

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ИОНОВ МЕДИ  
В КРИСТАЛЛЕ  $BaF_2$ 

М. М. Зарипов, В. А. Уланов

Исследование двухвалентной меди в кристаллах структурного типа флюорита  $CdF_2$  и  $CaF_2$  [1] показало, что ион  $Cu^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^9$ ) занимает позицию катиона решетки и находится в электрическом поле лигандов симметрии  $D_{2h}$ . Предполагаемая причина искажения кубической конфигурации координационного многогранника замещенного катиона — эффект Яна—Теллера. В отличие от этого в изоструктурном флюориту кристалле  $SrCl_2$  [2] примесный ион  $Cu^{2+}$  смещается из позиции замещенного  $Sr^{2+}$  в нецентральное положение вдоль одной из кристаллографических осей  $\langle 001 \rangle$  на расстояние  $\sim 1.35 \text{ \AA}$ . Такое большое смещение вызывает у авторов [2] сомнения относительно его ян-теллеровской природы. Одной из возможных причин нецентральности, считают они, яв-

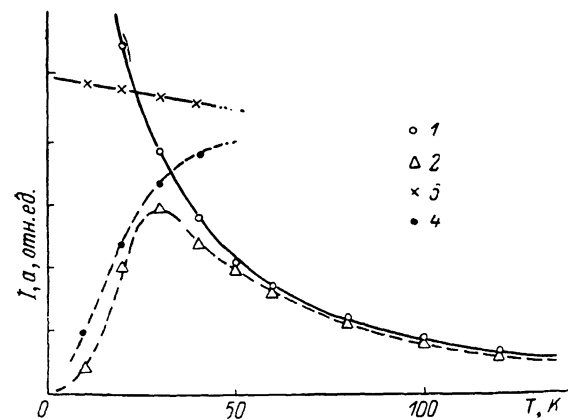


Рис. 1. Температурная зависимость амплитуды первой производной  $a$  (1, 2) и интегральной интенсивности  $I$  (3, 4) сигналов ЭПР-поглощения от центров А (1, 3) и Б (2, 4).

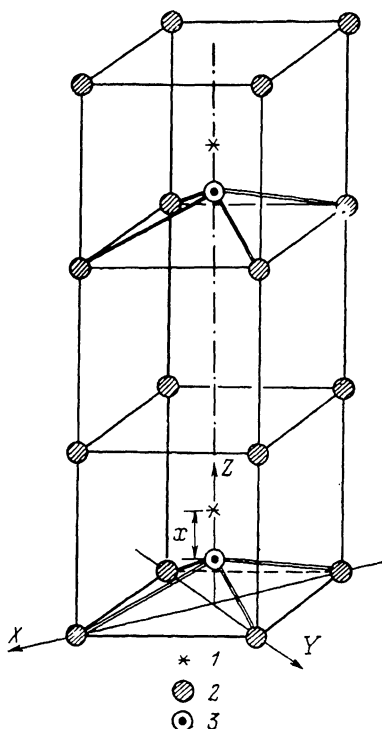


Рис. 2. Модель центра типа Б.  
1 — позиция замещенного  $Ba^{2+}$ ,  
2 — ион  $F^-$ , 3 — ион  $Cu^{2+}$ .

ляется малый ионный радиус  $Cu^{2+}$  по сравнению с радиусом  $Sr^{2+}$ . В связи с этим представляют интерес свойства примесного иона  $Cu^{2+}$  в кристалле  $BaF_2$ , где радиус замещаемого  $Ba^{2+}$  также значительно превышает радиус иона меди.

Кристаллы для исследований выращены методом Бриджмена в атмосфере, состоящей из смеси гелия и фтора. В качестве примеси в шихту добавлялась химически чистая металлическая медь (в виде порошка). В выращенных кристаллах при температуре 77 К методом ЭПР обнаружены два типа парамагнитных центров (ПЦ) тетрагональной симметрии, концентрации которых в кристалле сравнимы друг с другом. Интегральная интенсивность спектров ЭПР центров первого типа (тип А) с понижением температуры практически не изменяется (при достаточно низкой мощности колебаний СВЧ в резонаторе спектрометра), в то время как для центров второго типа (тип Б) быстро убывает (рис. 1).

