

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

548.312.3:537.29

## ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС НЕЦЕНТРАЛЬНЫХ ИОНОВ

*М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук*

### СОДЕРЖАНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| 1. Введение . . . . .   | 185 |
| 2. Экспериментальные доказательства существования нецентральных ионов   | 187 |
| а) Аномалии в теплопроводности (187). б) Аномалии в теплоемкости (188). в) Особенности в диэлектрических свойствах (188). г) Адиабатическое охлаждение (188). д) Рассеяние ультразвука (189). е) Особенности оптических спектров нецентральных ионов (189). ж) Параэлектрический и магнитные резонансы (190). |     |
| 3. О природе нецентральности примесных ионов . . . . .  | 190 |
| 4. Параэлектрический резонанс   | 194 |
| а) Спектр туннельных состояний (194). б) Влияние внешних электрических полей $E$ на спектры нецентральных ионов (195). в) Параэлектрический резонанс нецентральных ионов (196).   |     |
| 5. Процессы релаксации в кристаллах с нецентральными ионами . . . . .   | 198 |
| а) Гамильтониан ион-решеточного взаимодействия (198). б) Влияние аксиальных давлений на спектры нецентральных ионов (199). в) Ион-решеточная релаксация (200).  |     |
| 6. Форма линий параэлектрического резонанса . . . . .   | 201 |
| а) Высокополевые линии параэлектрического резонанса (203). б) Низкополевые линии (203). в) Влияние направления СВЧ поля (204).  |     |
| 7. Магнитные резонансы в кристаллах с нецентральными ионами . . . . .   | 205 |
| а) ЯМР нецентральных ионов (205). б) Двойной электронно-ядерный резонанс парамагнитных центров в кристаллах с нецентральными ионами (206). в) ЭПР нецентральных ионов (207). г) Спин-решеточная релаксация парамагнитных центров в кристаллах с нецентральными ионами (207).                                  |     |
| 8. Резонансное поглощение гиперзвука нецентральными ионами . . . . .  | 208 |
| а) Параэлектрический акустический резонанс (209). б) Параупругий резонанс (209).  |     |
| Цитированная литература . . . . .   | 209 |

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно развивается новое направление физики твердого тела — физика кристаллов с нецентральными ионами. Нецентральный ион — это примесный ион замещения, равновесное положение которого сдвинуто из узла решетки.

Присутствие нецентральных ионов в кристаллах существенно изменяет их физические свойства. Появляются особенности в теплопроводности, теплоемкости, диэлектрических свойствах кристалла, рассеянии звука, магнитных свойствах и др. Указанные особенности аналогичны таким же в кристаллах с дипольными молекулами типа  $\text{ОН}^-$ . Это и привело впервые в 1965 г. Поля с сотрудниками <sup>1</sup> к предположению, что примесные ионы в решетках могут быть нецентральными.

Смещение иона происходит обычно в одном из направлений симметрии. Таких направлений может быть несколько. Состояния иона, таким образом, оказываются ориентационно вырожденными, и он приобретает возможность туннелировать между несколькими положениями равновесия — двигаться в многоямянном потенциале. В результате возникает туннельное расщепление колебательных уровней нецентрального иона. При этом, разумеется, необходим квантовомеханический подход для описания туннельных состояний и энергетических уровней нецентрального иона.

Простейший пример — туннельное расщепление в двухъямном потенциале (рис. 1). Если барьер между минимумами бесконечно высок, каждое колебательное состояние в яме двукратно вырождено. Для барьера конечной высоты в результате туннелирования колебательные уровни расщепляются на два туннельных.

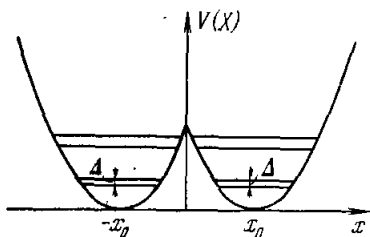


Рис. 1. Туннельное расщепление колебательных уровней в двухъямном потенциале.

Оказывается, что постоянное электрическое поле влияет на положение уровней. Поэтому изменение величины напряженности поля позволяет изменять расстояние между туннельными уровнями.

В свою очередь переменное электрическое поле резонансной частоты может вызвать переходы между этими уровнями («прохождение» через резонанс осуществляется постоянным электрическим полем). Это явление получило название параэлектрического резонанса. Параэлектрический резонанс как метод исследования дефектов с электрическими дипольными моментами был первоначально предложен в работе <sup>2</sup>. Первые наблюдения параэлектрического резонанса дипольных молекул проведены в работе <sup>3</sup>, нецентральных ионов — в работе <sup>4</sup>. Затем появилось много работ в этих направлениях (см., например, <sup>5-16</sup>, а также <sup>17-24</sup>).

Параэлектрический резонанс — спектроскопический метод высокого разрешения, который оказался столь же полезным при изучении кристаллов с нецентральными ионами, как магнитные резонансы в кристаллах с парамагнитными примесями. Можно сказать, что параэлектрический резонанс открыл новую область спектроскопии — параэлектрическую радиоспектроскопию.

Из дальнейшего изложения выяснится, что имеет место далеко идущая аналогия между параэлектрической и магнитной спектроскопией. Но уже сейчас отметим, что сдвинутый из узла решетки ион эквивалентен электрическому диполю и, таким образом, кристалл с нецентральными ионами представляет систему, содержащую «газ» электрических диполей. Внешнее электрическое поле ориентирует эти диполи подобно тому, как магнитное поле ориентирует магнитные диполи в парамагнитных кристаллах. Аналогично тому, как изучение электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спин-решеточной релаксации позволяет определять основные параметры парамагнитных центров, характер взаимодействия парамагнитных центров друг с другом и с решеткой, а также ряд параметров решетки, параэлектрический резонанс позволяет, наряду с определением основных параметров нецентральных ионов, характера взаимодействия их друг с другом и решеткой, определять также ряд параметров кристалла.

Несмотря на молодость, параэлектрическая спектроскопия уже сейчас привела к результатам, имеющим и практическое значение. Созданы фонов-

ные генераторы<sup>25, 26</sup>, осуществлен метод параэлектрического адиабатического охлаждения в кристаллах с нецентральными ионами<sup>27</sup>.

Предлагаемая статья посвящена изложению основных экспериментальных и теоретических результатов параэлектрической радиоспектроскопии кристаллов с нецентральными ионами. В гл. 2 изложены особенности физических свойств кристаллов с нецентральными ионами, являющиеся экспериментальными доказательствами их существования. Объяснение природы нецентральности примесей в решетках предлагается в гл. 3. В гл. 4 рассмотрен параэлектрический резонанс. Ион-решеточной релаксации в кристаллах с нецентральными ионами посвящена гл. 5, форме линии параэлектрического резонанса — гл. 6. Магнитные резонансы и парамагнитная релаксация в кристаллах с нецентральными ионами представлены в гл. 7. Наконец, в гл. 8 предлагаются новые резонансные методы для изучения нецентральные ионов — параэлектрический акустический и параупругий резонансы.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ НЕЦЕНТРАЛЬНЫХ ИОНОВ

В этой главе мы кратко перечислим ряд аномалий, возникающих в кристаллах с нецентральными ионами, которые служат доказательствами их существования.

а) Аномалии в теплопроводности. Особенности в теплопроводности были исследованы экспериментально и теоретически в работах<sup>28-30</sup> для щелочно-галогидных кристаллов с различными примесными ионами. Особенно сильным эффект оказался в KCl с  $\text{Li}^+$ .

На рис. 2 представлена скорость релаксации фононов  $\tau^{-1}$ , которая определяется из отношения теплопроводностей  $k_0$  и  $k$  соответственно чистого и примесного кристаллов ( $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} k_0/k$ ,  $\tau_0^{-1}$  — скорость релаксации фононов чистого кристалла). Резко выраженный максимум при  $T \approx 0,5^\circ\text{K}$  может быть объяснен резонансным рассеянием фононов на туннельных состояниях нецентральные ионов. Положение пика позволяет оценить величину среднего туннельного расщепления колебательного уровня примеси. Из рис. 2 видно также, что положение пика рассеяния и, таким образом, туннельное расщепление для изотопов  $\text{Li}^6$  и  $\text{Li}^7$  отличается на 40%. Такой большой изотопический эффект является еще одним доказательством туннельного движения примеси<sup>31</sup>. В самом деле, если бы потенциал примеси не был многоямным, то для простых одноямных моделей потенциала изотопический эффект был бы значительно меньше наблюдаемого. Так, для потенциала гармонического осциллятора изотопический эффект  $\Delta_6/\Delta_7 = (m_7/m_6)^{1/2} = 1,08$  (т. е. 8%), а для прямоугольной ямы  $\Delta_6/\Delta_7 = m_7/m_6 = 1,16$  (т. е. 16%). В случае же многоямного потенциала, как показывают оценки<sup>31</sup>, изотопический эффект удовлетворительно согласуется с наблюдаемым.

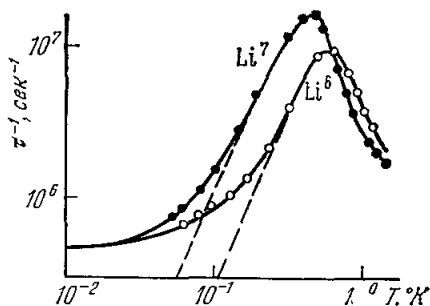


Рис. 2. Температурная зависимость средней скорости релаксации фононов  $\tau^{-1}$  в KCl:Li.

$n_{\text{Li}} = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Штриховые линии получены вычитанием  $\tau_0^{-1}$  из  $\tau^{-1}$ .

б) Аномалии в теплоемкости. Существование туннельных уровней должно, вообще говоря, приводить к аномалиям типа Шоттки в теплоемкости при температурах порядка средних туннельных расщеплений. Действительно, дополнительная теплоемкость наблюдалась<sup>31</sup>.

Рис. 3 иллюстрирует этот эффект в KCl с  $\text{Li}^+$ . Количественное объяснение дополнительной теплоемкости требует туннельных расщеплений  $\Delta_6 = 1,15 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta_7 = 0,82 \text{ см}^{-1}$ . И здесь имеет место изотопический эффект, подобный обнаруженному в теплопроводности.

Если аномалии в теплопроводности и теплоемкости обязаны туннельным состояниям, то на них существенно должно влиять внешнее электрическое поле, так как оно изменяет расстояние между туннельными уровнями.

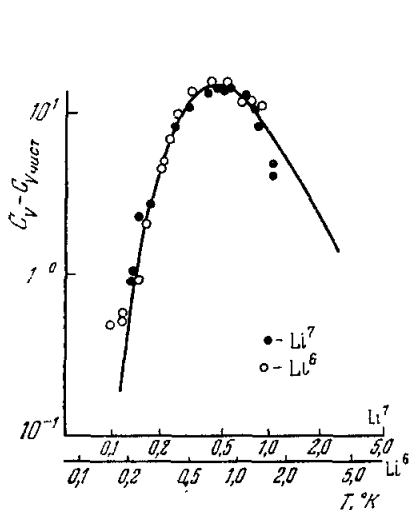


Рис. 3. Дополнительная теплоемкость в KCl : Li как функция температуры.  $n_{\text{Li}^7} = 2,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_{\text{Li}^6} = 2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

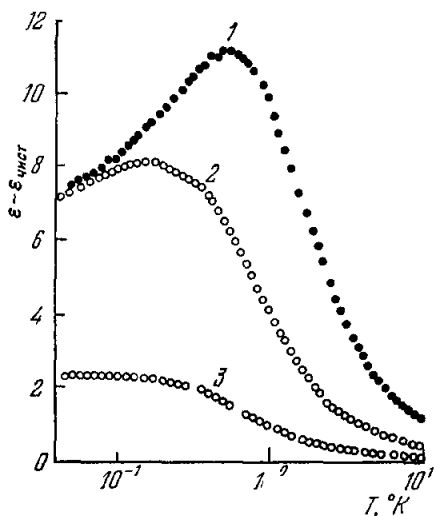


Рис. 4. Избыточная диэлектрическая постоянная в KCl : Li как функция температуры для разных концентраций Li.  $n_{\text{Li}} (\text{см}^{-3})$ :  $8,4 \cdot 10^{18}$  (1),  $3,8 \cdot 10^{18}$  (2) и  $7 \cdot 10^{17}$  (3).

