

1987, 36, 2

УДК 539.2

А. СТОЛОВИЧ, Г. ЛИИДЬЯ

АНИЗОТРОПНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ДЫРОК В KI И RbBr

A. STOLOVITS, G. LIIDIA. AUTOLOKALISEERUNUD AUKUDE ANISOTROOPNE SPINN-VÖRE
RELAKSATSIOON KAALIUMJODIIDIS JA RUBIDIUMBROMIIDIS

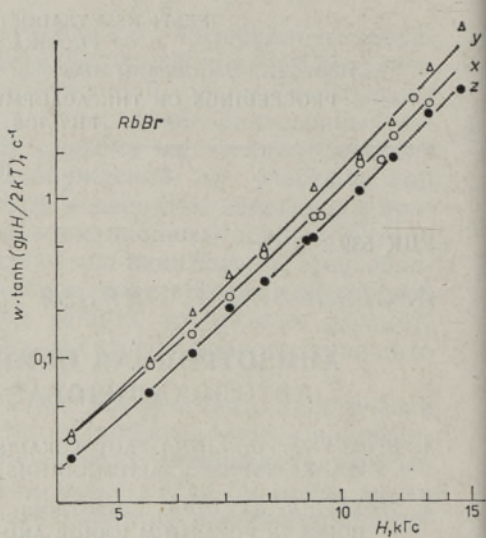
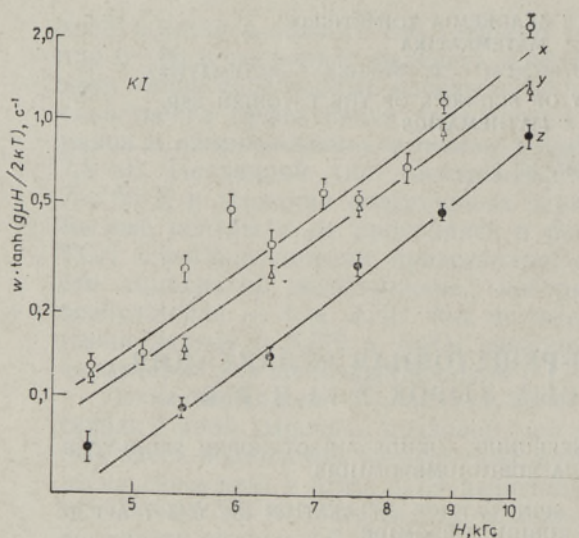
A. STOLOVICH, G. LIIDIA. ANISOTROPIC SPIN LATTICE RELAXATION OF SELF-TRAPPED
HOLES IN POTASSIUM IODIDE AND RUBIDIUM BROMIDE

(Представил К. К. Ребане)

В щелочногалоидных кристаллах с решеткой типа NaCl дырки автолокализуются на двух соседних по направлению $\langle 110 \rangle$ анионах, при этом образуется сильная ковалентная связь между парой анионов, которые сближаются, образуя молекулу X_2^- . Возникший дефект решетки называют V_h -центром [1]. Для объяснения спектральных закономерностей изменения свойств V_h -центров в кристаллах, различающихся анионами и катионами, необходимо знание как свойств молекул X_2^- , так и особенностей их взаимодействия с окружением. До сих пор основное внимание уделялось полносимметричному искажению. Так, изменения максимумов оптических полос поглощения и величины изотропного сверхтонкого взаимодействия в ряду кристаллов, которые различаются катионами, объясняются уменьшением расстояния между ядрами молекулы при увеличении радиуса катионов, окружающих молекулу [2]. Значительно меньше исследованы взаимодействия с решеткой, понижающие симметрию молекулы.

Новую информацию о взаимодействии молекулы X_2^- с окружением дает изучение спин-решеточной релаксации (СРР) V_h -центров. Из зависимости скоростей СРР V_h -центров в KBr от магнитного поля получены величины взаимодействия V_h -центров с четными неполносимметричными колебаниями [3]. Нами здесь исследована СРР V_h -центров в KI и RbBr.

Использовались беспримесные монокристаллы KI и RbBr. Центры окраски создавались рентгеновским излучением при температурах 4,2 или 0,8 К и затем ориентировались линейнополяризованным светом [4]. Скорость СРР измерялась чувствительным люминесцентным методом, описание которого дано в [3]. Зависимость интенсивности люминесценции от времени аппроксимировали методом наименьших квадратов формулой $y = a_0 + a_1 \exp(-t/\tau) + a_2 t$, где второе слагаемое описывает изменение интенсивности, обусловленное СРР V_h -центров, а третье описывает в линейном приближении на порядок более медленное изменение интенсивности, вызванное СРР F -центров. Длина обрабатываемой зависимости фиксировалась и составляла 7τ . Скорости СРР V_h -центров в KI были измерены в интервале магнитных полей H от 4,6 до 10 кГс при температурах $T = 0,38$ и $0,72$ К, а в RbBr при H от 4,3 до 15 кГс и $T = 0,35$ и $0,48$ К. Представленные на рисунке в двойном логарифмическом масштабе зависимости скоростей СРР ω_z , ω_y и ω_x , соот-



Зависимость скорости СРР от величины магнитного поля для $\vec{H}\|\vec{X}$ (x), $\vec{H}\|\vec{Y}$ (y) и $\vec{H}\|\vec{Z}$ (z) в KI и RbBr. Результаты измерений, проведенных при разных температурах, усреднены с учетом $\omega_\alpha \sim \coth(g_\alpha \mu H_\alpha / 2kT)$.