Спектры ЭПР типа А характерны для ПЦ со спином  $S=1/2$  и описываются тензорами электронного зеемановского (ЭЗВ), сверхтонкого (СТВ), квадрупольного (КВ) взаимодействий тетрагональной симметрии и тензором суперсверхтонкого взаимодействия (ССТВ) орторомбической симметрии. В этих спектрах наблюдаются линии сверхтонкой структуры (СТС), соответствующие двум изотопам  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  с относительными интенсивностями, согласно их природной распространенности. Угловые зависимости наблюдаемых расщеплений в спектрах ЭПР центров А описываются спиновым гамильтонианом (СГ)

$$\mathcal{H} = \beta H g S + S a I^{\text{Cu}} + I^{\text{Cu}} Q I^{\text{Cu}} - g_N^{\text{Cu}} \beta H I^{\text{Cu}} + \sum_{i=1}^4 (S A_i I_i^{\text{F}} - g_N^{\text{F}} \beta H I_i^{\text{F}}), \quad (1)$$

где  $S=1/2$ ,  $I^{\text{Cu}}=3/2$ ,  $I^{\text{F}}=1/2$ ;  $g$ ,  $a$ ,  $Q$ ,  $A_i$  — соответственно тензоры ЭЗВ, СТВ, КВ, ССТВ (с  $i$ -м лигандом). В системе координат ( $X \parallel [110]$ ,  $Y \parallel [1\bar{1}0]$ ,  $Z \parallel [001]$ ) тензоры  $g$ ,  $a$ ,  $Q$  диагональны. Тензор  $A_i$  ( $i$ -й лиганд находится в плоскости  $YOZ$ ) диагонализуется в локальной системе координат, у которой оси  $y'$  и  $z'$  составляют с осями  $Y$  и  $Z$  соответственно одинаковые углы  $\gamma$ ; ось  $x'$  параллельна оси  $X$ . Анализ полученных результатов (см. таблицу) приводит к модели ПЦ (А), в которой ион  $\text{Cu}^{2+}$ , замещая катион  $\text{Ba}^{2+}$ , смещается вдоль одной из кристаллографических осей  $\langle 001 \rangle$ . Опираясь на результаты расчетов по нецентральному  $\text{Ag}^{2+}$  в  $\text{SrCl}_2$  [3], по известному углу  $\gamma$  можно оценить величину смещения  $x$  примесного иона из центрального положения,  $x \approx 1.0 \div 1.2 \text{ \AA}$ . Несоответствие между наблюдаемой симметрией ССТВ и симметрией позиций каждого из четырех эквивалентных лигандов (по предполагаемой модели эта симметрия —  $C_2$ ) объясняется тем, что точность измерения параметров спектров ЭПР в данном случае не позволяет выявить тонкие эффекты низкой симметрии.

Абсолютные величины параметров спиновых гамильтонианов (1) и (2) ионов меди в кристалле  $\text{BaF}_2$  ( $T=125 \text{ K}$ ,  $f=9.3 \text{ ГГц}$ )

Тип центра	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	МГц							$\gamma$ , град
			$a_{\parallel}$	$a_{\perp}$	$A_{x'}$	$A_{y'}$	$A_{z'}$	$Q$	$D$	
А	$2.511 \pm 0.001$	$2.092 \pm 0.001$	$295 \pm 5$	$\sim 20$	$85 \pm 5$	$92 \pm 5$	$380 \pm 4$	$\sim 5$	$+$	$12 \pm 2$
Б	$2.490 \pm 0.002$	$2.086 \pm 0.002$	$145 \pm 15$	*	$42 \pm 8$	$45 \pm 10$	$190 \pm 8$	*	$1095 \pm 25$	$\sim 12$

\* Параметр не определен.

Спектры типа Б характерны для ПЦ со спином  $S=1$  и описываются СГ

$$\mathcal{H} = \beta H g S + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \sum_{k=1}^2 S a_k I_k^{\text{Cu}} + \sum_{j=1}^8 S A_j I_j^{\text{F}}, \quad (2)$$