Влияние электрического поля наблюдалось<sup>31, 32</sup> и позволило определить дипольный момент нецентрального иона. Для  $\text{Li}^+$  в KCl дипольный момент оказался равным  $5,5 \cdot 10^{-18}$  ед. CGSE (предполагалось, что локальное поле равно внешнему)

в) Особенности в диэлектрических свойствах. При низких температурах ( $T \approx 1 \text{ °K}$ ) и больших концентрациях примеси ( $n \gtrsim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) были обнаружены существенные изменения диэлектрической постоянной<sup>33</sup>. Рис. 4 иллюстрирует зависимость изменения диэлектрической постоянной примесного кристалла, по сравнению с чистым, от концентрации и температуры. Этот эффект нашел качественное объяснение в предположении о взаимодействии дипольных электрических моментов нецентральных ионов и фазового перехода из параэлектрического в упорядоченное состояние<sup>34</sup>.

г) Адиабатическое охлаждение. В параэлектриках с нецентральными ионами могут наблюдаться эффекты адиабатического охлаждения подобно тому, как они наблюдаются в парамагнетиках. В последнем случае результат достигается путем адиабатически медленного

выключения магнитного поля; в рассматриваемом нами случае — адиабатически медленным уменьшением электрического поля. Предположение о существовании туннельных состояний приводит к правильному описанию этого явления. Детальное изучение адиабатического охлаждения в системе  $\text{KCl} : \text{Li}$  проведено в работах <sup>27, 35</sup>, результаты представлены на рис. 5.

д) Рассеяние ультразвука. Дополнительные сведения о туннельных состояниях (в частности, геометрию расположения потенциальных минимумов) позволяют получить измерения скорости распространения ультразвука в кристалле с нецентральными ионами. Оказалось, что в щелочно-галогенидных кристаллах с нецентральными примесями для некоторых направлений распространения и определенной поляризации волны скорость звука существенно изменяется <sup>36</sup>. Этот эффект также находит объяснение в предположении, что ионы нецентральны.

Влияние нецентральные ионы на звуковую волну можно описать как взаимодействие упругого диполя с деформацией решетки, создаваемой упругой волной. Акустические волны определенной частоты, направления и поляризации могут вызывать переориентацию этих упругих диполей. Если в кристалле справедлива модель восьмичленного потенциала (см. гл. 3), упругие диполи оказываются ориентированными вдоль направлений типа  $[111]$  и могут взаимодействовать лишь с волной, вызывающей деформацию, преобразующуюся по  $T_{2g}$ -неприводимому представлению группы  $O_h$ .

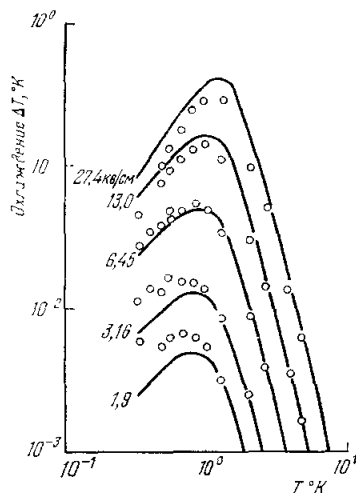


Рис. 5. Электрическое охлаждение  $\Delta T$   $\text{KCl} : \text{Li}$ .

$n_{\text{Li}} = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $E \parallel [111]$ . Сплошные линии и значки — соответственно рассчитанные и наблюдаемые значения  $\Delta T$  <sup>27</sup>.

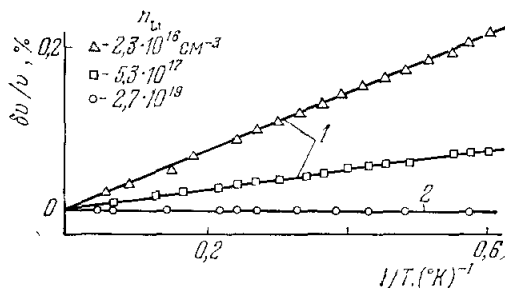


Рис. 6. Относительное изменение скорости звука в  $\text{KCl} : \text{Li}$  для акустических волн различного направления  $l$  и поляризации  $p$ .

1 —  $l \parallel [100]$ ,  $p \parallel [001]$  ( $T_{2g}$ -мода); 2 —  $l \parallel [110]$ ,  $p \parallel [110]$  ( $E_g$ -мода).

соответствуют переходам, которые запрещены в свободных ионах, поскольку функции начального и конечного состояний четные. Появление таких переходов в решетке объясняется примесью состояний противоположной четности.

Смешивание состояний может быть обязано колебаниям решетки либо статической деформации, связанной с нецентральностью примеси. В первом случае сила осциллятора дополнительного перехода мала

К такой деформации приводит волна, распространяющаяся, например, вдоль  $[110]$  и поляризованная вдоль  $[001]$ . Эксперимент для  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$  подтверждает эти соображения (рис. 6) и, таким образом, свидетельствует о восьмичленном потенциале нецентрального иона.

е) Особенности оптических спектров нецентральные ионы. В спектрах поглощения некоторых примесей в щелочно-галогенидных кристаллах появляются дополнительные линии. Они

и быстро возрастает с температурой. Во втором случае сила осциллятора велика и мало изменяется с температурой.

Особенности температурной зависимости силы осциллятора (либо связанной с ней величины времени жизни перехода) используются как экспериментальные доказательства нецентральности примеси. Подобное рассмотрение<sup>37</sup> позволяет заключить, что  $\text{Cu}^+$  в нескольких щелочно-галогидных кристаллах является нецентральным не только в основном, но и в релаксирующем возбужденном состоянии.

Интересные исследования<sup>38</sup> влияния электрического поля и температуры на оптический спектр  $F_A$ -центров \*) в  $\text{KCl}$  приводят к выводу, что  $\text{Li}^+$  вблизи  $F$ -центра в  $\text{KCl}$  является нецентральным. Оказывается, что нецентральный ион может занимать четыре эквивалентных положения, смещенных в направлениях типа  $[110]$  от оси  $F$ -центра. Аналогичный результат получен также в работе<sup>39</sup>.

ж) Параэлектрический и магнитные резонансы. Наблюдение параэлектрического и особенностей магнитных резонансов в щелочно-галогидных кристаллах с некоторыми примесями также свидетельствует об их нецентральности. Эти методы позволяют получать более точные сведения о туннельных состояниях нецентральных ионов, чем нерезонансные методы. Подробное рассмотрение резонансных методов будет проведено ниже.

На основании совокупности экспериментальных результатов можно считать нецентральными при низких температурах следующие ионы:  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$ ;  $\text{Cu}^+$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{RbBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{RbJ}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaJ}$ ;  $\text{Ag}^+$  в  $\text{RbCl}$ ,  $\text{RbBr}$  и  $\text{F}^-$  в  $\text{NaBr}$ . В связи с рядом особенностей спектров ЭПР (см. гл. 7) предполагаются нецентральными еще ряд примесей:  $\text{Mn}^+$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{Mn}^0$  в  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Cu}^0$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ag}^0$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{BaO}$  и др.

### 3. О ПРИРОДЕ НЕЦЕНТРАЛЬНОСТИ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ

В этом параграфе мы приведем теоретические соображения, проливающие свет на природу нецентральности, т. е. попытаемся выяснить причину, по которой ион замещения смещается из узла в одном из направлений симметрии кристалла. Теоретический расчет положения примесных ионов замещения в щелочно-галогидных матрицах выполнен в работах<sup>40-47</sup>. В них, однако, учет вклада электрон-решеточного взаимодействия заменялся введением феноменологических параметров в потенциале ионной подсистемы. Поэтому, в значительной степени, природа нецентральности примесей оставалась не выясненной.

Механизм электрон-решеточного взаимодействия, объясняющий нецентральное положение примесей в решетках, предложен в работе<sup>48</sup>.

Основные результаты работ<sup>40-47</sup> изложены в п. а) настоящей главы. В п. б) предлагается объяснение природы нецентральности примесей в решетках<sup>48</sup>.

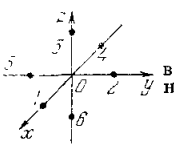
а) В работах<sup>40-46</sup> учитывалось кулоновское взаимодействие, поляризация и отталкивание примеси и ионов решетки. Энергия рассчитывалась как функция смещений примеси и ионов решетки, а затем минимизировалась по этим смещениям с использованием ЭВМ. С помощью подходящего выбора параметров потенциалов отталкивания и поляризации были вычислены равновесные положения ряда примесных ионов и их ближайшего окружения относительно узлов решетки. Оказалось, что для ряда объектов

\*)  $F_A$ -центр — это  $F$ -центр, у которого один из ионов первой координационной сферы, окружающей вакансию, заменен чужеродным ионом.

равновесными являются действительно смещенные (нецентральные) положения. Предсказана нецентральность следующих примесей:  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ;  $\text{Cu}^+$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbBr}$ ,  $\text{RbCl}$ ;  $\text{Ag}^+$  в  $\text{RbCl}$ ;  $\text{F}^-$  в  $\text{NaBr}$  и  $\text{Na}^+$  в  $\text{CsF}$ .

Таблица I

Энергия и равновесные смещения  $\text{Li}^+$  и ионов ближайшего окружения в решетке  $\text{KCl}$

| <br>Параметры смещений<br>в ед. межионного<br>расстояния и энергии $E$ в эв | Направления смещения       |                            |                        |
|--|----------------------------|----------------------------|------------------------|
|  | [111]                      | [011]                      | [010]                  |
| $\{R_{0x}; R_{0y}; R_{0z}\}$   | $\{0,213; 0,213; 0,213\}$  | $\{0; 0,261; 0,261\}$      | $\{0; 0,280; 0\}$      |
| $\{R_{1x}; R_{1y}; R_{1z}\}$   | $\{-0,099; 0,035; 0,035\}$ | $\{0,009; 0,012; 0,012\}$  | $\{-0,020; 0,015; 0\}$ |
| $\{R_{2x}; R_{2y}; R_{2z}\}$   | $\{0,035; -0,099; 0,035\}$ | $\{0; -0,109; 0,001\}$     | $\{0; -0,120; 0\}$     |
| $\{R_{3x}; R_{3y}; R_{3z}\}$   | $\{0,035; 0,035; -0,099\}$ | $\{0; 0,045; -0,109\}$     | $\{0; 0,015; -0,020\}$ |
| $\{R_{4x}; R_{4y}; R_{4z}\}$   | $\{-0,033; 0,005; 0,005\}$ | $\{-0,009; 0,012; 0,012\}$ | $\{0,020; 0,015; 0\}$  |
| $\{R_{5x}; R_{5y}; R_{5z}\}$   | $\{0,005; -0,033; 0,005\}$ | $\{0; -0,029; 0,001\}$     | $\{0; -0,025; 0\}$     |
| $\{R_{6x}; R_{6y}; R_{6z}\}$   | $\{0,005; 0,005; -0,033\}$ | $\{0; 0,001; -0,029\}$     | $\{0; 0,015; 0,020\}$  |
| $E$  | -1,3413                    | -1,3340                    | -1,2421                |

В табл. I приведены результаты расчета <sup>42</sup> для  $\text{Li}$  в  $\text{KCl}$ . Видно, что абсолютный минимум энергии соответствует смещению вдоль направлений типа [111]. Максимальные смещения некоторых ионов ближайшего окружения составляют примерно одну треть смещения примеси. Изменения положений остальных ионов решетки, как показали оценки <sup>42</sup>, пренебрежимо малы. Составляя линейные комбинации смещений, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы  $O_h$ , можно показать, что данные табл. I соответствуют деформациям  $A_{1g}$  и  $T_{1u}$ . Основной вклад в  $T_{1u}$ -деформацию вносит примесный ион. Смещения иных ионов определяют деформацию  $A_{1g}$ .

Результаты расчетов можно интерпретировать следующим образом: центральное либо нецентральное положение примеси зависит главным образом от соотношения энергий поляризации и отталкивания. Оказалось, что большой потенциал отталкивания стремится удержать ион в узле, тогда как силы поляризации — сдвинуть из узла. При этом равновесное положение, соответствующее минимуму энергии, не обязательно узельное. Отметим, что нецентральность существенно зависит от температуры. Действительно, поляризация спадает медленнее с изменением межионного расстояния, чем отталкивание; поэтому даже небольшое возрастание постоянной решетки при нагревании приводит к увеличению нецентральности из-за ослабления отталкивания по сравнению с поляризацией <sup>44</sup>.

Аналогичные выводы получены также в работе <sup>47</sup>. Авторами показано, что малое отталкивание между примесью и окружающими ионами так изменяет силовые постоянные, что в гармоническом приближении появляется локальное колебание типа  $T_{1u}$  с отрицательной частотой. Это означает

нестабильность решетки вблизи примеси. Учет ангармонизма приводит к изменению равновесных положений ионов и нецентральности примеси.

б) Механизм электрон-решеточного взаимодействия, объясняющий нецентральное положение примесей, предложен в работе <sup>48</sup>.

