концентрацией

Экспериментальные значения концентрационного наклона остаточной ширины линии ЭПР  $da/dc$ , а также разности валентностей  $\Delta Z$  и атомных объемов  $\Delta \Omega_0$  примеси и меди, предельные равновесные растворимости в меди  $c$  при  $T=800$  К [9]

	Ca	Zn	Al	In	Sn
$da/dc \cdot 10^{-3}$ , Э	$3.5 \pm 0.3$	$0.50 \pm 0.15$	$1.1 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.2$	$1.7 \pm 0.4$
$\Delta Z$	1	1	2	2	3
$\Delta \Omega_0$ , Å <sup>3</sup>	31.7	3.4	4.8	14.3	15.8
$c$ , ат. %	$\leq 0.4$	35	20	10	7.7

Продолжение

	Ag	Au	Ti	Pd
$da/dc \cdot 10^{-3}$ , Э	$5 \pm 1$	$6.3 \pm 1$	$4.5 \pm 1$	$20 \pm 4$
$\Delta Z$	5.2	5.1	5.8	2.9
$\Delta \Omega_0$ , Å <sup>3</sup>	8	100	4	100
$c$ , ат. %				

легирующих добавок, причем среди простых металлов минимальное уширение вносят примеси Zn, а максимальное — Ca. В таблице приведены полученные нами данные по концентрационному наклону остаточной ширины линии  $da/dc$  для всех изученных нами сплавов (здесь и далее концентрация примесей измеряется в долях). Заметим, что для примесей  $d$ -металлов величины  $da/dc$  значительно больше, чем для простых.

## 2. Теоретическое описание

Внедрение примесей нарушает кубическую симметрию окружения иона  $Eg^{3+}$ . При этом дополнительный потенциал, созданный в его окрестности примесью, расположенной в узле решетки  $R_i$ , удобно разложить в ряд по кубическим гармоникам

$$V_i(r) = \sum_{n\Gamma\alpha} V_{\Gamma}^{(n)}(R_i) C_{\Gamma\alpha}^{(n)*}(R_i) C_{\Gamma\alpha}^{(n)}(r), \quad (1)$$

здесь  $\Gamma$  нумерует неприводимые представления кубической группы,  $\alpha$  — строки внутри представления. Взаимодействие (1) перемешивает основное состояние  $\Gamma_7$  с возбужденными квартетами  $\Gamma_8$ , ближайший из которых отстоит по энергии на  $\Delta = 24$  К [3]. Ограничившись в (1) только квадрупольными членами ( $n=2$ ), для сдвига  $g$ -фактора найдем

$$\Delta g_i = \sum_{\Gamma\alpha} \Delta g_{\Gamma}(R_i) C_{\Gamma\alpha}^{*}(R_i) C_{\Gamma\alpha}(H),$$

$$\Delta g_{3g}(R_i) = -2\alpha_j g_j \langle \Gamma_7 | 3J_z^2 - J(J+1) | \Gamma_8 \rangle \langle \Gamma_8 | J_x | \Gamma_7 \rangle V_{3g}(R_i) / \Delta,$$

$$\Delta g_{5g}(R_i) = -\alpha_j g_j \langle \Gamma_7 | J_z^2 - J^2 | \Gamma_8 \rangle \langle \Gamma_8 | J_x | \Gamma_7 \rangle V_{5g}(R_i) / \Delta, \quad (2)$$

где  $H$  — приложенное постоянное магнитное поле;  $J$  — полный угловой момент иона  $Eg^{3+}$ ,  $\alpha_j$  — фактор Стивенса.

Возмущение, вносимое примесью в решетку, «достигает» иона  $Eg^{3+}$  за счет различных механизмов. Во-первых, примесь создает вокруг себя волну деформации. Ее зависимость от расстояния  $R$  в непосредственной близости от примеси неизвестна, но на больших расстояниях спадание деформации  $\varepsilon$  происходит по закону упругого континуума  $R^{-3}$ . Учитывая локальный характер спин-решеточного взаимодействия [7] иона  $Eg^{3+}$ , для деформационного вклада в (1) найдем

$$V_{3g}(R) = -3V_{3g}^{(2)}\varepsilon(R)/\alpha_j, \quad V_{5g}(R) = -2V_{5g}^{(2)}\varepsilon(R)/\alpha_j, \quad (3)$$

где  $V_{\Gamma}^{(2)}$  — параметры спин-решеточного взаимодействия.

