

ПОФРАГМЕНТНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ФОРМИРОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТРУКТУРНОГО И МАГНИТНОГО ПОРЯДКА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОГО КРИСТАЛЛА CsCuCl_3

*В.К.Воронкова, Л.В.Мосина, А.Е.Усачев,
Ю.В.Яблоков*

Кристалл CsCuCl_3 , построенный из цепочек октаэдров $[\text{CuCl}_6]^{4-}$, имеющих общую грань, претерпевает при температуре 420 К фазовый переход от симметрии гексагональной структуры ($P6_3/mmc$) к геликоидальной $P6_122$ [1-3]. Ниже температуры фазового перехода каждый октаэдр вытянут вдоль одного из направлений связи $\text{Cu}-\text{Cl}$, а ионы меди расположены на 0.42 \AA от оси b_1 и направление связи $R_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ составляет угол с этой осью. Наличие геликоидальных деформаций означает, что имеются нечетные деформации октаэдров наряду с обычными четными вследствие $E \times e$ ян-теллеровского эффекта. Для интерпретации этой нетривиальной ситуации предложено несколько принципиально разных моделей [4,5]. Ввиду отсутствия экспериментальных фактов нельзя однозначно решить, связано ли появление нечетных деформаций с природой одиночного центра [4] или это эффект корреляции искажений соседних центров [5].

Магнитные свойства CsCuCl_3 описаны моделью, в которой ферромагнитные цепочки связаны слабым антиферромагнитным взаимодействием, причем наблюдается геликоидальная модуляция ферромагнитных цепочек вдоль оси c . Предполагают, что геликоидальная модуляция является следствием антисимметричного взаимодействия [6,7].

Для выяснения того, какие свойства CsCuCl_3 являются следствием кооперативных взаимодействий, а какие связаны с природой одиночных ионов или парных обменных взаимодействий, предприняты изоморфное разбавление CsCuCl_3 в диамагнитной матрице CsMgCl_3 и исследование методом ЭПР смешанных кристаллов $\text{CsMg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.005 - 0.05$). В [8] описаны результаты исследования особенностей эффекта Яна-Теллера ионов Cu^{2+} в $\text{CsMg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_3$ ($x = 0.005 - 0.01$). Данная работа посвящена изучению смешанных кристаллов с более высокой концентрацией ионов Cu^{2+} ($x = 0.02 - 0.05$), когда появляется вероятность замещения ионов Mg ионами Cu^{2+} в ближайших позициях: внутри цепочки и между цепочками. Необходимо установить типы пар, которые реализуются в данном кристалле, и характер парных взаимодействий.

Измерения проведены на частоте $\nu_1 = 9.3 \text{ ГГц}$ при температуре от 300 до 4.2 К и на частоте $\nu_2 = 37.2 \text{ ГГц}$ при $T = 4.2 \text{ К}$. Начиная с $T \sim 40 \div 50 \text{ К}$ в спектрах наряду с сигналами одиночных ионов Cu^{2+} с $S = 1/2$ отчетливо детектируются дополнительные сигналы (ДС). Вид спектров ЭПР ДС, концентрационная и температурная зависимость их интенсивности позволяют отнести их к сигналам от обменно-связанных

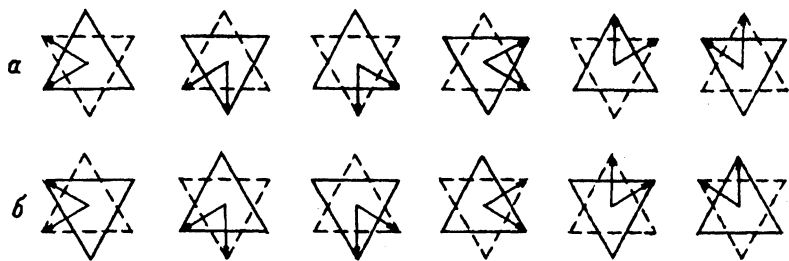


Рис. Проекция двух октаэдров с общей гранью (общая грань показана штрихами) на плоскость ab с указанием возможных вариантов направления длинных связей в двух октаэдрах.

При переходе от верхнего октаэдра к нижнему проекция длинной связи поворачивается на 60° по часовой стрелке (а) или против (б).

пар $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ (JS_1S_2 , $J < 0$) [9]. Спектры обусловлены переходами в нижнем мультиплете с суммарным спином $S = 1$, эффективная величина расщепления которого больше $h\nu_1$. Угловая зависимость спектров ЭПР на частоте ν_1 указывает на наличие шести магнитно-неэквивалентных центров $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$; положения сигналов от каждого центра удовлетворительно описываются эффективным спин-гамильтонианом.

$$\mathcal{H} = \beta H \{g\} \hat{S} + \hat{S} \{D\} \hat{S}, \quad (1)$$

где $\{g\}$ — матрица параметров, обычно называемая g -тензором; $\{D\}$ — тензор тонкой структуры. Направления главных осей $\{g\}$ -и $\{D\}$ -тензоров шести магнитно-неэквивалентных центров связаны друг с другом вращением вокруг оси кристалла c на 60° . Эти результаты показывают, что детектируются внутрипечочные пары, длинные оси октаэдрического окружения которых переходят друг в друга при вращении вокруг оси c на 60° . Мы считаем, что это пары $\text{Cu}_i-\text{Cu}_{i-1}$, образованные ионами меди, замещающими ионы магния в двух ближайших октаэдрах с общей гранью. Обменное взаимодействие между ионами меди в октаэдрах с общей гранью практически не исследовалось. Ввиду отсутствия центра инверсии спин-спиновое взаимодействие между указанными ионами содержит антисимметричную часть [10] и, следовательно, $\{D\}$ -тензор в (1) является суммой вкладов от симметричного анизотропного и антисимметричного взаимодействий [9]. Компоненты $\{g\}$ были вычислены с учетом данных для одиночных ионов Cu^{2+} в $\text{CsMg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_3$ [8].

