

## КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ ДАЛЬНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ЦЕНТРОВ ЧЕРЕЗ ПОЛЕ ФОНОНОВ В $K_2ZnF_4 : Cu^{2+}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*М.В.Еремин, Т.А.Иванова, Ю.В.Яблоков, Р.М.Гумеров*

Обнаружено явление корреляции искажений ян-теллеровских центров  $Cu^{2+}$  в кристалле  $K_2ZnF_4$  на расстояниях, превышающих радиус косвенных обменных взаимодействий.

Исследуя электронный парамагнитный резонанс примесных центров  $Cu^{2+}$  в  $K_2ZnF_4$  при низких температурах, мы обнаружили интересный эффект.

В кристалле  $K_2Zn_{0,8}Cu_{0,2}F_4$  (по синтезу) в спектре, отвечающем одиночным центрам  $Cu^{2+}$ , при понижении температуры возникают дополнительные линии. При  $T \gtrsim 60$  К наблюдается сигнал от одиночных центров одного типа, характеризующийся в кристаллографической системе координат (ось  $z \parallel [001]$ ) главными значениями  $g$ -тензора  $g_x^I = g_y^I = 2,372$ ;  $g_z^I = 2,04$ . При понижении температуры, наряду с описанным, возникают и постепенно увеличиваются по интенсивности еще два сигнала. Они обязаны одиночным центрам ромбической симметрии с параметрами:  $g_x^{II} = 2,46$ ;  $g_y^{II} = 2,23$ ;  $g_z^{II} = 2,10$ ;  $g_x^{III} = 2,23$ ;  $g_y^{III} = 2,46$ ;  $g_z^{III} = 2,10$ . Картина перестройки спектра по мере изменения температуры представлена на рис.1. Видно, что при  $T = 4,2$  К в спектре наблюдаются преимущественно сигналы от ромбических

центров II и III. При уменьшении концентрации ионов дополнительные линии в спектре ЭПР пропадают вместе с исчезновением линий от обменно-связанных пар <sup>1)</sup>.

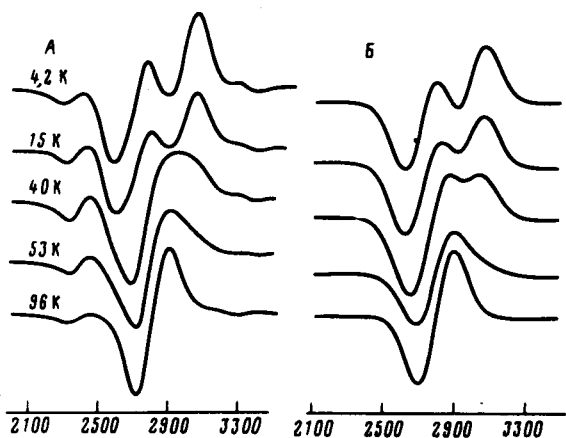


Рис. 1

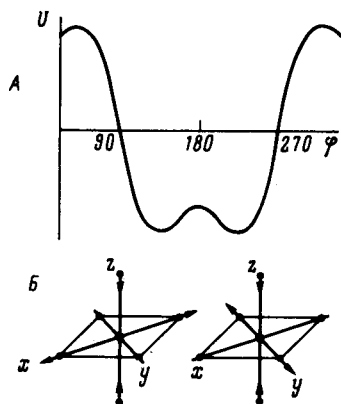


Рис. 2

Рис.1. Температурная зависимость спектра ЭПР одиночных центров в кристалле  $K_2Zn_{0,8}Cu_{0,2}F_4$ ;  $\nu = 9,3$  Гц;  $H \parallel [100]$ : а – фрагмент экспериментального спектра; б – теоретический спектр, полученный наложением трех линий ЭПР гауссовой формы шириной 200 Э с  $g^{II} = 2,46$ ;  $g^I = 2,372$ ;  $g^{III} = 2,23$  при изменении их вклада в суммарную кривую. Относительный вклад линий в суммарную кривую учитывался введением весовых коэффициентов. Их соотношение  $n^{II} : n^I : n^{III}$  принималось равным 41 : 18 : 41; 35 : 30 : 35; 27 : 46 : 27; 14 : 72 : 14; 0 : 100 : 0 для температур 4,2 К, 15 К, 40 К, 53 К, 96 К соответственно. Наложение линий, обменных обменно-связанным парам, не учитывалось.

Рис.2. Адиабатический потенциал (а) и соответствующие его минимумам искажения фторных октаэдров (б) для кристалла  $K_2ZnF_4 : Cu^{2+}$

Исследования кристаллов  $K_2ZnF_4$  при концентрациях примесных ионов  $Cu^{2+}$  до 0,5 % (по синтезу) показали, что ионы меди замещают ионы  $Zn^{2+}$  и находятся, как и ионы металла в диамагнитной матрице, в слегка сжатом вдоль направления  $[001]$  октаэдре из ионов  $F^-$ . Значения  $g$ -факторов и констант сверхтонкой структуры, обусловленной ядрами  $F^-$ , можно описать, предполагая, что из-за сильного электронно-колебательного взаимодействия комплекс  $CuF_6$  быстро мигрирует между двумя минимумами адиабатического потенциала (рис.2). Один из минимумов соответствует растяжению октаэдра вдоль оси  $x$  (направление  $[100]$ ), другой – вдоль оси  $y$  (направление  $[010]$ ).