Если электронный спектр примеси в решетке вырожден или включает близко расположенные уровни, то, как известно, возможен эффект Яна — Теллера либо псевдоэффект Яна — Теллера соответственно <sup>49</sup>. Для систем с центром инверсии, у которых имеются близко расположенные уровни противоположной четности, при выполнении некоторых условий, появляются ядерные смещения нечетного типа с образованием дипольного момента (дипольная неустойчивость) <sup>49</sup>. Такой механизм был использован <sup>50</sup> для объяснения спонтанной поляризации ряда кристаллов.

В работе <sup>48</sup> показано, что если электронный спектр примеси в решетке включает достаточно близко расположенные уровни противоположной четности, то в результате псевдоэффекта Яна — Теллера возникают деформации, соответствующие нецентральному положению примеси.

Рассмотрим примесный ион в решетке симметрии  $O_h$ . Гамильтониан системы запишем в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{кл}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{реш}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}}. \quad (1)$$

$\hat{\mathcal{H}}_{\text{реш}}$ ,  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кл}}$  — соответственно гамильтонианы решетки и кластера, включающего примесь и ионы ближайшего окружения;  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}}$  — гамильтониан взаимодействия между ними. Предположим, что  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{вз}}$  мало. Тогда спектр системы определяют собственные значения  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{реш}}$  и  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кл}}$ .  $\hat{\mathcal{H}}_{\text{кл}}$  записывается как сумма гамильтонианов электронной и ионной подсистем, а также потенциальной энергии их взаимодействия.

Потенциальную энергию электрон-ионного взаимодействия в кластере разложим по смещениям иона примеси:

$$v_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}_u) = v_i(\mathbf{r}, 0) + \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial v}{\partial R_{\alpha}} \right) R_{\alpha} + \dots \quad (\alpha = x, y, z). \quad (2)$$

$\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}_u$  — соответственно электронные и ионные координаты. Смещение примесного иона  $R_{\alpha}$  и  $(\partial v / \partial R_{\alpha})_0$  преобразуются по  $T_{1u}$ -неприводимому представлению группы  $O_h$ .

Первый член в (2) — потенциальная энергия в отсутствие деформации. Остальные слагаемые могут привести к нецентральности, если электронный спектр примеси в решетке содержит близкие уровни противоположной четности. Действительно, изменение энергии при деформации с учетом лишь линейных по  $R_{\alpha}$  членов в (2) определяется секулярным уравнением, составленным из матричных элементов вида

$$V_{ij} = \sum_{\alpha} R_{\alpha} \int \psi_i^* \left( \frac{\partial v}{\partial R_{\alpha}} \right)_0 \psi_j d\tau. \quad (3)$$

$\psi_i$ ,  $\psi_j$  — волновые функции рассматриваемых электронных состояний. Видно, что матричные элементы (3) отличны от нуля, если в прямом произведении неприводимых представлений, по которым преобразуются  $\psi_i$  и  $\psi_j$ , содержится  $T_{1u}$ . Следовательно,  $\psi_i$  и  $\psi_j$  должны быть разной четности.

В качестве примера рассмотрим кластер, имеющий близкие электронные уровни, преобразующиеся по  $A_{1g}$  и  $T_{1u}$ -неприводимым представлениям группы  $O_h$ . В этом случае из матричных элементов (3) не равны нулю лишь  $\langle A_{1g} | (\partial v / \partial R_{\alpha})_0 | T_{1u\alpha} \rangle \equiv a$ . Решая секулярное уравнение,



получим следующие значения электронных энергий:

$$\mathcal{E}_{1,4} = \mp \sqrt{\delta^2 + a^2 R^2}, \quad \mathcal{E}_{2,3} = \delta; \quad (4)$$

здесь  $\mp \delta$  — энергии  $A_{1g^-}$  и  $T_{1u}$ -уровней,  $R^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2$ .

Предположим, что в системе имеется лишь один электрон. Его энергия  $\mathcal{E}_1$ . Очевидно, что электронная энергия кластера понизится при такой деформации. Гамильтониан полной энергии кластера в адиабатическом приближении (последнее справедливо в случае сильной ян-теллеровской связи<sup>51</sup>) запишется в виде

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{кл}} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \frac{m\omega^2 R^2}{2} - \sqrt{\delta^2 + a^2 R^2}; \quad (5)$$

здесь  $p_\alpha$  — импульсы,  $m$ ,  $\omega$  — соответственно масса и частота колебаний примеси в отсутствие деформации.

Легко показать, что при выполнении условия

$$\delta < \frac{a^2}{m\omega^2} \quad (6)$$

потенциальная энергия в (5) имеет минимумы на поверхности сферы радиуса

$$R_0 = \sqrt{\frac{a^2}{m^2\omega^4} - \frac{\delta^2}{a^2}}. \quad (7)$$

Из (6) и (7) видно, что для возникновения нецентрального положения примеси благоприятными являются малые  $m$ ,  $\omega$  и  $\delta$ .

С учетом ангармонических членов типа  $R_\alpha^3$  адиабатический потенциал принимает вид

$$W = \frac{m\omega^2}{2} R^2 - \sqrt{\delta^2 + a^2 R^2} - \frac{a}{\sqrt{\delta^2 + a^2 R^2}} [c(R_x^4 + R_y^4 + R_z^4) + bR^4]. \quad (8)$$

Равновесные положения определяются из условий минимума адиабатического потенциала. Минимизируя (8), получаем восемь минимумов и шесть максимумов ( $ac < 0$ ) либо шесть минимумов и восемь максимумов ( $ac > 0$ ). В обоих случаях имеется двенадцать седлообразных точек. Восемь минимумов соответствуют смещению примесного иона вдоль направлений типа [111], шесть минимумов — вдоль направлений типа [100].

К таким же экстремумам адиабатического потенциала приводит учет в первом порядке теории возмущений четных деформаций кластера либо вторых производных потенциала (2) по смещениям примеси. Если основной вклад вносят деформации симметрии  $T_{2g}$ , можно показать, что  $ac < 0$ . В этом случае нецентральный ион движется в восьмийамном потенциале.

Если высота барьеров, определяемая коэффициентами в (8), достаточно велика, движение имеет вид осцилляций вблизи минимумов с туннелированием через барьеры.

Потенциал, определяющий движение вблизи минимумов, получим разложением (8) в ряд Тейлора вблизи каждого из минимумов. Например, для одного из восьми минимумов  $R_0(x_0, x_0, x_0)$  в гармоническом приближении находим

$$W_0 = k_1 z'^2 + k_2 (x'^2 + y'^2), \quad k_1 = \frac{1}{2} R_0 \frac{m^3 \omega^6}{a^2}, \quad k_2 = \frac{4}{3} R_0^2 \frac{m\omega^2}{a^2} |ca|; \quad (9)$$

здесь  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  — декартова система координат с началом в точке  $R_0(x_0, x_0, x_0)$ , ось  $z'$  которой совпадает с направлением [111]. Видно, что потенциал  $W_0$  в каждой яме — эллипсоид вращения, главная ось которого ориентирована вдоль направлений типа [111], а отношение осей равно  $\lambda = (k_2/k_1)^{1/2}$ .

Потенциал вида (9) использовался для расчета спектра собственных функций и собственных значений туннельного мультиплета основного состояния нецентрального иона и привел, как будет показано, к согласию с рядом экспериментальных результатов.

Изложенный метод был применен в <sup>48</sup> к наиболее изученному нецентральному иону  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$ . Энергия ион-решеточной связи в этом случае  $E_{\text{вв}}/\hbar \approx 10^9 - 10^{11} \text{ сек}^{-1}$  в интервале температур  $(2-20)^\circ\text{K}$  <sup>52</sup>, а энергия кластера  $E_{\text{кл}}/\hbar \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ . Поэтому приближение кластера, слабо связанного с решеткой, в этом температурном интервале представляется разумным.

Электронный спектр кластера вычислялся <sup>48</sup> в модели МО ЛКАО с учетом двадцати четырех  $3s$ - и  $3p$ -функций  $\text{Cl}^-$  и четырех  $2s$ - и  $2p$ -функций  $\text{Li}$ . Электронная энергия кластера при рассмотрении смещения лишь легкого иона  $\text{Li}$  определялась из секулярного уравнения двадцать восьмого порядка. Энергетический спектр и молекулярные орбиты кластера рассчитывались методом Хюккеля <sup>53</sup> на ЭВМ. Решение секулярного уравнения и размещение электронов на энергетических уровнях показало, что существенно изменяется лишь энергия двух электронов, занимающих один из энергетических уровней. Оказалось, что энергия этих двух электронов описывается  $\mathcal{E}_1$  из (4). Энергия остальных электронов изменилась мало.

Дальнейшее рассмотрение проводилось аналогично изложенному ранее формализму. С использованием рассчитанных на ЭВМ значений  $\delta$  и приближенной оценки матричного элемента  $a$  было получено, что критерий (6) выполняется. Последнее свидетельствует о нецентральности  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$ . Оценки величины  $R_0$  привели к значению, согласующемуся с измеренным.

#### 4. ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС

а) С п е к т р т у н н е л ь н ы х с о с т о я н и й. Движение нецентрального иона описывается уравнением Шредингера с многоямным потенциалом

$$(T + W)\Psi = \mathcal{E}\Psi; \quad (10)$$

здесь  $T$  — кинетическая энергия,  $W$  — многоямный потенциал, задаваемый в актуальном случае восьмью ямами выражениями типа (9) в каждом из подпространств.

При бесконечно большом барьере между ямами каждое колебательное состояние  $l$ -кратно вырождено ( $l$  — число минимумов). Если барьер не бесконечно высок и имеется малое перекрытие состояний в разных потенциальных ямах, вырождение снимается — колебательные уровни расщепляются. Правильные линейные комбинации функций нулевого приближения определяются обычной процедурой теории возмущений при наличии вырождения. Критерий применимости теории возмущений сводится к требованию малости интеграла перекрытия состояний различных ям. Такое приближение называют туннельным. В принятой модели это соответствует требованию, чтобы первое возбужденное состояние было ниже высоты барьера.

Оценки показывают, что туннельное приближение обычно применимо по крайней мере для нижайшего состояния нецентрального иона. Волновые функции, собственные значения и величины туннельных расщеплений для восьмийамного потенциала ( $\text{XY}_8$ -модель, рис. 7, а) приведены в работе <sup>32</sup>. Оказывается, что в общем случае энергетический спектр туннельных состояний неэквидистантен (рис. 7, б).

При определенных соотношениях между матричными элементами туннелирования и интегралами перекрытия, соответствующих преимущественному туннелированию по ребру куба (см. рис. 7, а), спектр становится эквидистантным. Этот случай имеет место, если потенциал в каждой яме сферический ( $k_1 = k_2$  в (9)).

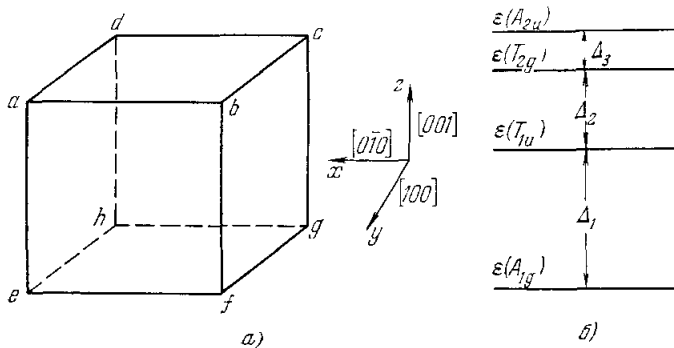


Рис. 7. Схематическое изображение восьмимного потенциала (XY<sub>8</sub>-модель) (а) и энергетический спектр туннельных состояний (б).

Наблюдавшийся в работах <sup>13, 14</sup> неэквидистантный спектр туннельных состояний Li<sup>+</sup> в KCl получается при  $k_1 < k_2$ . Здесь можно говорить о движении нецентрального иона по ребру и диагонали грани куба <sup>54, 55</sup>.

б) Влияние внешних электрических полей  $E$  на спектры нецентральных ионов. Собственные функции при  $E = 0$  обладают кубической симметрией, поэтому дипольный момент нецентрального иона в каждом из туннельных состояний равен нулю.

Внешнее электрическое поле понижает симметрию и расщепляет трехкратно вырожденные состояния  $T_{1u}$  и  $T_{2g}$ . Волновые функции туннельных состояний при  $E \neq 0$  обладают смешанной четностью; поэтому возникает электрический дипольный момент.

