

УДК 538.91—405 537.611.43

ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ Rb_2CdCl_4

Т. А. Иванова, А. Е. Усачев, Ю. В. Яблоков

На основании данных ЭПР Cr^{3+} изучены структурные изменения в кристалле Rb_2CdCl_4 , возникающие при фазовом переходе и дальнейшем понижении температуры. Рассмотрено влияние этих изменений на спектры Cu^{2+} в Rb_2CdCl_4 . Показано, что температурная перестройка спектров ЭПР центров CuCl_6 определяется электронно-колебательными взаимодействиями.

Кристалл Rb_2CdCl_4 относится к структурному типу K_2NiF_4 с пространственной группой симметрии $I_{4/mmm}$ [1]. Эффект Яна—Теллера в кристаллах такого типа (K_2ZnF_4 , Cu^{2+}) был изучен в [2]. Представляло интерес изучить особенности вибронных взаимодействий в изоструктурном кристалле с анионами хлора. Вместе с тем, в кристалле Rb_2CdCl_4 при температуре $T_0=143$ К происходит фазовый переход (ФП) типа смещения, связанный с разворотом анионных октаэдров вокруг оси [110] [1]. Поэтому в настоящей работе ставилась также задача определения параметров ФП при использовании в качестве метки ионов Cr^{3+} , Cu^{2+} и оценки влияния структурных изменений на вибронные взаимодействия.

Монокристаллы Rb_2CdCl_4 с примесями Cr^{3+} (0.1 %—3 %) и Cu^{2+} (0.1 %—5 %) выращивались методом Бриджмена в запаянных кварцевых ампулах. Кристаллы выростали в виде заостренных цилиндрических стержней $\phi=(8-16)$ мм и высотой до 30 мм. Для исследований ЭПР выбирались образцы в виде тонких пластинок с осью [001], перпендикулярной плоскости пластин. Замечено, что эти оси направлены по радиусу стержня. Наблюдалась тенденция к образованию сростков.

1. Э П Р Cr^{3+}

При $T=300$ К в кристалле Rb_2CdCl_4 наблюдается спектр ЭПР с характерной для аксиальных центров угловой зависимостью [3], описываемой параметрами: $g_{\parallel}=1.980\pm 0.001$, $g_{\perp}=1.985\pm 0.001$, $D=41.1$ мТл. Ось z комплекса совпадает с осью [001] (здесь и далее обозначения кристаллографических осей относятся к тетрагональной фазе $I_{4/mmm}$). При понижении температуры до $T_0=143$ К характер угловой зависимости не изменяется, но происходит увеличение D до 43.1 мТл. При $T=T_0$ высокотемпературный спектр ЭПР исчезает и появляются линии ЭПР низкотемпературного спектра. Трансформация спектра носит скачкообразный характер. Изучение угловых зависимостей спектра ЭПР Cr^{3+} при $T < T_0$ показало, что: а) в спектре наблюдается 4 типа центров, магнитные параметры которых совпадают, а центры различаются ориентацией главных осей $\{g\}$ и $\{D\}$ тензоров; б) симметрия центров понижается до ромбической, а возникающая при ФП ромбическая компонента кристаллического поля параллельна оси [110] или $[\bar{1}\bar{1}0]$; в) углы между главными осями тензоров $\{g\}$ и $\{D\}$ и соответствующими осями $\langle 001 \rangle$ кристалла для разных центров совпадают; г) угловые зависимости резонансных линий ЭПР Cr^{3+} всех 4-х центров

хорошо описываются в модели разворота анионных октаэдров вокруг оси $[110]$ ($[1\bar{1}0]$) на угол $\pm\beta$ [4].