ветствующих направлению магнитного поля вдоль оси молекулы ($\vec{H}\|\vec{Z}\|\langle 1\bar{1}0 \rangle$) и двум перпендикулярным оси молекулы направлениям ($\vec{H}\|\vec{Y}\|\langle 110 \rangle$ и $\vec{H}\|\vec{X}\|\langle 100 \rangle$), свидетельствуют о том, что СРР анизотропна: как в KI, так и в RbBr $\omega_y > \omega_z$, а ω_x имеет промежуточное между ω_z и ω_y значение в RbBr и максимальное в KI.

Для объяснения полученных зависимостей учтем, что скорость однофононного процесса СРР не взаимодействующих парамагнитных центров определяется следующей формулой [3, 5]:

$$\omega_\alpha = \frac{(g_\alpha \mu H_\alpha)^3}{8\pi^2 \hbar^4 Q v^5} \coth\left(\frac{g_\alpha \mu H_\alpha}{2kT}\right) \sum_i \left(c_i \left\langle B_z \uparrow \left| \frac{\partial G}{\partial Q_i} \right| B_z \downarrow \right\rangle \right)^2, \quad (1)$$

где $g_\alpha \mu H_\alpha$ — энергия расщепления спиновых уровней при направлении магнитного поля вдоль оси α ($\alpha = x, y, z$), g_α — компонента g -фактора, Q — плотность кристалла, v — скорость звука, G — гамильтониан дефекта. Релаксация осуществляется взаимодействием дефекта с колебанием Q_i , которое преобразуется по i -му неприводимому представлению группы симметрии V_h -центра D_{2h} , коэффициент c_i связан с разложением Q_i по нормальным колебаниям решетки. Суммирование проводится по всем колебаниям, которые обуславливают переходы с переворотом спина между компонентами крамерсова дублета основного состояния B_z .

Модуляция изотропного сверхтонкого взаимодействия полносимметричным колебанием двухатомной молекулы обуславливает спиновые переходы [6]. Этот механизм СРР зависит от величины магнитного поля как $\omega_\alpha^a = A_\alpha H^3 \coth(g_\alpha \mu H_\alpha / 2kT)$, а его анизотропия определена анизотропией g -фактора. Из приближительной аксиальной симметрии g -фактора V_h -центра следует соотношение $A_x \simeq A_y$.

Механизм СРР Кронига—Ван Флека, обусловленный модуляцией электрического поля V колебаниями решетки, включает подмешивание возбужденных B_x - и B_y -состояний спин-орбитальным и зеемановским взаимодействиям в B_z (состояние B_α преобразуется как α -компонента вектора). Согласно [3], матричный элемент в формуле (1), взятый на

исправленных во втором порядке теории возмущения волновых функциях основного состояния B_z' , выражается через матричный элемент с невозмущенными функциями B_x , B_y и B_z следующим образом

$$\left\langle B_z' \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha\beta}} \right| B_z' \downarrow \right\rangle = \left\langle B_{\alpha} \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial Q_{\alpha\beta}} \right| B_{\beta} \uparrow \right\rangle \frac{(\mu H \lambda)^2}{E^4} h_{\alpha\beta} (\vec{H}/H), \quad (2)$$

где E — средняя энергия B_x - и B_y -состояний, λ — величина спин-орбитального взаимодействия. Подставляя формулу (2) в (1), получим, что СРР механизма Кронига—Ван Флека зависит от величины магнитного поля как $\omega_{\alpha}^d = D_{\alpha} H^5 \coth(g_{\alpha} \mu H_{\alpha} / 2kT)$. Электронно-колебательное взаимодействие осуществляется модуляцией Q_{xy} колебанием кристаллического поля (нормальное колебание преобразуется как произведение координаты α на β), а Q_{yz} и Q_{zx} колебаниями как кристаллического, так и внутримолекулярного поля. Зависимость от направления магнитного поля при взаимодействии с колебанием $Q_{\alpha\beta}$ содержится в безразмерных

коэффициентах $h_{\alpha\beta}(\vec{H}/H)$ (см. [3]). В таблице приведены их значения для KI и RbBr при направлении магнитного поля вдоль осей X , Y , Z .