В электрическом поле гамильтониан уравнения (10) дополняется слагаемым  $e\mathbf{E}_{\text{лок}} \mathbf{R}$ ;  $\mathbf{E}_{\text{лок}}$  — истинное поле, действующее на примесный ион.

Если предположить, что  $e\mathbf{E}_{\text{лок}} \mathbf{R}$  можно рассматривать как возмущение к колебательным термам, собственные значения мультиплета основного состояния нецентрального иона могут быть найдены в результате решения секулярного уравнения восьмого порядка. Оценки показывают, что для ряда нецентральных ионов критерии теории возмущений справедливы вплоть до достаточно больших полей.

Собственные значения и волновые функции, полученные в результате решения секулярных уравнений, вычислены в работах <sup>56, 57</sup> для ряда направлений электрического поля. Энергетический спектр для актуального случая  $E \parallel [001]$  приведен на рис. 8.

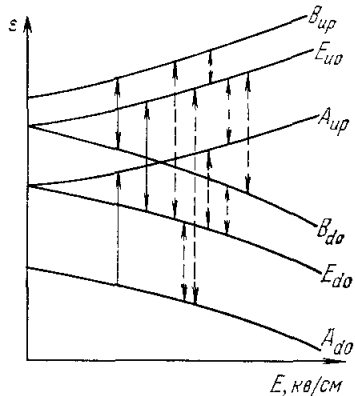


Рис. 8. Энергетический спектр туннельных состояний во внешнем электрическом поле  $E \parallel [001]$  и разрешенные переходы для  $E' \parallel E$  (сплошные стрелки) и  $E' \perp E$  (штриховые стрелки).

Электрические поля преимущественно локализуют нецентральный ион в определенных потенциальных ямах. Это непосредственно следует из вида волновых функций. Например <sup>56</sup>,

$$\Psi\left(\frac{A_{d_0}}{A_{up}}\right) \approx \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{1}{\sqrt{1+q_1^2}} [(1 \pm q_1)(\psi_a + \psi_b + \psi_c + \psi_d) \pm (1 \mp q_1)(\psi_e + \psi_f + \psi_g + \psi_h)],$$

$$q_1 = 2ex_0E_z(\Delta_1 + \sqrt{\Delta_1^2 + 4e^2x_0^2E_z^2})^{-1}. \quad (11)$$

$\psi_n$  — волновая функция в  $n$ -й яме. В сильном электрическом поле ( $q_1 \rightarrow 1$ ) частица преимущественно локализована в ямах  $a, b, c, d$ .

Дипольный момент в  $j$ -м состоянии  $\langle \mathbf{p} \rangle_j = \langle \Psi_j | e\mathbf{R} | \Psi_j \rangle$  легко может быть вычислен с помощью волновых функций <sup>56</sup> <sup>57</sup>. Например, для  $\mathbf{E} \parallel [001]$

$$\langle \mathbf{p} \rangle_{\pm i} = \pm \mathbf{k} \frac{ex_0B}{\sqrt{\Delta_i^2 + B^2}}, \quad B = 2ex_0E_{\text{лок}}. \quad (12)$$

$i = 1, 2, 3$  соответствует парам состояний  $A_{d_0}, A_{up}; E_{d_0}, E_{up}; B_{d_0}, B_{up}$ .  $\mathbf{k}$  — орт направления  $[001]$ .

Из (12) для малых  $E$  ( $ex_0E_{\text{лок}} < \Delta_i$ ) дипольный момент пропорционален  $E$ , а в больших электрических полях имеет место «насыщение»: дипольный момент всех состояний равен  $ex_0 \equiv \mu$ .

С учетом Больцмановского распределения нецентральных ионов средний дипольный момент записывается в виде

$$\langle \mathbf{p} \rangle^T = \frac{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT} \langle \mathbf{p} \rangle_j}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}}. \quad (13)$$

С ростом температуры дипольный момент уменьшается и при  $\varepsilon_i/kT \ll 1$  убывает как  $1/T$ .

в) Параэлектрический резонанс нецентральных ионов. Существование дипольного момента нецентрального иона в постоянном электрическом поле позволяет осуществить параэлектрический резонанс. Напомним, что смысл его заключается в переходах частицы между туннельными уровнями под действием внешнего переменного электрического поля. С помощью волновых функций можно без труда вычислить вероятности переходов и установить правила отбора. На рис. 8 стрелками указаны разрешенные переходы для некоторых актуальных направлений переменного электрического поля  $\mathbf{E}'$ . Из рис. 8 видно, что в случае  $\mathbf{E}' \parallel \mathbf{E}$  разрешены переходы между состояниями с индексами « $d_0$ » и « $up$ », у которых электрические дипольные моменты направлены в противоположные стороны (см. (12)). Таким образом, переменное электрическое поле переориентирует электрические дипольные моменты нецентральных ионов. Отметим, что аналогичные переходы для  $\mathbf{E}' \perp \mathbf{E}$  разрешены лишь в случае, если спектр туннельных расщеплений при  $E = 0$  является неэквидистантным.

Величины резонансных полей разрешенных переходов параэлектрического резонанса зависят от частоты переменного поля и легко получают-ся из спектра собственных значений нецентрального иона.

Сопоставление вычисленных и наблюдаемых резонансных полей позволяет определить величину и направление смещения нецентрального иона, а также туннельное расщепление. Параэлектрический резонанс уже наблюдался в кристаллах  $\text{KCl} : \text{Li}^{+4}$ , <sup>7-15</sup> и  $\text{RbCl} : \text{Ag}^{+16}$ , <sup>58</sup>.

Для измерения спектров параэлектрического резонанса применяются спектрометры, во многом аналогичные спектрометрам ЭПР<sup>57</sup>. Основное различие заключается в конструкции резонатора, допускающего воздействие на образец однородных постоянного и переменного электрических полей. Напряженность постоянного электрического поля обычно изменяется от нуля до пробойного значения. Измерения проводятся в интервале температур 1,4—4,2 °К, так как при более высоких температурах линии

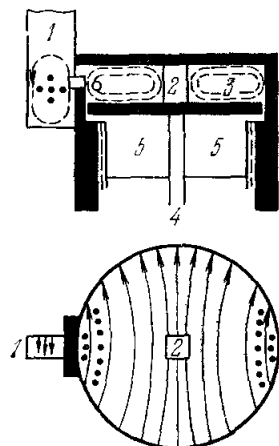


Рис. 9. Вид и распределение поля в  $N_{111}$ -резонаторе.

1 — полый волновод, 2 — кристалл, 3 — дно резонатора, 4 — высоковольтный ввод, 5 — тефлоновая изоляция, 6 — окно связи с петлей.

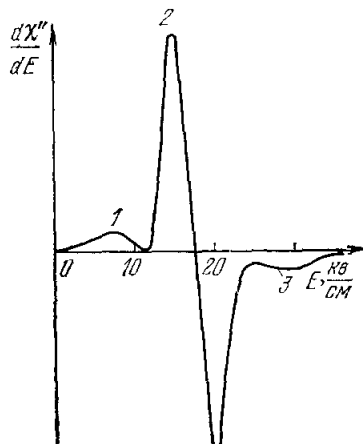


Рис. 10. Спектр параэлектрического резонанса  $Li^+$  в KCl при  $\nu_{\text{кд}} = 63$  Гц и  $T = 4,2$  °К ( $n_{Li} = 7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>).

параэлектрического резонанса сильно уширяются. Применяются прямоугольный резонатор (9,24 Гц), запердельный волновод (63 Гц)<sup>8</sup>, цилиндрический резонатор (9—75 Гц)<sup>12-14</sup>. Используются как параллельные, так и скрещенные постоянное и переменное поля.

Рис. 9 иллюстрирует один из резонаторов<sup>13</sup>.

Широкие линии параэлектрического резонанса вызывают необходимость в больших амплитудах модулирующего поля вплоть до нескольких десятых долей кВ/см. Возможное уменьшение ширины линий достигается тщательностью очистки образцов. Кристаллы проходят период «старения» в течение 6—12 месяцев. Концентрация нецентральных ионов не превышает обычно  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

На рис. 10 приведены наблюдавшиеся<sup>8</sup> спектры  $Li^+$  в KCl. Оказалось возможным объяснить появление линии 2 существованием разрешенных переходов в схеме уровней рис. 8. Предполагался эквидистантный спектр:  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_0$ . Появление линий 1, 3 объяснялось запрещенными переходами. Возможность наблюдения последних авторы работы<sup>8</sup> связывают с внутренними напряжениями, перемешивающими функции различных состояний.

Туннельные расщепления  $\Delta_i$  и дипольный момент  $\mu$  определялись из сопоставления вычисленных и измеренных резонансных полей линий параэлектрического резонанса. Значения  $\Delta_0$  и  $\mu$ , полученные при обработке линий  $\nu_{\text{кд}} = 63$  Гц, позволили авторам<sup>8</sup> правильно объяснить положение остальных линий параэлектрического резонанса. Таким образом, находят подтверждение модель восьмиямного потенциала и полученная теоретически в туннельном приближении энергетическая схема  $Li^+$  в KCl.

Аналогичным образом определены величины туннельных расщеплений и дипольный момент  $\text{Li}^+$  в KCl в ряде других работ (см. табл. II). В таблице для сравнения приведены также  $\Delta_0$  и  $\mu$ , измеренные нерезонансными методами. Различие туннельных расщеплений  $\Delta_0$  ( $\text{Li}^6$ ) и  $\Delta_0$  ( $\text{Li}^7$ )

Таблица II

Величины туннельных расщеплений и дипольных моментов  $\text{Li}^+$  в KCl

| Туннельное расщепление   | Дипольный момент              | Литература |
|--|-------------------------------|------------|
| $\Delta_7 = 23 \pm 1$<br>$\Delta_6 = 32 \pm 1$   | $\mu_6 = \mu_7 = 5,6 \pm 0,2$ | 8          |
| $\Delta_7 = 20$  | $\mu_7 = 6$                   | 12         |
| $\Delta_7 = 24,6$  | $\mu_7 = 5,26$                | 10         |
| $\Delta_7^{(3)} = 9,8 \pm 1,5$<br>$\Delta_7^{(2)} = 22,6 \pm 1$<br>$\Delta_7^{(1)} = 35,4 \pm 3$ | $\mu_7 = 6,3 \pm 0,3$         | 12         |
| $\Delta_7 = 10$  | $\mu_7 = 8,6$                 | 4          |
| $\Delta_6 = 31,5$<br>$\Delta_7 = 22,2$   | —                             | 15         |
| —  | $\mu_7 = 5,5$                 | 1          |
| $\Delta_7 = 24,6$<br>$\Delta_6 = 34,5$   | $\mu_7 = \mu_6 = 5,75$        | 30         |

на 40% согласуется с результатами измерений теплопроводности и теплоемкости (см. гл. 2) и подтверждает туннельный характер движения нецентрального иона. Бросается в глаза расхождение данных, полученных в работах <sup>12-14</sup> и в остальных работах. В первом случае результаты экспериментов объясняются неэквидистантным спектром расщеплений при  $E = 0$ , во втором — эквидистантным. Авторы <sup>12-14</sup> полагают, что возможность объяснения положения линий параэлектрического резонанса эквидистантным спектром в большинстве работ связана с тем, что в них не все линии наблюдались. Отсутствие достаточного разрешения в нерезонансных методах позволило и там, по мнению авторов, ограничиться эквидистантным спектром.

## 5. ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Наряду с параэлектрическим резонансом не меньший интерес представляет изучение взаимодействия нецентрального иона с колебаниями решетки — процессы ион-решеточной релаксации.

а) Г а м и л ь т о н и а н и о н - р е ш е т о ч н о г о в з а и м о д е й с т в и я. В актуальном интервале низких температур его можно записать в виде <sup>32</sup>

$$\hat{\mathcal{H}}_{up} = \sum_{\mu, \nu} h_{\mu}(\Gamma^{\nu}) e_{\mu}(\Gamma^{\nu}). \quad (14)$$

$e_{\mu}(\Gamma^{\nu})$  — линейные комбинации компонент тензора деформаций, преобразующиеся по  $\mu$ -й строке  $\Gamma^{\nu}$ -неприводимого представления группы  $O_h$  ( $\Gamma^{\nu} = A_{1g}, T_{2g}, E_g$ );  $h_{\mu}(\Gamma^{\nu})$  — соответствующие комбинации квадратичных по смещениям примеси членов.

В представлении волновых функций туннельных состояний отличны от нуля (с точностью до интеграла перекрытия) лишь матричные элементы типа  $(h(A_{1g}))_{\alpha\alpha} \equiv A$ ,  $(h_{ij}(T_{2g}))_{ij} \equiv C$  <sup>60</sup>,  $i \neq j$ ;  $i, j = x, y, z$ .