где  $S=1$ ,  $I^{\text{Cu}}=3/2$ ,  $I^{\text{F}}=1/2$ ;  $g$ ,  $a_k$ ,  $A_j$  — соответственно тензоры ЭЗВ, СТВ и ССТВ. Ядерные зеемановские взаимодействия в спектрах ЭПР не проявляются, по этой причине соответствующие им члены в СГ (2) отсутствуют. В системе координат ( $X \parallel [110]$ ,  $Y \parallel [1\bar{1}0]$ ,  $Z \parallel [001]$ ) тензоры  $g$  и  $a$  диагональны. Тензор  $A_i$  ( $j$ -й лиганд расположен в плоскости  $YOZ$ ) диагонализуется в локальной системе координат, у которой оси  $y'$  и  $z'$  составляют с осями  $Y$  и  $Z$  соответственно углы  $\gamma$ ;  $x' \parallel X$ . Как видно из таблицы, компоненты тензоров  $a^{(\text{B})}$  и  $A^{(\text{B})}$  приблизительно равны половине соответствующих компонент тензоров  $a^{(\text{A})}$  и  $A^{(\text{A})}$  и, поскольку в спектрах ЭПР центров Б также обнаруживаются линии, соответствующие обоим изотопам меди, есть основания приписать наблюдае-

мые спектры кластеризованным в пары центрами меди первого типа. Из температурной зависимости относительных интенсивностей линий спектров ЭПР следует, что константа изотропного обменного взаимодействия  $J \approx 7.5 \text{ см}^{-1}$ . Высокая концентрация центров Б, сравнимая с концентрацией центров А, может быть объяснена взаимодействием электрических дипольных моментов локально раскомпенсированных пространственных зарядов, входящих в пару центров А. Минимум энергии этого взаимодействия соответствует такой взаимной ориентации центров А, при которой оба примесных иона, составляющих пару, оказываются смещенными из позиций замещенных ими катионов решетки в одну и ту же сторону вдоль оси связи пары. Оценка расстояния между ионами меди (в предположении о магнитной диполь-дипольной природе константы анизотропного обменного взаимодействия  $D$ ) дает величину  $\sim 5 \text{ \AA}$ , что несколько меньше постоянной решетки кристалла ( $6.20 \text{ \AA}$ ). Однако если в анизотропном обмене учесть и другие (кроме магнитного диполь-дипольного) вклады, то расчет межионного расстояния может дать величину, совпадающую с постоянной решетки. Анализ перечисленных фактов приводит к модели ПЦ (Б) (рис. 2).

### Список литературы

- [1] Заринов М. М., Уланов В. А. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1547—1549.  
 [2] Bill H. // Phys. Lett. A. 1973. V. 44. N 2. P. 101—103.  
 [3] Bill H., Millert C., Lacroix R. // Proc. 17th Cong. AMPERE. North Holland Publ. Co., 1973. P. 323—325.

Казанский физико-технический  
 институт КФ АН СССР  
 Казань

Поступило в Редакцию  
 24 октября 1988 г.

УДК 538.935

Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989  
 Solid State Physics, vol. 31, N 10, 1989

## СОЛИТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ ОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМ

Б. А. Маломед

Нелинейная проводимость одномерных металлов объясняется действием соизмеримости и заряженных примесей на волну зарядовой плотности (ВЗП). Эволюция фазовой расстройки соизмеримой ВЗП описывается уравнением [1]

$$\Phi_{tt} + \alpha \Phi_t - \Phi_{xx} + \sin \Phi + f = \varepsilon_0 \sum_n \delta(x - x_n) \cos(\Phi/M + 2k_F x_n), \quad (1)$$

где  $M$  — индекс соизмеримости,  $M\Phi$  — фазовая расстройка,  $\alpha$  — диссипативная константа,  $f$  — электрическое поле,  $\varepsilon_0$  — константа связи ВЗП с примесями,  $x_n$  — координаты примесей. В реальной системе среднее расстояние  $l$  между примесями мало по сравнению с размером солитона [1]. Поэтому естественно заменить уравнение (1) на

$$\Phi_{tt} + \alpha \Phi_t - \Phi_{xx} + \sin \Phi + f = \zeta_1(x) \sin(\Phi/M) + \zeta_2(x) \cos(\Phi/M), \quad (2)$$

где  $\zeta_{1,2}(x)$  — гауссовы случайные функции, определенные корреляторами

$$\begin{aligned} \langle \zeta_{1,2}(x) \rangle &= \langle \zeta_1(x) \zeta_2(x') \rangle = 0, \quad \langle \zeta_1(x) \zeta_1(x') \rangle = \langle \zeta_2(x) \zeta_2(x') \rangle = \\ &= \varepsilon^2 \delta(x - x'), \quad \varepsilon^2 \equiv \varepsilon_0^2 / 2l. \end{aligned} \quad (3)$$