Так как $h_{\alpha\beta}(\vec{H}/H)$ для колебаний разной симметрии качественно различаются, то взаимодействие с каждым неполносимметричным колебанием дает характерную зависимость скорости СРР от направления магнитного поля. Рассмотрим подробнее анизотропию СРР для двух перпендикулярных оси молекулы направлений. Из равенства $h_{xy}(H_x/H) = h_{xy}(H_y/H)$ следует, что взаимодействие с Q_{xy} дает одинаковую скорость СРР. Так как $h_{yz}(H_x/H) = 0$, а $h_{yz}(H_y/H) \neq 0$, то Q_{yz} активно при $\vec{H} \parallel \vec{Y}$ и неактивно при $\vec{H} \parallel \vec{X}$. Взаимодействие с Q_{zx} приводит к переходам

с переворотом спина, если $\vec{H} \parallel \vec{X}$, и не приводит, если $\vec{H} \parallel \vec{Y}$. Следовательно, различие D_x и D_y определяется как неодинаковостью $h_{yz}(H_y/H)$ и $h_{zx}(H_x/H)$, так и различием во взаимодействии с Q_{yz} и Q_{zx} . Зависимость механизма Кронига—Ван Флека от направления магнитного поля определяется не только анизотропией g -фактора (см. формулу (1)), но и особенностями взаимодействия с неполносимметричными колебаниями, заключенными в матричных элементах формулы (2).

Анализ результатов экспериментов начнем с рассмотрения анизотропии g -фактора, причем учитываем, что $\omega_{\alpha} \sim g_{\alpha}^3$. Компоненты g -фактора V_h -центров в KI и RbBr приведены в таблице. В KI отношение $(g_u/g_z)^3 = 1,7$ хорошо согласуется с отношением $\omega_y/\omega_z \approx 2$. Малому увеличению ω_x по сравнению с ω_y соответствует такое же поведение g -фактора. В RbBr отношение $\omega_z < \omega_y$ согласуется с отношением $g_z < g_y$,

Постоянные СРР $D(10^{-6} \text{ с}^{-1} \cdot \text{кГс}^{-5})$ и $A(10^{-4} \text{ с}^{-1} \cdot \text{кГс}^{-3})$, безразмерные постоянные $h_{\alpha\beta}$ и g -фактор (из [2]) для V_h -центров в KI и RbBr

Параметр	KI			RbBr		
	$\vec{H} \parallel \vec{Z}$	$\vec{H} \parallel \vec{Y}$	$\vec{H} \parallel \vec{X}$	$\vec{H} \parallel \vec{Z}$	$\vec{H} \parallel \vec{Y}$	$\vec{H} \parallel \vec{X}$
D	$3,6 \pm 2,0$	$3,9 \pm 2,0$	$6,4 \pm 4,0$	$7,2 \pm 0,6$	$14,0 \pm 1,0$	$9,3 \pm 1,0$
A	$4,2 \pm 1,0$	$9,0 \pm 2,0$	$10,0 \pm 2,0$	$1,5 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,7$
g	1,9037	2,266	2,29	1,9846	2,1524	2,1683
h_{yz}	1,12	1,60	0	2,73	1,70	0
h_{zx}	0,89	0	1,49	0,79	0	0,72
h_{xy}	0	0,65	0,65	0	0,70	0,70

однако для направлений в плоскости, перпендикулярной оси молекулы, $\omega_x < \omega_y$ не согласуется с анизотропией g -фактора, $g_x > g_y$. По крайней мере здесь требуется учет взаимодействия с неполносимметричными колебаниями.

Выше мы показали, что скорость СРР зависит от магнитного поля как $\omega = (AH^3 + DH^5) \coth(g\mu H/2kT)$. Кривые на рисунке есть аппроксимация зависимостей этой формулой. Параметры аппроксимации A и D для каждого направления магнитного поля приведены в таблице. В использованном интервале магнитных полей анизотропия СРР в KI сводится к механизму модуляции сверхтонкого взаимодействия, а в RbBr — к механизму Кронига—Ван Флека. Точность определения D в KI и A в RbBr недостаточна для их различения при разных направлениях магнитного поля. Среднее значение A в KI больше, чем в RbBr. Это естественно, и обусловлено как большей плотностью фононных состояний в KI, так и большим, чем в Br_2^- , перекрытием волновых функций валентных электронов молекулы I_2^- , что вызывает более крутую зависимость изотропного сверхтонкого взаимодействия от расстояния между ядрами двухатомной молекулы. Эффективность механизма Кронига—Ван Флека в KI меньше, чем в RbBr. Это несколько неожиданно, потому что $(\lambda/E)^2$ в KI в 4 раза больше, чем в RbBr. Из формул (1) и (2) следует, что полученное отношение между значениями D в исследованных кристаллах может быть обусловлено меньшим электронно-колебательным взаимодействием в KI. Количественный анализ электронно-колебательных взаимодействий будет проведен в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М., «Мир», 1978.
2. Schoemaker, D. Phys. Rev., **B7**, № 2, 786—801 (1973).
3. Лийдья Г. Г., Соовик Т. А., Столович А. Л. ЖЭТФ, **87**, № 9, 1010—1017 (1984).
4. Delbecq, C. J., Hayes, W., Yuster, P. H. Phys. Rev., **121**, № 4, 1043—1050 (1961).
5. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., «Наука», 1972.
6. Corradi, G., Vihkin, V. S., Gromovoi, Yu. S., Zaritskii, I. M. J. Phys. Chem Solids, **42**, № 11, 995—1007 (1981).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
15/IX 1986