Параметры  $A$  и  $C$ , включающие коэффициенты ион-решеточной связи, измерялись в работах <sup>36, 60, 61</sup> и вычислялись в <sup>62</sup>.

Расчет при помощи волновых функций <sup>32</sup> для изотропного в каждом подпространстве (с единственной частотой  $\omega_0$ ) потенциала привел к значению

$$A = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m\omega_0} \alpha (A_{1g}), \quad C = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m\omega_0} \alpha (T_{2g}). \quad (15)$$

$\alpha$  ( $\Gamma^v$ ) — коэффициенты ион-решеточной связи. Вычисления этих коэффициентов проведены <sup>62</sup> в модели точечных ионов с учетом кулоновского взаимодействия, энергии поляризации и отталкивания примеси и ионов решетки. Феноменологические параметры этих взаимодействий выбирались, как в работах <sup>42, 43</sup>. Оценки для  $\text{Li}^+$  в KCl привели к значению  $C = 1,5 \cdot 10^{-13}$  эрг, что хорошо согласуется с измеренным.

б) Влияние аксиальных давлений на спектры нецентральных ионов. Коэффициенты ион-решеточной связи, характеризующие величину упругого диполя, связанного с нецентральным ионом, определяются обычно путем исследования влияния аксиальных давлений на туннельные состояния.

Влияние аксиальных давлений на спектры параэлектрического резонанса изучалось в <sup>13, 61</sup>. В этих работах получены сдвиги резонансных

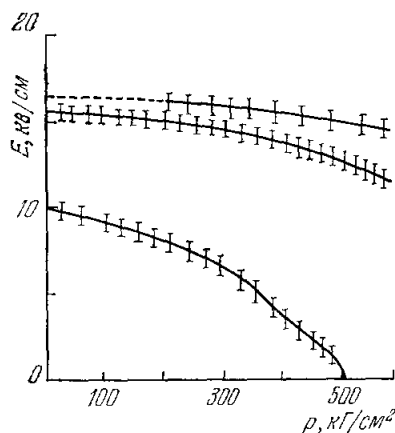


Рис. 11. Резонансное поле линий параэлектрического резонанса  $\text{Li}^+$  в KCl как функция одноосного давления.

$\mathbf{p} \parallel \mathbf{E} \parallel \mathbf{E}' \parallel [001]$ ,  $\nu_{\text{кл}} = 34,7$  ГГц,  $T = 2^\circ \text{K}$ .

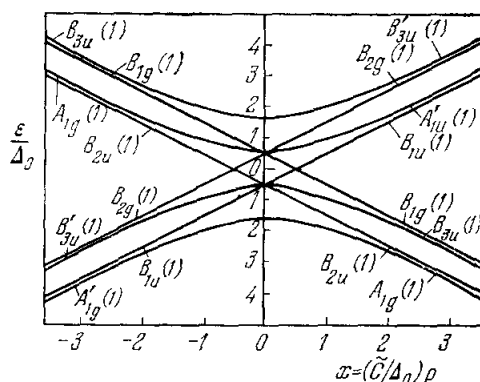


Рис. 12. Энергетический спектр туннельных состояний в аксиально сжатом кристалле ( $\mathbf{p} \parallel [110]$ ,  $x_{y8}$ -модель).

полей линий параэлектрического резонанса как функции приложенных давлений  $p$  (см. рис. 11 <sup>13</sup>).

Гамильтониан, описывающий поведение нецентрального иона в присутствии внешних напряжений,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{\mathcal{H}}_{up}.$$

Гамильтониан ион-решеточного взаимодействия  $\hat{\mathcal{H}}_{up}$ , например для  $\mathbf{p} \parallel [110]$ , имеет вид <sup>60</sup>

$$\hat{\mathcal{H}}_{up} = \mathbf{p} \left[ (S_{11} + 2S_{12}) \hbar (A_{1g}) + (S_{11} - S_{12}) \hbar (E_g) + \frac{S_{44}}{2} \hbar_{xy} (T_{2g}) \right]. \quad (16)$$

$S_{ij}$  — модули упругости кристалла.

Спектр собственных функций и собственных значений для  $\mathbf{p} \parallel [110]$  в предположении эквидистантного спектра ( $\Delta_i = \Delta_0$ ) рассчитан в работе <sup>60</sup>. Схема энергетических уровней приведена на рис. 12. Вид спектров при  $\Delta_1 \neq \Delta_2 \neq \Delta_3$  для  $\mathbf{p} \parallel [111]$  и  $\mathbf{p} \parallel [110]$  получен в <sup>14</sup>. Из соображений симметрии ясно, что при  $\mathbf{p} \parallel [110]$  равновероятно пребывание нецентрального иона в каждой из ям ( $a, c, e, g$ ), а также в каждой из ям ( $h, d, b, f$ ).

Этот вывод следует также из вида волновых функций <sup>60</sup>. При достаточно больших давлениях состояния, энергия которых понижается, описывают туннелирование нецентрального иона главным образом в первой четверке ям. В таких случаях мы будем говорить, что эти ямы преимущественно «населены».

Аналогично можно показать, что  $\mathbf{p} \parallel [001]$  не меняет населенностей ям, а  $\mathbf{p} \parallel [111]$  преимущественно населяет ямы  $b$  и  $h$ , причем  $p_b = p_h$ ,  $p_e = p_d = p_g = p_a = p_c = p_f$ ;  $p_i$  — населенность  $i$ -й ямы.

Спектр нецентрального иона при одновременном действии постоянного электрического поля и давлений оказывается сложным. Энергии термов, определяемые решением секулярного уравнения 8-го порядка, в общем случае не представляются в аналитическом виде. Результаты численного решения для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{p} \parallel [110]$  приведены в работе <sup>61</sup> для нескольких значений константы ион-решеточной связи. Для сравнительно небольших давлений возможно и аналитическое решение задачи <sup>62</sup>.

Сопоставлялись с экспериментом ( $\text{Li}^+$  в KCl) зависимости сдвигов частот от давлений для нескольких переходов. Единственный параметр  $\tilde{C} = S_{44}C/2$  определялся для одного из переходов и оказался равным  $0,185 \text{ Ггц/бар}$  <sup>61</sup>. Для других линий беспараметрическое сопоставление привело к согласию рассчитанных и измеренных сдвигов.

**в) Ион-решеточная релаксация.** Известные в настоящее время работы по измерению времени ион-решеточной релаксации посвящены главным образом температурной зависимости продольного времени. Для его определения используются обычно следующие методы: электрокалориметрический <sup>63, 64</sup>, импульсного насыщения <sup>52, 65</sup>, а также оценка по температурно-зависящей ширине линии <sup>52</sup>.

В первом случае оказалось возможным получить величину времени релаксации  $T_1$  при  $T = 1,4^\circ \text{K}$  <sup>63</sup>.  $T_1$  меньше чем времена парамагнитной релаксации. В параэлектрическом резонансе они порядка  $10^{-8} - 10^{-9} \text{ сек.}$

Вторым методом было определено  $T_1 T_2$  <sup>66</sup>. На рис. 13 изображена зависимость  $T_1 T_2$  от температуры. Допуская, что при использованных малых концентрациях ( $n < 10^{-6} \text{ моль}$ ) линия однородно уширена ион-решеточным взаимодействием, авторы <sup>65</sup> полагают  $T_1 = T_2$  и получают температурную зависимость:  $T_1 \sim 1/T$ . При больших концентрациях ( $n \geq 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$ ) ширина линии определяется, по мнению авторов, лишь диполь-дипольным взаимодействием. Поэтому температурная зависимость  $T_1 T_2$  обязана  $T_1$  и по-прежнему  $T_1 \sim 1/T$ .

В области высоких температур ( $T \geq 12^\circ \text{K}$ ) использовался третий метод. Обнаружен быстрый рост скорости релаксации с температурой (рис. 14).

Время ион-решеточной релаксации вычислялось в <sup>66</sup>. Однофононное приближение и пренебрежение взаимодействием между нецентральными ионами ограничивает применимость результатов областью низких температур и малых концентраций.

Во внешнем электрическом поле  $\mathbf{E} \parallel [001]$  для характерного перехода  $B_{d0} \rightarrow A_{d0}$  в предположении эквидистантного спектра ( $\Delta_i = \Delta_0$ ) вероятность перехода не зависит от электрического поля и определяется



выражением

$$w = 64 \frac{\pi}{h^4} \frac{\Delta_0^3 C^2}{\rho v^5} \frac{e^{2\Delta_0/kT}}{e^{2\Delta_0/kT} - 1}. \quad (17)$$

$\rho$  — плотность кристалла,  $v$  — средняя скорость звука.

Из (17) следует линейная зависимость вероятности релаксационного перехода от температуры при  $2\Delta_0/kT < 1$ . В случае  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$  это условие выполняется при достаточно низких температурах  $T \geq 3^\circ\text{K}$ . Линейная температурная зависимость скорости релаксации в этом температурном

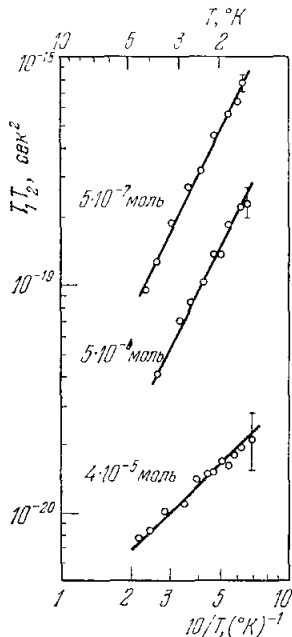


Рис. 13. Произведение  $T_1 T_2$  как функция температуры для различных концентраций  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$ .

$E \parallel [100]$ ,  $\nu_{\text{KCl}} = 35 \text{ Гц}$ .

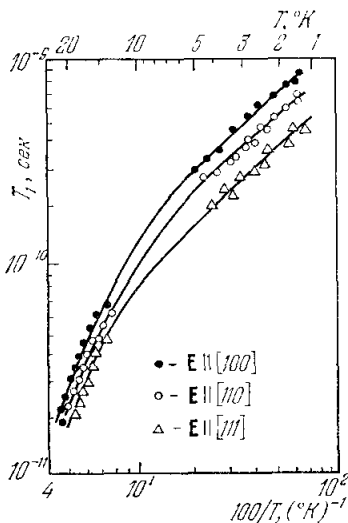


Рис. 14. Время ион-решеточной релаксации  $T_1 \text{ Li}^+$  в  $\text{KCl}$  как функция температуры для различных ориентаций электрического поля.

$\nu_{\text{KCl}} = 35 \text{ Гц}$ ,  $n_{\text{Li}} = 10^{-7} \text{ моль}$ .

интервале действительно наблюдалась в работе <sup>52</sup>. Соплазуется с экспериментом и абсолютное значение времени релаксации:  $T_1 \simeq 5 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$  при  $4^\circ\text{K}$ . Двухфононные процессы, как показывают оценки, не вносят существенного вклада в рассматриваемой области низких температур.

## 6. ФОРМА ЛИНИЙ ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА

Значительную информацию о нецентральных ионах и о кристаллической решетке можно получить, изучая форму линий параэлектрического резонанса. Как и в случае ЭПР, линии параэлектрического резонанса уширяются различного рода дефектами (неоднородные механизмы), ион-ионным и ион-решеточным взаимодействием (однородные механизмы). Обычно ширины линий параэлектрического резонанса велики и сравнимы с резонансной частотой. Это обстоятельство связано с существенным влиянием внутренних электрических полей и напряжений на энергетический спектр (см. гл. 4 и 5).

В области низких температур основными механизмами уширения являются внутренние поля дефектов. Об этом свидетельствуют как экспериментальные исследования<sup>8, 10, 11</sup>, так и теоретические расчеты, о которых подробнее будет сказано ниже. В области высоких температур определяющим является ион-решеточное взаимодействие.

Попыткам рассмотрения механизмов уширения, связанных с дефектами, посвящены работы<sup>8, 11</sup>. В работе<sup>8</sup> заранее предполагалось гауссово распределение внутренних электрических полей и напряжений, что автоматически приводило к такой же форме линии параэлектрического резонанса. Выводы этой работы, однако, не объясняют известные сейчас экспериментальные данные: асимметрию линий параэлектрического резонанса в низких электрических полях, а также не чисто гауссов характер формы. В работе<sup>11</sup> рассматривалось влияние внутренних напряжений на форму линий параэлектрического резонанса. Предполагалось наличие 13 актуальных направлений внутренних напряжений. Произвольно выбиралось 9 разумных значений величин напряжений. Форма линий получалась расчетом числа способов, приводящих к определенному сдвигу частоты (использовалась ЭВМ). Предполагалось, что индивидуальные линии, соответствующие каждому из рассмотренных сдвигов частот, обладали гауссовой формой, ширина которой выбиралась из сопоставления теории и эксперимента. Несколько неожиданна ширина индивидуальной линии, которая оказалась порядка ширины всей линии. Остался открытым и вопрос о природе уширения индивидуальной линии.