Температурная зависимость угла разворота β , являющегося параметром порядка ФП, получена при изучении угловых зависимостей Cr^{3+} и уточнена по методике, описанной для Gd^{3+} в CsSrCl_3 [5] (рис. 1). Из рисунка видно, что при $T=T_0$ наблюдается скачок β от 0 до 3.7° , а при понижении температуры β увеличивается до 9.5° при $T=4.2$ К. Наблюдается также скачкообразное возникновение ромбической компоненты кристаллического поля $E=3$ мТл и увеличение ее до 16.5 мТл при 4.2 К. Аксиальная составляющая D уменьшается до 39.6 мТл при $T=4.2$ К. При $T \rightarrow T_0^\pm$ в спектре ЭПР не наблюдалось критического уширения линий.

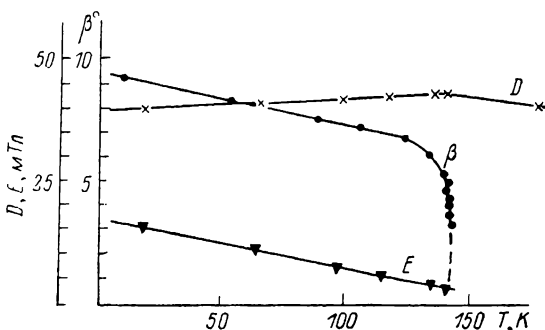


Рис. 1. Температурная зависимость угла разворота β и параметров тонкой структуры D , E спектра ЭПР Cr^{3+} в Rb_2CdCl_4 .

2. Э П Р Cu^{2+}

При $T > T_0$ спектр ЭПР Cu^{2+} имеет аксиальную симметрию с $g_{\perp} = 2.245 \pm 0.002$, $g_{\parallel} = 2.030 \pm 0.002$. Сверхтонкая структура (СТС) не разрешается. Ось z комплекса совпадает с осью $[001]$.

При $T=4.2$ К наблюдаются два типа спектров ромбической симметрии с параметрами (оси x , y , z направлены вдоль осей $\langle 001 \rangle$)

$$g_x^I = g_y^{\text{II}} = 2.355 \pm 0.001; \quad A_x^I = A_y^{\text{II}} = (6.80 \pm 0.03) \text{ мТл};$$

$$g_y^I = g_x^{\text{II}} = 2.133 \pm 0.003; \quad A_y^I = A_x^{\text{II}} < 1.8 \text{ мТл};$$

$$g_z^I = g_z^{\text{II}} = 2.030 \pm 0.001; \quad A_z^I = A_z^{\text{II}} = (5.30 \pm 0.03) \text{ мТл}; \quad A_z^{\text{Cl}} = (2.10 \pm 0.03) \text{ мТл}.$$

Здесь A_z^{Cl} — лигандная СТС от ядер хлора, расположенных вдоль оси z комплекса. При вращении H в плоскости (010) линии СТС раздваивались и при $\theta=20^\circ$ наблюдалось 8 примерно эквидистантных линий (рис. 2, δ), что указывает на суперпозиционную структуру спектров типа I и II. В плоскости (001) эффекты наложения спектров проявлялись в меньшей мере, чем в (010) . При отклонении H от оси $[100]$ в плоскости (001) уменьшалась интенсивность и увеличивалась ширина компонент СТС, раздвоения линий не наблюдалось.

Анализ модели разворота жесткого октаэдра на угол $\pm\beta$ вокруг оси $[110]$ ($[1\bar{1}0]$) показал, что в плоскости (010) идентичные спектры дают центры, отличающиеся направлением оси вращения, а в плоскости (001) — направлением угла разворота. Следовательно, для каждой из позиций I и II должны наблюдаться угловые зависимости двух спектров, для которых максимумы g -факторов смещены относительно оси $[100]$ на угол

$$\alpha = \pm \arctg [2g_{ij}^2 / (g_{ii}^2 - g_{jj}^2)],$$

где $i=z$, x ; $j=x$, y для плоскостей (010) и (001) соответственно. Величина угла разворота β , найденная из угловой зависимости компонент СТС в плоскости (010) , составляет 5.4° . То обстоятельство, что суперпозиционная структура спектра сильнее проявляется в плоскости (010) , чем в (100) , объясняется большим значением α для этой плоскости. Величины g_x , g_y , g_z ,

измеренные для суммарного спектра вдоль кристаллографических осей, отличаются от соответствующих главных значений g -фактора вдоль молекулярных осей незначительно (на -0.0015 , -0.0005 и $+0.0020$).