По мере увеличения концентрации ионов  $Cu^{2+}$  происходит, по-видимому, следующее. Из-за взаимодействия ян-теллеровских центров через поле фононов туннелирование между ямами адиабатического потенциала затормаживается. Когда в отдельно взятой паре ян-теллеровских центров частота туннелирования оказывается ниже частоты наблюдения ЭПР, вместо одной линии ЭПР должны наблюдаться две (без учета сверхтонкой структуры). Ян-теллеровские центры распределены в кристалле случайным образом. Поскольку взаимодействия между ними через поле фононов зависят от расстояния <sup>1</sup>, тепловые колебания разрушают скоррелированность искажений не одновременно для всех центров. Поэтому в спектре при данной температуре наблюдаются три сигнала ЭПР.

<sup>1)</sup> При концентрациях  $Cu^{2+}$ , больших 3 %, в спектре ЭПР наблюдаются также линии обменно-связанных пар, которые здесь обсуждать не будем.

Такая модель заторможенного туннелирования из-за взаимодействия ян-теллеровских центров через поле фононов естественным образом позволяет понять соотношение  $g$ -факторов одиночных центров и наблюдающуюся независимость их от температуры.

Приведенные качественные соображения, разумеется, справедливы, если взаимодействие ян-теллеровских центров через поле фононов достаточно сильное. Известно <sup>2</sup>, что для чисто электронных состояний оно по порядку величины не превышает диполь-дипольных взаимодействий. Покажем, однако, что в случае, когда взаимодействуют туннельные состояния, оно имеет величину, сравнимую с  $kT$  в условиях описанных экспериментов ( $k$  — постоянная Больцмана).

Энергию взаимодействия туннельных состояний с полем деформаций можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{\text{эфф}}^{(i)} = (g_x^{(i)} - g_y^{(j)}) q \frac{\Delta}{8\lambda} V \tau_x^{(i)} (e_{xx} - e_{yy}), \quad (1)$$

где  $g_x^{(i)}$  и  $g_y^{(j)}$  — значения  $g$ -факторов примесного центра в минимуме адиабатического потенциала,  $q$  — фактор вибронной редукции,  $\lambda$  — параметр спин-орбитального взаимодействия  $\Delta$  — величина расщепления  $d$ -состояний иона  $\text{Cu}^{2+}$  кубическим кристаллическим полем,  $V$  — константа деформационного потенциала <sup>3</sup>,  $e_{xx}$ ,  $e_{yy}$  — компоненты тензора деформаций,  $\tau_x^{(i)}$  — матрица Паули, определенная в базисе симметричных и антисимметричных туннельных состояний <sup>4</sup>.

Используя далее теорию взаимодействия через поле фононов <sup>1</sup>, легко получаем для энергии взаимодействия  $i$ -го и  $j$ -го ян-теллеровских центров, расположенных в плоскости (110)

$$U_{ij} = [(g_x^{(i)} - g_y^{(j)}) q \frac{\Delta}{4\lambda} V]^2 \tau_x^{(i)} \tau_x^{(j)} (16 \pi \rho v^2 r_{ij}^3)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность,  $v$  — средняя скорость звука и  $r_{ij}$  — расстояние между примесными ионами. Отсюда при обычных значениях  $V \cong 20000 \text{ см}^{-1}$  <sup>3</sup>,  $\lambda/\Delta = -0,064$  находим, что для  $r_{ij} = 12 \text{ \AA}$  величина  $u_{ij} \approx 7 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, оценка показывает, что взаимодействие ян-теллеровских центров, а точнее, инверсионных состояний, через поле фононов достаточно сильно и может объяснить наблюдающуюся перестройку спектра ЭПР при понижении температуры.

Совершенно очевидно, что явление дальней корреляции искажений представляет новые нетривиальные возможности для исследования характера взаимодействия ян-теллеровских центров. Насколько нам известно, это первое достаточно четкое, но замаскированное другими взаимодействиями, спектроскопическое обнаружение взаимодействия через поле фононов.

#### Литература

1. Аминов Л.К., Кочелав Б.И. ЖЭТФ, 1962, 42, 1303.
2. Vaker J.M. Rep. Prog. Phys., 1971, 34, 110.
3. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, т.2. М., изд. Мир, 1973.
4. Берсукер И.Б., Вехтер Б.Г., Огурцов Н.Я. УФН, 1975, 116, 605.

Казанский  
физико-технический институт  
Академии наук СССР

Казанский  
государственный университет

Поступила в редакцию  
29 января 1983 г.