В то же время рассеяние электронов проводимости на примесях сопровождается возникновением осцилляций Фриделя. Их вклад в потенциал (1) составляет

$$V_{\Gamma}(R) = \left( -\frac{4}{3} \langle r^2 \rangle k_F^2 + \frac{8}{21} \langle r^4 \rangle k_F^4 - \frac{8}{189} \langle r^6 \rangle k_F^6 + \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{(-1)^{n/2}}{n!} \frac{5n}{(n+1)(n+3)} \langle r^n \rangle (2k_F)^n + \dots \right) \Delta v(R), \\ \Delta v(R) = \frac{\Omega_0}{4\pi^2 a_0 k_F} \frac{\Delta v^0(q)}{\varepsilon^2(q)} \Big|_{q=2k_F} \frac{\cos(2k_F R)}{R^3}, \quad (4)$$

где  $\langle r^n \rangle$  — момент  $4f$ -орбитали иона  $\text{Er}^{3+}$ ;  $k_F$  — фермиевский импульс;  $\Delta v$  — рассеивающий потенциал;  $\varepsilon(q)$  — диэлектрическая проницаемость электронного газа. Это рассеяние в сплавах с простыми металлами обусловлено различиями валентностей и размеров ионов примеси и матрицы. Рассеяние на примесных  $d$ -ионах сопровождается, кроме того, образованием виртуальных связанных  $d$ -состояний.

Неэквивалентность положений парамагнитных ионов по отношению к расположению примесей вызывает разброс  $g$ -факторов. Все указанные механизмы уширения устанавливают зависимость  $\Delta g_i \sim R_i^{-3}$ , что приводит к лоренцевой форме линии. Выполнив необходимые усреднения, учитывая хаотичность расположения примесей и поликристалличность образцов, найдем

$$\frac{da}{dc} = \frac{H_0}{g} \left\langle \sum_i (1 - \cos(\Delta g_i)) \right\rangle_{\text{H}} = \\ = 4 \frac{H_0}{g} [\Delta g_{\text{деф}}^2(d) + \Delta g_{\text{эл}}^2(d)]^{1/2}, \\ \Delta g^2 = \frac{2}{5} \Delta g_{3g}^2 + \frac{3}{5} \Delta g_{2g}^2, \quad (5)$$

где  $H_0$  — резонансное поле;  $d$  — расстояние между ближайшими соседями;  $\Delta g_{\text{деф}}$ ,  $\Delta g_{\text{эл}}$  — деформационный и электронный вклады в остаточную ширину, причем в последнем  $\cos(2k_F R)$  следует заменить его средним значением  $1/\sqrt{2}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты по зависимости остаточной ширины линии  $a$  от концентрации примесей простых металлов (рис. 2) могут быть удовлетворительно описаны линейной зависимостью. Такая же картина наблюдалась и для примесей  $d$ -металлов. Это, по-видимому, позволяет считать, что вводимые примеси достаточно равномерно распределяются в образце.

Обратимся прежде всего к примесям простых металлов (Ca, Zn, Al, In, Sn), эффект от которых в несколько раз меньше, чем от внедрения ионов переходных (Ti, Pd) и благородных (Ag, Au) металлов. Естественно предположить, что основную роль в уширении линии ЭПР для этой группы примесей играют разность валентностей  $\Delta Z$  примесного и матричного ионов и размерный фактор. Заметим, что в ЯМР измерениях на дефектных образцах сдвиг Найта и ширина линии увеличивались с ростом  $\Delta Z$  [8], а вклад деформации считался незначительным. Однако в нашем случае корреляция уширения линии ЭПР с разностью атомных объемов чистых компонентов сплава  $\Delta \Omega_0$  прослеживается четко (см. таблицу). Так, Ca, наиболее сильно отличающийся по объему, вносит максимальное уширение, а Zn, самый близкий к меди, — минимальное. Из сравнения этих примесей, имеющих одинаковую валентность, очевидно, что подавляющую часть эффекта для Ca следует отнести за счет деформации решетки. При

сплавлении с Al, In, Sn, занимающими промежуточное положение между Zn и Ca по величинам атомных объемов, вероятно, имеют место оба вклада в ширину линии. Оценим их в нашем случае.