При изменении температуры в интервале $4.2 \text{ K} < T < T_0$ в большинстве исследованных образцов Rb_2CdCl_4 Cu^{2+} наблюдалась слабая температурная зависимость g_x , g_y -факторов, а величина g_z оставалась постоянной в пределах ошибок эксперимента (рис. 3). Переход к тетрагональной симметрии при повышении температуры происходил следующим образом. При $T \approx (30-40) \text{ K}$ в спектре возникал и постепенно увеличивался по

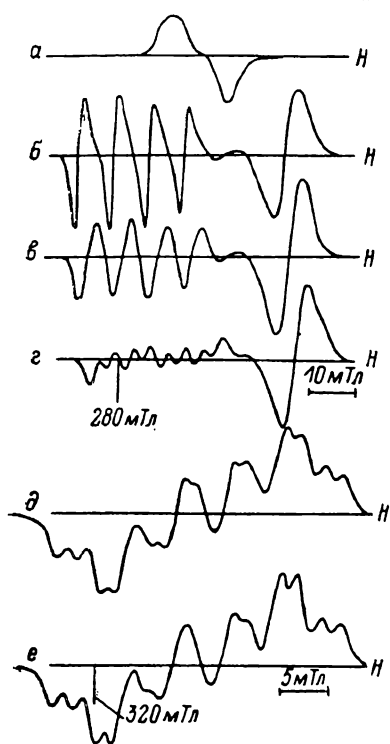


Рис. 2. Спектры ЭПР Cu^{2+} в Rb_2CdCl_4 . $\nu = 9.343 \text{ ГГц}$.

а — $T = 200 \text{ K}$, $\mathbf{H} \perp [001]$; б — $T = 4.2 \text{ K}$, $\mathbf{H} \perp [010]$, $\theta = 90^\circ$; в — $T = 4.2 \text{ K}$, $\mathbf{H} \perp [010]$, $\theta = 80^\circ$; г — $T = 4.2 \text{ K}$, $\mathbf{H} \perp [010]$, $\theta = 70^\circ$; д, е — $T = 4.2 \text{ K}$, $\mathbf{H} \parallel [001]$; экспериментальный и теоретический спектры соответственно. Угол θ отсчитывается от оси $[001]$.

интенсивности сигнал с $g_z = 2.245$. Группа сверхтонких линий с $g_x = 2.355$ и неразрешенная линия с $g_y = 2.133$ постепенно сближались, уменьшаясь при этом по интенсивности, и при $T \approx 140 \text{ K}$ исчезали совсем. В некоторых образцах имела место значительно более сильная температурная зависимость g_x , g_y -факторов, показанная на рис. 3 штрихами. Величины g_x , а также $(g_x + g_y)/2$ при этом не изменялась. Переход к тетрагональной симметрии в этих образцах происходил в узком диапазоне температур при $T = T_0 \pm 2 \text{ K}$.

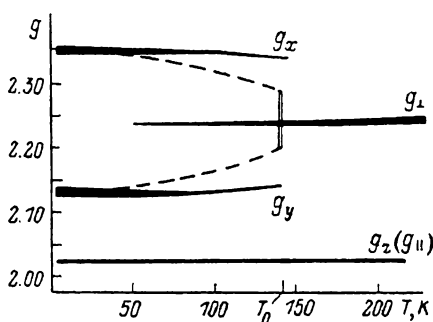


Рис. 3. Температурная зависимость g -факторов Cu^{2+} в кристалле Rb_2CdCl_4 .