Известно, что применение статистической теории формы резонансных линий (см., например, <sup>67-71</sup>) оказалось весьма успешным в ЭПР, ЯМР, оптическом поглощении, эффекте Мёссбауэра. Поэтому представлялось вполне естественным использование статистической теории формы линий и в случае параэлектрического резонанса.

Напомним, что согласно этой теории интенсивность резонансной линии  $I(\omega)$  пропорциональна числу конфигураций дефектов, приводящих к заданному сдвигу  $\Delta\omega$  резонансной частоты в точке наблюдения:

$$I(\omega) = \frac{1}{V^N} \int \dots \int \delta(\omega - \Delta\omega(z_1, \dots, z_N)) p(z_1, \dots, z_N) dz_1 \dots dz_N. \quad (18)$$

$z_i$  описывают положение и любые внутренние переменные  $i$ -го источника уширения,  $p(z_1, \dots, z_N)$  — статистическая весовая функция,  $V$  — фазовый объем, приходящийся на один уширяющий дефект. Явный вид  $\Delta\omega(z_1, \dots, z_N)$  определяется конкретным механизмом уширения. Например, если сдвиг частоты — линейная функция внутренних электрических полей либо напряжений ( $\Delta\omega(z_1, \dots, z_N) = \sum_i \Delta\omega(z_i)$ ), то фурье-образ формы линии записывается в виде

$$n_g G(t) = n_g \int p(z) [1 - e^{-it\Delta\omega(z)}] dz. \quad (19)$$

$n_g$  — плотность дефектов.

В случае, когда сдвиг частоты квадратичен по внутренним полям, форма линии выражается через достаточно сложные интегралы, вычисление которых обычно выполняется на ЭВМ.

Теория формы линий с использованием статистической теории развита для параэлектрического резонанса в работах<sup>56, 72</sup>.

В качестве уширяющих механизмов рассмотрены точечные заряженные дефекты, электрические диполи (в том числе и сами параэлектрические центры), заряженные и незаряженные дислокации.

Оказалось необходимым различать низко- и высокополевые линии. Под высокополевыми понимают линии, ширина которых значительно меньше их резонансного поля. Существенно отличаются также механизмы уширения разрешенных и запрещенных переходов.

В качестве примера были рассмотрены разрешенные переходы для  $E \parallel E' \parallel [001]$ . Этот случай реализуется во многих экспериментальных работах.

а) Высокополевые линии параэлектрического резонанса. Заряженные точечные дефекты приводят к форме линии, промежуточной между лоренцианом и гауссианом. Ширина линии оказывается равной

$$\Delta E \approx 3,8 n_g^{2/3} \frac{Z_e}{\varepsilon}. \quad (20a)$$

$Z_e$  — заряд точечных дефектов,  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная кристалла.

Электрические диполи приводят к лоренцовой форме линии, ширина которой

$$\Delta E \approx \frac{8\pi^2}{9\sqrt{3}} \frac{nex_0}{\varepsilon}. \quad (20б)$$

Заряженные дислокации формируют гауссову линию с шириной

$$\Delta E \sim Q \sqrt{n_g}, \quad (20в)$$

$Q$  — заряд единицы длины дислокации.

Оценки показали, что при малых концентрациях параэлектрических центров основной вклад в ширину вносят точечные дефекты и заряженные дислокации. При больших концентрациях параэлектрических центров существенный вклад вносит взаимодействие между параэлектрическими центрами — «дипольный» механизм уширения. Для разумных значений концентраций дефектов теория объясняет форму и величину ширины наблюдаемых линий параэлектрического резонанса<sup>8, 11</sup>. Подчеркнем, что в рассмотренных случаях форма линии симметрична в соответствии с экспериментом.

Расчеты показали, что внутренние напряжения не уширяют линии рассматриваемых переходов. Этот вывод также согласуется с экспериментом<sup>8</sup>.

б) Низкополевые линии. В работе<sup>72</sup> рассмотрено влияние точечных заряженных дефектов на форму линий. Оказалось, что для низкополевых линий качественно меняется как форма линий, так и концентрационная зависимость ширины. Это связано прежде всего с более существенным, чем в случае высокополевых линий, вкладом в форму линии квадратичных по внутренним полям членов. Можно поэтому ожидать сдвига резонансной частоты и появления асимметрии линии. Результаты вычислений на ЭВМ приведены на рис. 15. Линии в соответствии с экспериментом оказались асимметричными. Ширина бесполовой линии пропорциональна  $n_g^{1/3}$ . С ростом величины резонансного поля асимметрия уменьшается, а ширина растет и в достаточно больших полях линии становятся симметричными.

Внутренние напряжения также приводят к асимметричной форме линии. Однако вклад их в ширину линий разрешенных переходов меньше, чем электрических полей.

в) Влияние направления СВЧ поля. Интересной особенностью влияния внутренних напряжений на форму линий параэлектрического резонанса является ее зависимость от направления СВЧ поля. Рассмотрим это на примере перехода  $A_{up} \rightarrow E_{d0}$  <sup>72</sup>.

Поле внутренних напряжений снимает двукратное вырождение уровня  $E_{d0}$  и сдвигает частоту в каждом из расщепленных состояний на величину

$$\Delta\omega = \mp \left| \sum_i 2\tilde{C}\sigma_{xy}(z_i) \right|. \quad (21)$$

$\sigma_{xy}(z_i)$  — компонента тензора напряжений, создаваемых  $i$ -м дефектом в точке наблюдения.

Из (18) и (21) видно, что если СВЧ поле разрешает переходы только в одно из расщепленных состояний, сохраняется лишь одно крыло  $\omega > 0$

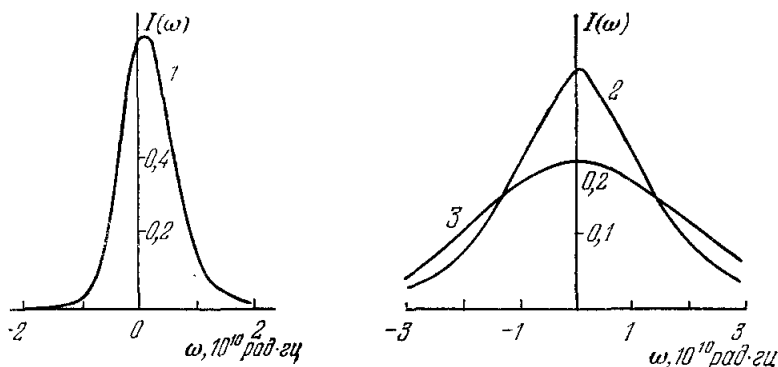


Рис. 15. Форма линий параэлектрического резонанса, уширенных внутренними электрическими полями, в различных резонансных полях:

$E_{\text{рез}} (\text{кВ/см}) = 0$  (1), 5 (2) и 20 (3).

либо  $\omega < 0$ . Такая ситуация может реализоваться, например, для  $E' \parallel [110]$ . Если же  $E' \parallel [100]$ , то разрешены переходы в оба расщепленные состояния, и линия должна иметь оба крыла.

В качестве примера в работе <sup>72</sup> рассмотрена форма линий, уширенных краевыми незаряженными дислокациями, оси которых параллельны кристаллографическому направлению  $[001]$ . Оказалось, что для  $E' \parallel [100]$  форма линии — гауссиан с шириной  $\Delta E \sim \sqrt{n_g}$ , а при  $E' \parallel [110]$  сохраняется только левое крыло гауссиана  $\omega < 0$  с удвоенной по сравнению с первым случаем интенсивностью.

В этой же работе рассмотрено уширение линий параэлектрического резонанса кросс-релаксационным взаимодействием между параэлектрическими центрами. Механизм этот существует при достаточно больших концентрациях нецентральных ионов. Его вклад того же порядка, что и рассмотренного в п. а) уширения из-за электрических полей соседних параэлектрических центров. Однако последнее отсутствует при  $E = 0$  (так как электрический дипольный момент в этом случае равен нулю), тогда как кросс-релаксационный механизм имеет место и при  $E = 0$ .

В заключение отметим, что наблюдаемые линии уширены обычно несколькими механизмами. В этом случае форму линии следует рассчитывать как свертку составляющих линий (см., например, <sup>73</sup>).

## 7. МАГНИТНЫЕ РЕЗОНАНСЫ В КРИСТАЛЛАХ С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Можно было ожидать, что при изучении магнитных резонансов нецентральных ионов либо парамагнитных центров вблизи нецентральных ионов должны обнаружиться специфические эффекты. И, действительно, уже ЯМР нецентральных ионов качественно отличается от ЯМР узельных ионов.

Хотя в настоящее время еще немного резонансных исследований других типов, по теоретические расчеты указывают на особенности и в этих случаях. Эти-то особенности и позволяют получить независимые сведения о нецентральных ионах и парамагнитных центрах вблизи них. Ниже мы рассмотрим ЯМР, ДЭЯР и ЭПР нецентральных ионов.

а) ЯМР нецентральных ионов. Рассмотрим нецентральный ион, обладающий ядерным спином  $I$  и квадрупольным моментом  $q$ , находящийся в кубическом кристалле. Спин-гамильтониан такой системы получен в работе <sup>60</sup>. Оказалось, что, несмотря на нецентральное положение иона, спектр ЯМР не содержит квадрупольных мультиплетов. Это связано с кубической симметрией многоямного потенциала. Внешние воздействия (электрические поля либо давления) понижают симметрию многоямного потенциала, перераспределяя населенности различных потенциальных минимумов (см. гл. 4,5), и возникает отличный от нуля градиент кристаллического поля. Последнее и приводит к квадрупольному расщеплению линий ЯМР.

Расчеты спектра ЯМР  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$  ( $I = 3/2$ ), проведенные в работах <sup>57, 60, 74</sup>, показывают, что во внешних полях спектр состоит из центральной линии на ларморовской частоте и двух сателлитов, обязанных квадрупольному взаимодействию. Положение сателлитов относительно центральной линии для перехода  $3/2, 1/2$  определяется, например для  $\mathbf{E} \parallel [110]$ , выражением

$$h\nu_Q = \frac{1}{4} eqV_{xy}^a P^{[110]} \sin^2 \theta \sin 2\varphi. \quad (22)$$

$\theta, \varphi$  — полярный и азимутальный углы магнитного поля в кристаллографической системе координат,  $V_{xy}^a$  — компонента градиента кристаллического поля в яме  $a$ ,  $P^{[110]} = 8p_a - 1$ .

Зависимость квадрупольного расщепления от температуры и электрического поля (давления) определяется параметром  $P^{[110]}$ . Например, для  $\mathbf{E} \parallel [110]$ ,  $P^{[110]}$  записывается

$$P^{[110]}(E, T) = \frac{(1/2) B^2}{1 + \text{ch}(\sqrt{\Delta^2 + B^2/kT})} \left[ \frac{1}{\Delta^2 + (1/2) B^2} - 2 \frac{\text{ch}(\sqrt{\Delta^2 + B^2/kT})}{B^2 + \Delta^2} \right]. \quad (23)$$

Из (23) видно, что максимальное квадрупольное расщепление должно иметь место при низких температурах и в достаточно больших электрических полях ( $B = 2ex_0E \gg \Delta$ ,  $kT$ ).

Рис. 16 иллюстрирует согласие теории и эксперимента <sup>60</sup> для зависимости квадрупольного расщепления от температуры и давления. На рис. 17 приведена зависимость  $\nu_Q$  от  $E$  <sup>57</sup>. И здесь имеет место согласие теории (формула (23)) и эксперимента. Наконец, на рис. 18 изображена угловая зависимость  $\nu_Q$  для определенного направления электрического поля <sup>57</sup>. Теоретические угловые зависимости (см. формулу (22)) хорошо описывают эксперимент. Это, в частности, подтверждает  $\text{XY}_8$ -модель многоямного потенциала  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$ .

