

- [5] Носенко А. Е., Костык Л. В. // УФЖ. 1986. Т. 31. № 1. С. 1425—1427.
 [6] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Храмов В. А. и др. / ФТТ. 1985. Т. 27. № 7. С. 1984—1988.
 [7] Holton W. C., Watts R. K. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 4. P. 1615—1620.

Львовский государственный
 университет им. И. Франко
 Львов

Поступило в Редакцию
 19 апреля 1988 г.
 В окончательной редакции
 10 августа 1988 г.

УДК 548.537.611.43 : 539.124

Физика твердого тела, том 31, в. 2, 1989
 Solid State Physics, vol. 31, № 2, 1989

ЭПР ИОНОВ Ag^{2+} В КРИСТАЛЛЕ SrF_2

М. М. Зарипов, В. А. Уланов, М. Л. Фалин

При замещении катионов решетки в кристаллах типа флюорита ионы двухвалентного серебра (электронная конфигурация $4d^9$) оказываются в электрическом поле восьми отрицательных ионов фтора так, что основной терм свободного иона Ag^{2+} (2D) расщепляется на возбужденный орбитальный дублет 2E_g и основной триплет $^2T_{2g}$. Таким образом, появляется возможность изучения эффекта Яна—Теллера на основном триплетном орбитальном состоянии d -иона с восьмикратной кубической координацией.

Некоторые результаты исследования методом ЭПР ионов Ag^{2+} в кристаллах CdF_2 и CaF_2 были опубликованы в работе [1]. Здесь представляются экспериментальные данные по изучению ионов двухвалентного серебра в кристаллах SrF_2 . Исследуемые кристаллы выращены в графитовом тигле методом Бриджмена в атмосфере смеси гелия и фтора (~5 % по объему). В качестве примеси вводилось металлическое серебро. В результате исследования выращенных кристаллов установлено, что в SrF_2 (так же как в CdF_2 и CaF_2 [1]) в процессе роста кристалла образуются центры одновалентного серебра. Рентгеновское облучение при комнатной температуре вызывает переход этих центров в двухвалентное состояние, что приводит к появлению в исследуемых образцах спектров ЭПР, наблюдаемых при температурах ниже 30 К. Спектры описываются ($T=4.2$ К, $f=9.3$ ГГц) спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида:

$$\mathcal{H} = \beta H_g S + S a I_{\text{Ag}} + \sum_{i=1}^8 (S A^{(i)} I_F^{(i)} - g_n \beta_n H I_F^{(i)}), \quad (1)$$

где $S=I_{\text{Ag}}=I_F=1/2$. Модель центра и оси координат представления теплов СГ (1) приведены на рис. 1.

Тензоры g , $A^{(1)}$, $A^{(2)}$, a аксиальные, в принятой системе координат имеют диагональный вид и описывают угловые зависимости электронного зеемановского, лигандного сверхтонкого (ЛСТВ) с ядрами ^{19}F (I , 2) и сверхтонкого (ЛСТВ) с ядром серебра взаимодействий. Тензор $A^{(1)}$ эквивалентен тензору $A^{(2)}$. Эквивалентные тензоры $A^{(3-8)}$, описывающие ЛСТВ с ядрами ^{19}F ($3-8$), в принятой системе координат имеют пять независимых компонент (симметрия взаимодействия C_s). Однако достигнутая в экспериментах точность не позволяет определить антисимметричные части этих тензоров, поэтому здесь можно говорить лишь о значениях компонент их симметричных частей, диагонализующихся в локальной системе координат, повернутой вокруг оси Y исходной системы координат (рис. 1) на угол γ .

Обычно (при симметрии взаимодействия D_{2h} и выше) параметры СГ могут быть определены из спектров в главных ориентациях парамагнит-

ного комплекса относительно вектора внешнего магнитного поля H . Угловая зависимость расщеплений линий спектра ЭПР используется только для подтверждения найденных параметров. В данном случае «перпендикулярный» ($H \parallel X$) спектр ЭПР оказался сложным, поэтому экспериментальная угловая зависимость расщеплений в спектре от ЛСТВ с лигандами $F(1)$ и $F(2)$ (рис. 1) была использована для оценки параметра A_1 , а его уточнение было достигнуто машинным моделированием «перпендикулярного» спектра. Рис. 2 демонстрирует соответствие экспериментальных и расчетных спектров, подтверждая правильность определенных параметров. Окончательные результаты анализа угловых за-

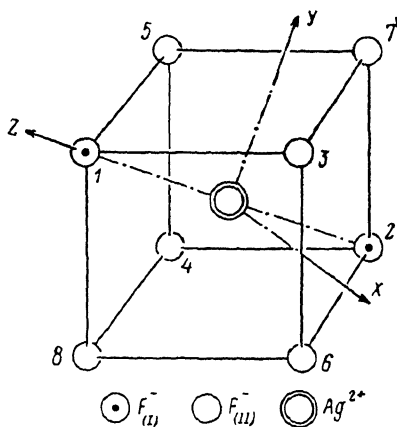


Рис. 1. Модель парамагнитного центра $[AgF_8]^{6-}$ в кристалле SrF_2 .