Увеличение ширины сплошных линий соответствует увеличению интенсивности сигнала.

3. Обсуждение результатов

При введении парамагнитной примеси Cr^{3+} и Cu^{2+} в кристалл Rb_2CdCl_4 возможны несколько типов позиций парамагнитных ионов. Анализ угловых и температурных зависимостей параметров ЭПР показывает, что примеси замещают ионы Cd^{2+} в тетрагонально сжатом вдоль $[001]$ октаэдре Cl. Сопоставление результатов ЭПР Cr^{3+} в Cs_2CdCl_4 [6] с нашими данными показывает, что наблюдаемые нами спектры ЭПР Cr^{3+} в Rb_2CdCl_4 относятся к центрам с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда. Сопоставление полученных нами результатов по углу разворота анионных октаэдров из спектров ЭПР Cu^{2+} ($\beta = 5.4^\circ$ при $T = 4.2 \text{ K}$) и Cr^{3+} (рис. 1) с данными по Mn^{2+} ($\beta = 3.1^\circ$ при $T = 77 \text{ K}$) [4] показывает, что характер примесного иона существенно влияет на параметр порядка ФП в ближайшей к «дефекту» окрестности кристалла. Используя рентгеноструктурные данные [4], в приближении вращения жесткого анионного октаэдра при ФП вокруг $[110]$ можно вычислить угол разворота $\beta = 7.1^\circ$

при $T=108$ К. Наиболее близким к этой величине является угол из данных ЭПР Cr^{3+} . При понижении температуры после ФП искажения решетки продолжают вплоть до 4.2 К. При этом аксиальная составляющая кристаллического поля уменьшается, а ромбическая компонента вдоль [110] увеличивается. Отметим, что составляющие поля вдоль направлений [100] и [010] остаются равными между собой.

Рассмотрим влияние описанных выше искажений кристаллической решетки при ФП на температурную зависимость g -фактора комплексов CuCl_6 . Гамильтониан взаимодействия иона Cu^{2+} в E -состоянии с нормальными колебаниями комплекса с учетом низкосимметричных искажений может быть записан в виде [3, 7]

$$\hat{H} = V_1 \rho (\hat{U}_\varepsilon \sin \varphi + \hat{U}_\theta \cos \varphi) + \frac{M \omega^2 \rho^2}{2} + V_3 \rho^3 \cos 3\varphi + V_2 \rho^2 (-\hat{U}_\theta \cos 2\varphi + \hat{U}_\varepsilon \sin 2\varphi) + \Delta \hat{U}_\theta + \gamma \hat{U}_\varepsilon, \quad (1)$$

где V_1, V_2, V_3 — константы электронно-ядерных взаимодействий 1, 2 и 3 порядка; $V_k = M \omega^2 / 2$ — потенциальная энергия ядер, Δ и γ — расщепления E состояния кристаллическим полем тетрагональной и ромбической симметрии соответственно, операторы \hat{U}_θ и \hat{U}_ε — матрицы Паули, действующие в пространстве состояний $|\theta\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$ и $|\varepsilon\rangle = |x^2 - y^2\rangle$. Для тетрагонально сжатого октаэдра ($\gamma=0$) адиабатический потенциал (АП) имеет два нижних эквивалентных минимума. Наблюдаемая нами при $T > T_0$ величина $g_{\parallel} > 2$ однозначно свидетельствует, что центры CuCl_6

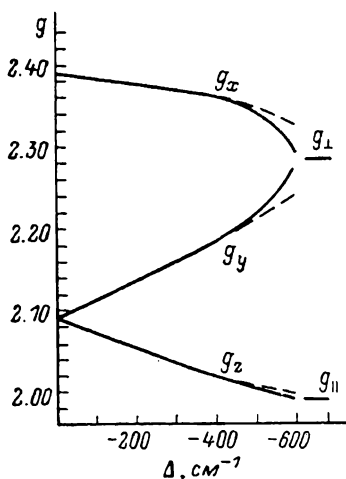


Рис. 4. Зависимость g -факторов в минимуме АП от величины Δ при $V_1=9000 \text{ см}^{-1}/\text{Å}$, $V_2=0$, $V_3=-60000 \text{ см}^{-1}/\text{Å}^3$, $V_k=45000 \text{ см}^{-1}/\text{Å}^2$; $U_{xx}=U_{yy}=U_{zz}=0.05$.