Из согласования экспериментальной и теоретической угловой зависимости резонансных полей переходов определены главные значения (с точностью до знака) и ориентация тензора тонкой структуры $\{D\}$

$$|D_{zz}| = (1.1 + 0.05) \text{ см}^{-1}, \quad |D_{xx}| = (0.65 + 0.05) \text{ см}^{-1}, \quad |D_{yy}| = (0.45 + 0.05) \text{ см}^{-1}.$$

Компоненты D_{zz} и D_{xx} лежат в плоскости, близкой к ac ; направление D_{zz} составляет угол $\sim 18^\circ$ с осью c .

На рисунке, а схематически представлены варианты взаимного расположения длинных осей в двух ближайших октаэдрах, когда реализуется та же последовательность изменения искажений, что и в цепочках CsCuCl_3 . Однако в диамагнитной матрице можно ожидать и пары с противоположным направлением изменения искажения (см. рисунок, б), так

как энергетически все варианты эквивалентны. Если в парных фрагментах ион меди расположен на оси b_1 , то варианты, приведенные на рисунке a , b , попарно совпадают. Если уже в парных фрагментах имеет место выход иона Cu^{2+} от оси b_1 , то за счет разного наклона $R_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ два набора из шести магнитно-неэквивалентных центров могут различаться разворотом тензора тонкой структуры.

В спектрах ЭПР на частоте $\nu_2 = 37.2$ ГГц для некоторых ориентаций кристалла детектируется незначительное расщепление каждого из сигналов от шести магнитно-неэквивалентных центров. Наблюдаемые спектры позволяют считать, что в $\text{CsMg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_3$ реализуется не шесть, а двенадцать магнитно-неэквивалентных центров $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$, магнитные оси которых попарно близки, что указывает на выход меди от оси b_1 уже в парном фрагменте. Отметим, что результаты изучения одиночных центров Cu^{2+} в $\text{CsMg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_3$ [8] говорят о расположении меди в изолированном октаэдрическом фрагменте на оси b_1 . Так как выход иона меди от оси b_1 является одним из проявлений нечетных мод деформаций, полученные данные свидетельствуют в пользу того, что природа возникновения нечетных мод связана с корреляцией искажений соседних октаэдров [5].

Список литературы

- [1] Schleuter A.W., Jacobson R.A., Rundle R.E. // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. N 2. P. 277-280.
- [2] Kroese C.J., Tindemanns van Eyndhoven J.C.M., Maaskant W.J.A. // *Solid State Commun.* 1971. V. 9. P. 1707-17.
- [3] Crama W.J. // *Acta Crystallogr. B.* 1981. V. 37. 2133. p
- [4] Haije W.G., Maaskant W.J.A. // *J. Phys. C.* 1987. V. 20. P. 2089-2096.
- [5] Чиботару Л.Ф. // *Mol. Phys.* 1992 (in press).
- [6] de Jongh L.J., Miedema A.R. // *Adv. Phys.* 1974. V. 23. 1 p.
- [7] Adachi K., Achiwa N., Mekata M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1980. V. 49. N 2. P. 545-553.
- [8] Воронкова В.К., Усачев А.Е., Яблоков Ю.В. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. С. 2524-2525.
- [9] Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. *Парамагнитный резонанс обменных кластеров.* М.: Наука, 1988. 181 с.
- [10] Moriya T. // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. N 1. P. 91-99.

Казанский физико-технический
институт КНЦ РАН

Поступило в Редакцию
15 декабря 1992 г.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ

В № 4 за 1993 год в статье В.К.Воронковой, Л.В.Мосиной, А.Е.Усачева, Ю.В.Яблокова «Пофрагментное изучение методом ЭПР формирования особенностей низкотемпературного структурного и магнитного порядка янтеллеровского кристалла CsCuCl_3 » по вине авторов допущена неточность принципиального характера.

Приведенные в статье численные значения D_{zz} , D_{xx} , D_{yy} соответствуют записи гамильтониана (1) в представлении индивидуальных спинов $S_1 = S_2 = 1/2$. Для спинового гамильтониана (1) в представлении суммарного спина $S = 1$ (как он дан в тексте статьи) компоненты тензора тонкой структуры равны половинным значениям соответствующих параметров D_{ii} в представлении индивидуальных спинов:

$$D_{zz} = (0.55 + 0.05) \text{ см}^{-1},$$

$$D_{xx} = (0.32 + 0.05) \text{ см}^{-1},$$

$$D_{yy} = (0.23 + 0.05) \text{ см}^{-1}.$$

Авторы приносят извинения за допущенную неточность.