висимостей в спектрах ЭПР Ag^{2+} в SrF_2 в виде параметров СГ приведены в таблице. Поскольку из-за случайной ошибки в программе машинных расчетов часть параметров для Ag^{2+} в CdF_2 и CaF_2 [1] была определена неверно, здесь приведены также исправленные данные по этим двум объектам.

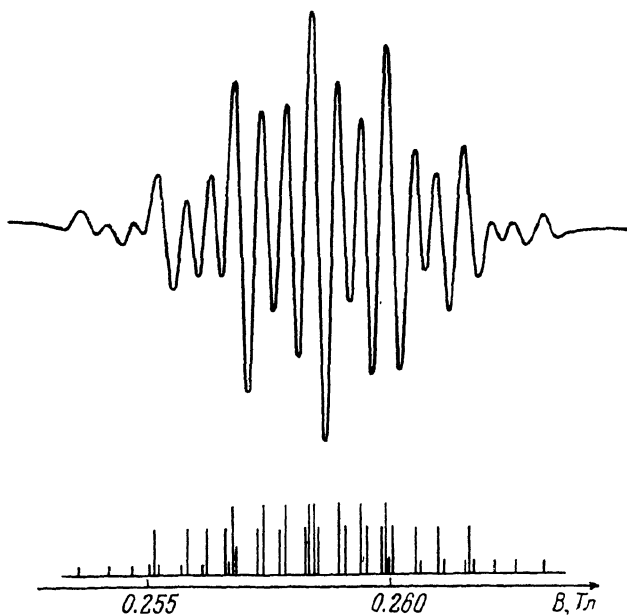


Рис. 2. Экспериментальный (вторая производная сигнала поглощения) и расчетный спектры ЭПР иона Ag^{2+} в SrF_2 в ориентации $H \parallel X$ ($T=4.2$ К, $f=9.37$ ГГц).

Исследование температурной зависимости вида спектров ЭПР обнаружило неодновременное уширение отдельных компонент спектров, характерное также и для ионов Ag^{2+} в CdF_2 и CaF_2 [1]. Такое температурно-зависимое поведение спектров свидетельствует о наличии динамического эффекта Яна—Теллера.

Анализ экспериментальных данных позволяет построить модель исследуемого парамагнитного комплекса в кристалле SrF_2 , в котором ион Ag^{2+} , как и в кристаллах CdF_2 и CaF_2 , имеет координационный много-

Кристалл	g_{\parallel}	g_{\perp}	a_{\parallel}	a_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_x	A_y	A_z	γ , град
			МГц							
CdF_2	1.9221 ± 0.0002	2.5314 ± 0.0005	12 ± 1	30 ± 3	719 ± 5	40 ± 5	9 ± 3	88 ± 6	10 ± 4	52 ± 2
CaF_2	1.9071 ± 0.0002	2.5840 ± 0.0005	0 ± 2	28 ± 3	702 ± 5	55 ± 5	8 ± 3	87 ± 4	9 ± 4	50 ± 2
SrF_2	1.9235 ± 0.0002	2.5780 ± 0.0005	21 ± 1	33 ± 3	692 ± 5	32 ± 5	8 ± 3	85 ± 4	8 ± 4	47 ± 2

Примечание. A_{\parallel} , A_{\perp} — компоненты тензоров $A^{(I-2)}$; A_x , A_y , A_z — компоненты диагонализированных тензоров $A^{(3-3)}$.

гранник в виде искаженного по оси C_3 куба из восьми ионов F^- . При этом орбитальная функция основного состояния магнитного электрона комплекса $[\text{AgF}_8]^{6-}$ состоит главным образом из $|3z^2-r^2\rangle$ -функции центрального иона (система координат согласно рис. 1) с некоторой примесью s - и p -функций лигандных ионов. Причиной искажения, по-видимому, является эффект Яна—Теллера.

Л и т е р а т у р а

[1] Заринов М. М., Уланов В. А., Фалин М. Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2193—2195.

Казанский физико-технический институт КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
11 августа 1988 г.

УДК 548.4

Физика твердого тела. том 31, в. 2, 1989
Solid State Physics. vol. 31, № 2, 1989

О ФОРМЕ КУЛОНОВСКОГО ПОТЕНЦИАЛА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ НА ЭВМ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАТИКИ

А. Н. Вараксин

Одним из распространенных методов моделирования на ЭВМ энергетики образования, миграции и других свойств дефектов в кристаллах является метод молекулярной статки (называемый иначе методом атом-атомных потенциалов, методом статки решетки и т. п.). В этом методе энергия кристалла с дефектом выражается суммой энергий парных взаимодействий (парных потенциалов) частиц, составляющих кристалл. Для ионных кристаллов энергия парного взаимодействия конструируется обычно из короткодействующей части V_{sh} (в виде, например, Борна—Майера) и кулоновской составляющей

$$V_k(r) = Z_i Z_j / r, \quad (1)$$

где Z_i — заряды ионов, r — расстояние между ними.

Потенциал $V(r) = V_k(r) + V_{sh}(r)$, используемый в расчетах методом молекулярной статки, должен удовлетворять ряду требований [1], основные из которых — равновесность и стабильность (идеальный кристалл, в котором ионы взаимодействия по закону $V(r)$, должен обладать минимальной энергией для заданного значения параметра решетки и быть устойчивым по отношению к изменениям координат ионов). На