а) Для деформационного уширения линии найдем из выражения (5), учитывая (2) и (3),

$$\frac{da}{dc} = 4 \frac{H_0}{g} [1.13 (V_{3g}^{(2)})^2 + 1.94 (V_{5g}^{(2)})^2]^{1/2} \epsilon (d) / \alpha_j \Delta. \quad (6)$$

После подстановки измеренных для иона  $\text{Er}^{3+}$  в меди значений  $V_{3g}^{(2)} = -7.1 \text{ К}$ ,  $V_{5g}^{(2)} = 46 \text{ К}$  [3] величина этого вклада составит  $da/dc = 6.1 \times 10^5 |\epsilon (d)| \text{ Э}$ . Нетрудно показать, что в приближении упругого континуума  $\epsilon (d) \approx 0.1 \Delta \Omega / \Omega_0$  (где  $\Omega_0$  — атомный объем матрицы,  $\Delta \Omega$  — разность атомных объемов компонентов сплава). Использование в качестве  $\Delta \Omega$  табличных значений  $\Delta \Omega_0$  ( $\Omega_0^{\text{Cu}} = 11.81 \text{ \AA}^3$ ) приводит к значениям  $da/dc$ , значительно превышающим экспериментальные.

б) Что касается электронного вклада в ширину линии, то он пропорционален матричному элементу рассеяния назад  $\Delta v (2k_F)$ . Простая оценка

этого рассеяния с помощью кулоновского потенциала  $\Delta v^0 (r) = \Delta Z / r$  дает значение  $\Delta v^0 (2k_F) = -4e^2 \Delta Z / (2k_F)^2 \Omega_0 \approx -2.1 \Delta Z \text{ эВ}$ , найденное при  $k_F^{\text{Cu}} = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$ . Используя в (4)  $\langle r^2 \rangle = 0.186 \text{ \AA}^2$ ,  $\langle r^4 \rangle = 0.088 \text{ \AA}^4$ ,  $\langle r^6 \rangle =$

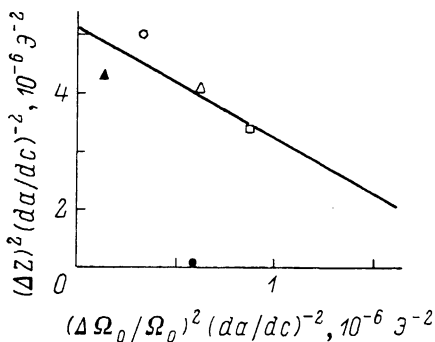


Рис. 3. Иллюстрация к разделению электронного и деформационного вкладов в остаточную ширину линии ЭПР в соответствии с уравнением (7).

Обозначения примесей те же, что и на рис. 2.

$= 0.087 \text{ \AA}^6$  [1], найдем  $da/dc \approx 1.5 \cdot 10^3 |\Delta Z| \text{ Э}$ , что несколько превышает экспериментальные значения. Однако сильный кулоновский потенциал в области ионного остова частично компенсирован потенциалом ортогонализации, что уменьшает величину рассеяния.

Учесть эту компенсацию с достаточной точностью невозможно, как и вычислить величину деформации  $\epsilon (d)$ , поэтому определим оба вклада в ширину линии ЭПР из наших экспериментальных данных. Положим

$$da/dc = [(\alpha \Delta Z)^2 + (\beta \Delta \Omega_0 / \Omega_0)^2]^{1/2} \quad (7)$$

и найдем неизвестные константы  $\alpha$  и  $\beta$  графически (рис. 3). Точки для Zn, Al, In, Sn хорошо ложатся на прямую, соответствующую  $\alpha = 0.49 \cdot 10^3 \text{ Э}$ ,  $\beta = 0.68 \cdot 10^3 \text{ Э}$ . Отклонение Ca может быть связано с сильным искажением решетки меди ( $\Omega_0^{\text{Ca}} \gg \Omega_0^{\text{Cu}}$ ). Отделив таким образом электронный вклад, найдем, что уширение линии  $da/dc$  за счет искажения решетки примесями Ca, Zn, Al, In и Sn составляет 3.47, 0.1, 0.5, 0.85 и  $0.85 \cdot 10^3 \text{ Э}$  соответственно. Таким образом, внутренние искажения металла точечными дефектами существенным образом проявляются в спектре ЭПР. Однако величины реальных искажений оказались в десятки раз меньше найденных выше в простой оценке исходя из табличных значений атомных объемов.