Из сравнения теории и эксперимента<sup>60</sup> был определен важный параметр, характеризующий ион-решеточное взаимодействие  $\tilde{C} = S_{44}C/2$  (см. гл. 5), а также  $\eta = eqV_{xy}^a/\hbar$ . Для  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$  оказалось, что  $\tilde{C} = -0,0082 \text{ см}^{-1}/\text{бар}$ ,  $\eta = 71 \pm 3 \text{ кгц}$ . Независимый эксперимент привел

к значению  $\eta = 73 \text{ кгц}$ <sup>57</sup>. Полученная величина позволила определить градиент кристаллического поля  $V_{xy}^a$ . Оценки этого параметра были проведены в работах<sup>43, 44, 75</sup> в модели точечных ионов. Учитывая грубость модели, можно считать, что рассчитанные значения согласуются с экспериментальными. Приведенная выше величина параметра  $\tilde{C}$  близка к измеренному в работе<sup>61</sup> и вычисленному в работе<sup>62</sup> (см. гл. 5).

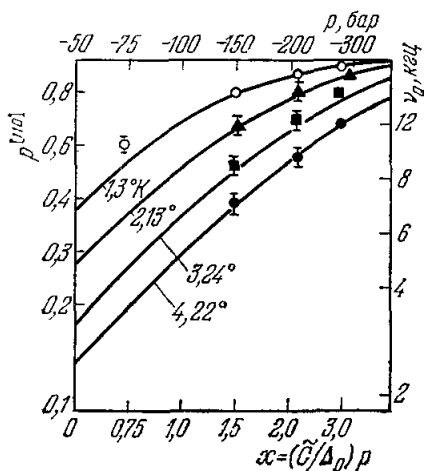


Рис. 16. Квадрупольное расщепление линий ЯМР  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$  как функция аксиальных давлений для различных температур.

Сплошные кривые — теория ( $p \parallel [110]$ ).

6) Двойной электронно-ядерный резонанс парамагнитных центров в кристаллах с нецентральными ионами. В приводимом ниже расчете мы хотим обратить внимание на возможные особенности спектров ДЭЯР парамагнитного центра, в ближайшем окружении которого находится нецентральный ион<sup>76</sup>.

В качестве иллюстрации выбран  $F_A$ -центр в щелочно-галогидном кристалле. В соответствии с экспериментальными результатами<sup>38</sup> предполагалось, что потенциал нецентрального иона вблизи  $F$ -центра — четырехъямный,

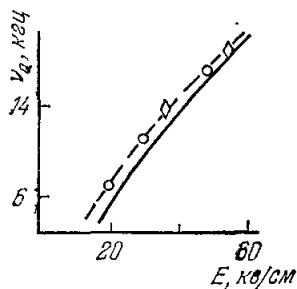


Рис. 17. Квадрупольное расщепление линий ЯМР  $\text{Li}^+$  в  $\text{KCl}$  как функция внешнего электрического поля.

Сплошная кривая — теория.

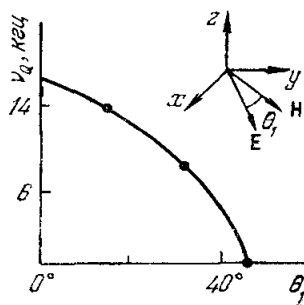


Рис. 18. Зависимость квадрупольного расщепления от ориентации магнитного поля  $H$ .

$E \parallel [110]$ ,  $E = 48 \pm 1,5 \text{ кВ/см}$ ,  $T = 1,4 \pm 0,2^\circ \text{ К}$ .

причем каждый минимум смещен в направлении типа  $[110]$  и оси  $F_A$ -центра (рис. 19). Можно было думать, что внешние электрические поля либо давления, перераспределяя населенности различных потенциальных ям, приведут к изменению сверхтонкого взаимодействия. Расчет подтвердил это предположение. Выбирая магнитное поле в качестве оси квантования,

получим выражение для частот ДЭЯР:

$$h\nu = \left| M \left[ -\frac{g_I \mu_I H}{M} + a_a + \frac{D_{zz}^a}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + D_{xy}^a \times \right. \right. \\ \left. \left. \times (1 - 4p_b) \sin^2 \theta \sin 2\varphi + D_{xz}^a (p_a - p_c) \sin 2\theta (\cos \varphi + \sin \varphi) \right] \right| (E \parallel [110]). \quad (24)$$

$M$  — электронное квантовое число;  $a_a$ ,  $D_{pq}^a$  — соответственно изотропная и анизотропная сверхтонкие константы в яме  $a$ .

Предполагалось, что  $1/a$ ,  $1/D_{pq} \gg \tau$  ( $\tau$  — время ион-решеточной релаксации), так что спектр ДЭЯР определяется сверхтонкими константами, представляющими их статистическое среднее в различных туннельных состояниях.

При  $E = 0$  все ямы равнонаселены, поэтому  $p_n = \text{const} = 1/4$  и два последних слагаемых в (24) отсутствуют. Таким образом включение внешнего электрического поля изменяет угловые зависимости частот ДЭЯР. Благоприятной для наблюдения этого эффекта была бы область низких температур и высоких полей. В работе <sup>76</sup> выяснены также особенности квадрупольной структуры спектров ДЭЯР  $F_A$ -центров с нецентральными ионами.

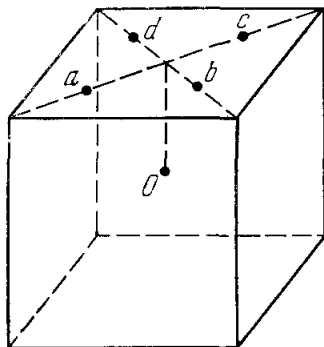


Рис. 19. Схема четырехугольного потенциала  $\text{Li}^+$  вблизи  $F$ -центра в  $\text{KCl}$ .

в) ЭПР нецентральны и о н о в. Рассмотренные ранее нецентральные ионы характеризуются заполненной электронной оболочкой и поэтому не парамагнитны. В ряде работ последних лет наблюдавшиеся особенности спектров ЭПР некоторых парамагнитных примесей трактуются как доказательство их нецентральности. Это относится к  $\text{Cu}^0$  в  $\text{KCl}$  <sup>77</sup>;  $\text{Mn}^0$  в анионной вакансии в  $\text{NaCl}$  <sup>78, 79</sup>;  $\text{Ag}^0$  в анионной вакансии в  $\text{KCl}$  <sup>80</sup>;  $\text{Mn}^+$  в  $\text{KCl}$  <sup>81</sup> и  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{BaO}$  <sup>82</sup>.

В этих работах при температурах  $T > 100^\circ \text{K}$  наблюдался изотропный спектр ЭПР. При понижении температуры до нескольких десятков градусов спектр существенно изменялся и становился анизотропным. Такое изменение спектра объяснено авторами нецентральностью парамагнитных примесей, которая проявляется при достаточно низких температурах. Нецентральностью примесей объяснены и наблюдавшиеся аномалии в температурных зависимостях сверхтонких констант и уширения линий ЭПР.

По наблюдаемым особенностям спектров и сверхтонких констант сделаны выводы о величине и направлении смещения примеси, а также о высоте барьера между минимумами. Последняя согласно <sup>80, 81</sup> порядка сотых эв. Наиболее вероятное направление смещения примесей  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^0$  —  $[111]$ , а для  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Mn}^0$  —  $[100]$ . Разумеется, что для окончательного опознания эффекта нецентральности в этих объектах необходимы еще независимые эксперименты и теоретические расчеты.

В заключение отметим, что в работе <sup>83</sup> было показано, что нецентральный ион обладает орбитальным магнитным моментом. Это может привести к расщеплению туннельных уровней в магнитном поле.

г) С п и н - р е ш е т о ч н а я р е л а к с а ц и я п а р а м а г н и т н ы х ц е н т р о в в к р и с т а л л а х с н е ц е н т р а л ь н ы м и и о н а м и. Присутствие нецентральных ионов в кристаллах приводит к ряду особенностей в спин-решеточной релаксации парамагнитных

центров. Эксперименты проводились с  $F_A(\text{Li})$ -центрами в KCl. Оказалось<sup>84, 85</sup>, что при достаточно низкой температуре ( $T \approx 4,2^\circ\text{K}$ ) время релаксации  $T_1$  резко уменьшается и становится значительно меньшим, чем соответствующая величина для  $F$ -центров в кристаллах без лития. Так

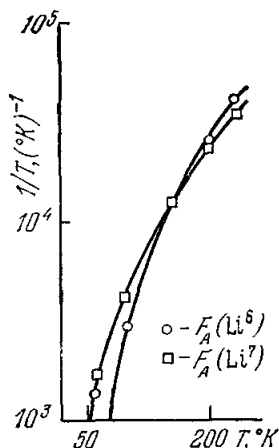


Рис. 20. Температурная зависимость  $1/T_1$   $F_A(\text{Li}^6)$ - и  $F_A(\text{Li}^7)$ -центров в KCl.

$\nu_0 = 2,8 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ ,  $\Theta = 200^\circ\text{K}$  для  $F_A(\text{Li}^7)$  и  $\nu_0 = 4,7 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ ,  $\Theta = 270^\circ\text{K}$  для  $F_A(\text{Li}^6)$ .

$T_1(\text{Li}^6) = 2,1 \pm 0,1 \text{ мсек}$ ,  $T_1(\text{Li}^7) = 3,4 \pm 0,1 \text{ мсек}$ . Эти времена на шесть порядков короче, чем у  $F$ -центров. У последних в идентичных условиях  $T_1 \approx 2,9 \cdot 10^3 \text{ сек}$ . Между тем  $T_1 F_A(\text{Na})$ -центров мало отличается от  $T_1 F$ -центров.

Приведенные выше цифры  $T_1(\text{Li}^6)$  и  $T_1(\text{Li}^7)$  указывают на существенный изотопический эффект. Наконец, в<sup>85</sup> обнаружено, что  $T_1$  не зависит от напряженности внешнего постоянного электрического поля вплоть до  $70 \text{ кВ/см}$ .

Выяснено, что температурные зависимости продольного времени релаксации  $F_A$ - и  $F$ -центров также различны. В<sup>86</sup> показано, что в интервале температур от  $4,2$  до  $20^\circ\text{K}$   $T_1$  не зависит от температуры. В интервале  $55$ — $273^\circ\text{K}$  температурное изменение  $T_1$  (рис. 20) приближенно описывается выражением

$$\frac{1}{T_1} = \nu_0 \operatorname{cosech} \frac{\Theta}{T}. \quad (25)$$

Такая зависимость соответствует влиянию на  $T_1$  локальных колебаний с температурно-независимой амплитудой и характеристической

температурой  $\Theta$ <sup>87</sup>. Локальные колебания, по мнению автора<sup>86</sup>, связаны с туннелированием нецентрального иона, движущегося в четырехъ-янном потенциале.

## 8. РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ГИПЕРЗВУКА НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Нецентральные ионы, как указывалось ранее, обладают упругим дипольным моментом. Переменная акустическая волна резонансной частоты, взаимодействуя с этим моментом, может вызывать переходы между туннельными уровнями нецентральных ионов. Расстояние между туннельными уровнями предлагается изменять внешним электрическим полем. Такие переходы соответствуют акустическим резонансам. Параэлектрический акустический резонанс был предложен в работах<sup>88, 89</sup>. Корректная теория этого явления содержится в работе<sup>89</sup>.

Параупругий акустический резонанс предложен в<sup>90</sup>. Расстояние между уровнями в этом случае регулируется аксиальным давлением.

Гамильтониан взаимодействия акустической волны с нецентральным ионом представляется в виде

$$\hat{\mathcal{H}}' = \cos \Omega t \cdot \sum_{\mu, \nu} h_{\mu}(\Gamma^{\nu}) e_{\mu}(\Gamma^{\nu}). \quad (26)$$

$\Omega$  — частота акустической волны,  $e_{\mu}(\Gamma^{\nu})$  — линейная комбинация амплитуд компонент тензора деформаций  $e_{\alpha\beta} \sim e_{\alpha} \kappa_{\beta} + \kappa_{\alpha} e_{\beta}$ ,  $e_i$  — вектор поляризации,  $\kappa = \bar{k}/|\mathbf{k}|$ ,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор.



Вероятность перехода в единицу времени из состояния  $m$  в состояние  $n$  под действием возмущения (26) равна

$$w_{mn} = \frac{g(\Omega)}{4\hbar^2} \left| \langle m | \sum_{\mu, \nu} h_{\mu}(\Gamma^{\nu}) e_{\mu}(\Gamma^{\nu}) | n \rangle \right|^2. \quad (27)$$

$g(\Omega)$  — фактор формы перехода  $m \rightarrow n$ .

Коэффициенты поглощения оказались аномально большими по сравнению с соответствующей величиной в электронном магнитном акустическом резонансе. Это естественно, так как коэффициент ион-решеточной связи значительно превосходит константы спин-фононного взаимодействия.