На то, что упругая энергия, вносимая примесями в кристаллическую решетку матрицы, в действительности меньше величин, оцененных из разности атомных объемов, указывает также анализ растворимостей исследованных примесей в меди. Равновесная растворимость примеси в металле может быть записана как  $c (T) = [\exp (\Delta H / T) + 1]^{-1}$ , где  $\Delta H$  — изменение энтальпии при переходе одного атома примеси в раствор. Поскольку можно ожидать, что при температурах вблизи комнатных диффузия примесей в меди сильно заторможена, в качестве термодинамически равно-

весных значений растворимостей необходимо использовать величины, полученные при достаточно высоких температурах. Мы будем ориентироваться на значения растворимостей при  $T=800$  К [9]. Эти данные представлены в четвертой строке таблицы. Если энтальпия растворения носит чисто упругий характер, то  $\Delta H \sim \epsilon^2(d)$ . Оценка  $\Delta H$  с использованием значений  $\Delta\Omega_0$  приводит, например, к  $\Delta H \approx 10^4$  К для Al и  $\approx 10^5$  К для In. Эти значения соответствуют исчезающе малой равновесной растворимости Al и In в меди, что противоречит экспериментальным данным (см. таблицу). Расчет энтальпии растворения на основе величин  $\epsilon(d)$ , определенных из остаточной ширины линии ЭПР, привел бы нас к  $\Delta H \approx 4$  К для Al и  $\approx 13$  К для In.

Таким образом, при расчете термодинамических параметров растворов на микроскопическом уровне не следует преувеличивать роль упругой энергии. По-видимому, взаимодействие примесей с дефектами, существующими в реальных системах, такими как вакансии или дислокации, играет важную роль при образовании растворов металлов.

Что же касается сильного уширения линии примесями Ag, Au, Ti, Pd, то его, очевидно, нельзя объяснить только размерным фактором или разностью валентностей (см. таблицу). По-видимому, основную роль здесь играют  $d$ -уровни, расположенные вблизи Ферми-поверхности. Матричный элемент рассеяния электронов проводимости на примеси, сопровождающегося образованием виртуального связанного состояния, есть

$$\Delta\nu(2k_F) = -\frac{5}{\pi\rho_s} \frac{\Delta_d}{\epsilon_d - \epsilon_F}, \quad (8)$$

где  $\rho_s$  — плотность  $s$ -состояний на уровне Ферми;  $\Delta_d$ ,  $\epsilon_d$  — ширина и энергия  $d$ -состояния. Полагая  $\rho_s = 0.15$  эВ<sup>-1</sup>·ат<sup>-1</sup>·спин<sup>-1</sup> и  $\Delta_d/(\epsilon_d - \epsilon_F) = 0.5$ , найдем  $\Delta\nu(2k_F) \approx 5$  эВ, что в несколько раз превышает эффективность рассеяния на примеси простого металла. На фоне столь большого вклада  $d$ -состояний нельзя сказать что-либо определенное о величинах деформаций. Наибольшим вклад  $s-d$  гибридизации оказывается в сплаве с Pd, где  $d$ -состояния, следовательно, очень близко подходят к уровню Ферми.

В заключение авторы выражают свою благодарность Н. Н. Гарифьянову за помощь в проведении измерений ЭПР и Е. Ф. Куковицкому за помощь в приготовлении образцов и обсуждение полученных результатов.

#### Список литературы

- [1] Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972. 672 с.
- [2] Taylor R. H. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 6. P. 681—791.
- [3] Garifullin I. A., Farzan T. O., Khaliullin G. G., Kukovitsky E. F. // J. Phys. F: Met. Phys. 1985. V. 15. N 4. P. 979—990.
- [4] Miedema A. R. // J. Less-Comm. Met. 1973. V. 32. N 1. P. 117—132.
- [5] Массальский Т. Б. // Физическое металловедение: Пер. с англ. М., 1967. В. 1. С. 144—219.
- [6] Альтшулер Т. С., Зарипов М. М., Куковицкий Е. Ф., Хаймович Е. П., Харахьян Э. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20. № 6. С. 416—419.
- [7] Бузукин С. В., Халиуллин Г. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2642—2648.
- [8] Rowland T. J. // Phys. Rev. 1962. V. 125. N 2. P. 459—467.
- [9] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Пер. с англ. М., 1962. Т. 1. 608 с.; Т. 2. 1488 с.

Казанский физико-технический институт КФ АН СССР  
Казань

Поступило в Редакцию  
3 апреля 1989 г.