а) **Параэлектрический акустический резонанс.** Пусть постоянное электрическое поле направлено вдоль [001]. Схема туннельных состояний представлена на рис. 8. Расчет вероятностей (27) показал, что для акустической волны, распространяющейся вдоль [010] и поляризованной вдоль [100], разрешены переходы  $A_{d0} \rightarrow B_{d0}$ ,  $B_{d0} \rightarrow A_{up}$ ,  $A_{d0} \rightarrow E_{d0}$ . В параэлектрическом резонансе первые два перехода запрещены. Таким образом, параэлектрический акустический резонанс позволяет изучать дополнительные переходы.

Интересно отметить, что пересечение уровней  $A_{up}$  и  $B_{d0}$  создает принципиальную возможность осуществления быстрого (за период, меньший времени ион-решеточной релаксации) инвертирования населенностей этих уровней. Возникает система с отрицательной температурой. Акустическая подсветка может привести в этом случае к возникновению индуцированного излучения когерентных монохроматических акустических колебаний — фононному лазерному эффекту. В отличие от генератора фононов, описанного в (25), в предлагаемом методе не используется электрическая СВЧ накачка.

б) **Параупругий резонанс.** Пусть внешнее давление направлено вдоль [110]. Спектр энергетических уровней представлен на рис. 12. Вычисление  $w_{mn}$  показало, что для продольно-поляризованной акустической волны, распространяющейся вдоль [110], разрешены переходы  $A_{1g} \rightarrow A'_{1g}$ ;  $B_{3u} \rightarrow B'_{3u}$ . Если волна распространяется вдоль [111], разрешенными оказываются переходы  $A_{1g} \rightarrow A'_{1g}$ ;  $A_{1g} \rightarrow B_{2g}$ ,  $A_{1g} \rightarrow B'_{2g}$ ,  $B_{2u} \rightarrow B_{3u}$ ,  $B_{2u} \rightarrow B'_{3u}$ ,  $B_{1u} \rightarrow B_{3u}$ ,  $B_{3u} \rightarrow B'_{3u}$  и  $B_{1u} \rightarrow B'_{3u}$ .

Параупругий резонанс может быть использован и для исследования туннельных состояний ян-теллеровских ионов. В отличие от ЭИР и акустического параэлектрического, этот метод сможет дать непосредственно сведения о туннельных состояниях.

Очевидно, что в предложенных выше параэлектрическом акустическом и параупругом резонансах измерения резонансных полей и давлений позволяют определить основные характеристики туннельных центров — величины расщепления, смещения иона и константы ион-решеточной связи. Поэтому весьма желательна постановка соответствующих экспериментов.

Институт полупроводников  
АН УССР, Киев

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Lombardo, R. O. Pohl, Phys. Rev. Lett. 15, 291 (1965).
2. U. Kühn, F. Lüty, Sol. State Comm. 2, 281 (1964).
3. W. E. Bron, R. W. Dreyfus, Phys. Rev. Lett. 16, 165 (1966); G. Feher, J. W. Shepherd, H. B. Shore, ibid., p. 500.

4. G. Höherl, H. C. Wolf, Phys. Lett. **A27**, 133 (1968).
5. W. E. Bron, R. W. Dreyfus, Phys. Rev. **163**, 304 (1967).
6. L. M. Sander, H. B. Shore, *ibid.* **3**, 1472 (1971).
7. R. A. Herendeen, Bull. Am. Phys. Soc. **13**, 660 (1968).
8. R. A. Herendeen, R. H. Silsbee, Phys. Rev. **188**, 645 (1969).
9. T. L. Estle, B. Dischler, R. W. Timme, Bull. Am. Phys. Soc. **14**, 346 (1969).
10. А. В. Францессон, О. Ф. Дудник, В. Б. Кравченко, ФТТ **12**, 160 (1970).
11. R. W. Timme, B. D. Dischler, T. L. Estle, Phys. Rev. **1**, 1610 (1970).
12. D. Blumenstock, R. Osswald, H. C. Wolf, Phys. Stat. Sol. **b46**, 217 (1971).
13. D. Blumenstock, R. Osswald, H. C. Wolf, Zs. Phys. **231**, 333 (1970).
14. D. Blumenstock, R. Osswald, H. C. Wolf, Proc. of 16th Congress of AMPERE, Academy Romania, Bucharest, 1971, p. 229.
15. W. G. Von Holle, J. H. S. Wang, R. S. Scott, W. H. Flygare, Sol. Stat. Comm. **8**, 1363 (1970).
16. F. Bridges, Bull. Am. Phys. Soc. **15**, 787 (1970).
17. W. Känzig, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 479 (1962).
18. G. Pfister, W. Känzig, Phys. kondens. Materie **10**, 231 (1969).
19. H. U. Beyeler, R. Baumann, W. Känzig, *ibid.* **11**, 286 (1970); G. Pfister, M. Bösch, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 2699 (1970).
20. R. Baumann, H. U. Beyeler, W. Känzig, Helv. Phys. Acta **44**, 252 (1971).
21. K. Knop, W. Känzig, Sol. Stat. Comm. **11**, 791 (1972).
22. K. Knop, W. Känzig, Phys. kondens. Materie **15**, 201 (1972).
23. M. Bösch, H. P. Dreyer, J. Muggli, W. Känzig, Sol. Stat. Comm. **12**, 1027 (1973).
24. M. J. Klinger, E. Blakher, Phys. Stat. Sol. **31**, 515 (1969).
25. D. J. Channin, V. Narayanamurti, R. O. Pohl, Phys. Rev. Lett. **22**, 524 (1969).
26. T. R. Larson, R. H. Silsbee, Phys. Rev. **B6**, 3927 (1972).
27. R. O. Pohl, V. L. Taylor, W. M. Coubany, *ibid.* **178**, 1431 (1969).
28. F. C. Baumann, J. P. Harrison, R. O. Pohl, W. D. Seward, *ibid.* **159**, 691 (1967).
29. P. P. Peressini, J. P. Harrison, R. O. Pohl, *ibid.* **180**, 926 (1969).
30. J. P. Harrison, R. O. Pohl, *ibid.* **182**, 939 (1969).
31. J. P. Harrison, P. P. Peressini, R. O. Pohl, *ibid.* **167**, 856 (1968); J. P. Harrison, P. P. Peressini, R. O. Pohl, *ibid.* **171**, 1037 (1968).
32. M. Gomez, S. P. Bowen, J. A. Krumhansl, *ibid.* **153**, 1009 (1967).
33. A. T. Fiory, Bull. Am. Phys. Soc. **14**, 346 (1969).
34. A. T. Fiory, Phys. Rev. **B4**, 614 (1971).
35. V. Narayanamurti, R. O. Pohl, Rev. Mod. Phys. **42**, 201 (1970).
36. N. E. Byer, H. S. Sack, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 677 (1968).
37. M. Piccirilli, G. Spinolo, Phys. Rev. **B4**, 1339 (1971).
38. F. Rosenberger, F. Lüty, Sol. Stat. Comm. **7**, 983 (1969).
39. B. Fritz, Proc. of 1st Intern. Conference on Location of Exitions in Solids, California University, N. Y., 1968, p. 496.
40. J. A. D. Matthew, Sol. Stat. Comm. **3**, 363 (1965).
41. G. J. Dienes, R. D. Hatcher, R. Smoluchowski, W. D. Wilson, Phys. Rev. Lett. **16**, 25 (1966).
42. W. D. Wilson, R. D. Hatcher, G. J. Dienes, R. Smoluchowski, Phys. Rev. **161**, 888 (1967).
43. R. J. Quigley, T. P. Das, *ibid.* **164**, 1185 (1967).
44. R. J. Quigley, T. P. Das, *ibid.* **177**, 1340 (1969).
45. R. J. Quigley, T. P. Das, Bull. Am. Phys. Soc. **17**, 143 (1972).
46. R. Smoluchowski, Proc. of 15th Colloque of AMPERE, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969, p. 120.
47. Н. Н. Кристофель, Г. Завт, ФТТ **9**, 1582 (1967).
48. М. Д. Глинчук, М. Ф. Дейген, А. А. Кармазин, ФТТ **15**, 2048 (1973).
49. U. Opik, M. Pryce, Proc. Roy. Soc. (Lnd.) **A238**, 423 (1957).
50. I. B. Bersuker, Phys. Lett. **20**, 589 (1966); И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, ФТТ **9**, 2652 (1967).
51. F. S. Ham, Phys. Rev. **A138**, 1727 (1965); *ibid.* **166**, 307 (1968).

52. R. Osswald, H. C. Wolf, *Phys. Stat. Sol.* **b50**, K93 (1972).
  53. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич, Л. М. Подольская, Г. И. Каган, *Методы расчета электронной структуры и спектров молекул*, Киев, «Наукова думка», 1969.
  54. M. C. Hetzler, D. Walton, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 505 (1970).
  55. М. Д. Глинчук, А. А. Кармазин, *ФТТ* **14**, 2770 (1972).
  56. М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук, В. С. Вихнин, *ФТТ* **13**, 2714 (1971).
  57. D. M. Irwin, R. N. Cotts, *Phys. Rev.* **B4**, 235 (1971).
  58. F. Bridges, *Phys. Rev.* **5**, 3321 (1972).
  59. Ч. Пул, *Техника ЭПР спектроскопии*, М., «Мир», 1972.
  60. D. W. Alderman, R. M. Cotts, *Phys. Rev.* **B1**, 2870 (1970).
  61. T. R. Larson, R. H. Silsbee, *ibid.* **B5**, 778 (1972).
  62. А. А. Кармазин, М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук, *ФТТ* **14**, 190 (1972).
  63. S. Kapphan, L. Lütty, *Sol. Stat. Comm.* **6**, 907 (1968).
  64. F. Lütty, *J. de Phys., Suppl. Nr. 4* **28**, C4-120 (1967).
  65. R. Osswald, H. C. Wolf, *Proc. of Colloque of AMPERE*, North-Holland Publishing Company Turku, 1973, p. 437.
  66. А. А. Кармазин, М. Д. Глинчук, *ФТТ* **14**, 2473 (1972).
  67. H. Margenau, *Phys. Rev.* **48**, 755 (1935).
  68. P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 316 (1954).
  69. W. G. Grant, M. W. Strandberg, *Phys. Rev.* **135**, 727 (1964).
  70. A. M. Stoneham, *Rev. Mod. Phys.* **41**, 82 (1969).
  71. М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук, Г. В. Коробко, *ФТТ* **12**, 507 (1970).
  72. M. F. Deigen, M. D. Glinchuk, V. S. Vikhnin, A. Ya. Gogdon, *Phys. Stat. Sol.* **56**, 383 (1973).
  73. М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук, Г. В. Коробко, *УФЖ* **15**, 290 (1970).
  74. М. Ф. Дейген, М. Д. Глинчук, В. С. Вихнин, *УФЖ* **17**, 513 (1972).
  75. W. D. Wilson, M. Blume, *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 1167 (1968).
  76. M. F. Deigen, M. D. Glinchuk, V. S. Vikhnin, *Phys. Stat. Sol.* **53**, 391 (1972).
  77. H. Wegerle, *цит. в* <sup>14</sup> *сборник*, p. 235.
  78. M. Ikeya, *ibid.*, p. 270.
  79. M. Ikeya, *Intern. Conference on Colour Centers in Ionic Crystals*, England, 1971, D-59.
  80. П. Г. Баранов, Р. А. Житников, Н. И. Мельников, *ФТТ* **14**, 2168 (1972).
  81. П. Г. Баранов, Р. А. Житников, Н. И. Мельников, Н. Г. Романов, *ibid.*, стр. 2137.
  82. Л. С. Сочава, Ю. Н. Толпаров, Н. Н. Ковалев, *ФТТ* **13**, 1463 (1971).
  83. А. Б. Ройцин, *ЖЭТФ* **64**, 989 (1973).
  84. H. Ohkura, Y. Mori, M. Hishii, *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 947 (1971).
  85. М. Ф. Дейген, Б. Д. Шанина, В. С. Вихнин, И. М. Зарицкий, А. А. Кончик, Г. Корради, Р. Восна, В. М. Маевский, В. В. Удод, *ФТТ* **15**, 434 (1973).
  86. H. Ohkura, T. Fujiwara, Y. Mori, *J. Phys. Soc. Japan* **29**, 799 (1970).
  87. J. Murphy, *Phys. Rev.* **145**, 241 (1966).
  88. Р. В. Сабурова, *ФТТ* **10**, 299 (1968).
  89. В. С. Вихнин, *ФТТ* **14**, 2785 (1972); V. S. Vihnin, M. F. Deigen, *J. de Phys., Suppl. Nr. 6*, 33, C6-124 (1972).
  90. М. I. Glinchuk, A. A. Karmazin, *Phys. Stat. Sol.* **a15**, K145 (1973).
-