Сплошные линии — $\gamma=0$, штриховые — $\gamma=\Delta/10$.

при этой температуре имеют динамическую природу, т. е. мигрируют между минимумами АП с частотой $\nu_n > \Delta \nu_{\text{ЭПР}}$. $\Delta \nu_{\text{ЭПР}} = \Delta g \beta H / \hbar$ — разность частот ЭПР в минимумах АП. При $T=4.2$ К $\nu_n < \Delta \nu_{\text{ЭПР}}$ комплексы стабилизированы в минимумах АП, и наблюдаются спектры типа I и II, описанные выше. Поскольку при ФП составляющие кристаллического поля вдоль [100] и [010] равны, а при развороте вокруг [110] молекулярные оси комплекса x и y , направленные вдоль связей металл—лиганд, остаются эквивалентными, АП при $T < T_0$ также имеет два нижних эквивалентных минимума. Увеличение тетрагональной составляющей кристаллического поля при повышении температуры приводит к сближению минимумов АП к $\varphi_0=180^\circ$ и соответственно, к изменению g -факторов.

Нами были рассчитаны изменения g -факторов в минимумах АП при изменении Δ от 0 до величин, проводящих к слиянию минимумов АП в один при $\varphi_0=180^\circ$. Решая матрицу гамильтониана (3) на волновых функциях $|Q\rangle$ и $|\varepsilon\rangle$ и минимизируя полученные выражения энергии комплекса по ρ и φ , мы определяли в точках минимума АП коэффициенты волновых функций основного состояния. Вычисление g -факторов проводилось по формуле (7) из [8]. В отличие от [7, 8] (где аналогичная задача решена для случая $\gamma=0$) при вычислении энергии и волновых функций основного состояния мы не вводили ограничение $\Delta \ll 4E_{\text{ЯТ}}$ ($4E_{\text{ЯТ}}$ — величина расщепления E — состояния при учете вибронных взаимодействий). При определении устойчивой конфигурации комплекса энергия минимизировалась как по ρ с точностью ($\pm 0.0005 \text{ Å}$), так и по φ с точностью ($\pm 0.5^\circ$),

тогда как в [7, 8] принято, что минимум по ρ всегда совпадает с минимумом, найденным в линейном приближении. Результаты расчета приведены на рис. 4. Видно, что для описания слабой температурной зависимости $g_x(T)$, $g_y(T)$ (сплошная линия на рис. 3) достаточно изменений Δ на $\sim 4\%$. При этом изменение g_x -фактора должно быть не меньше, чем изменение g_x , что в эксперименте не наблюдается. Сильная температурная зависимость g_x и g_y предполагает изменение Δ не менее чем на 50%, но в отличие от эксперимента параметры g_x и $(g_x + g_y)/2$ должны при этом существенно изменяться. Некоторый произвол в выборе констант АП, используемых в расчете, оправдан тем, что при изменении их величин (в том числе и при $\gamma \neq 0$) смещаются положения минимумов АП по ρ и φ . Зависимость g -факторов от Δ сохраняет свои особенности ($g_x \neq \text{const}$, $(g_x + g_y)/2 \neq \text{const}$), которые для экспериментальных зависимостей $g(T)$ не характерны. По-видимому, структурные изменения, происходящие при ФП и дальнейшем понижении температуры, не оказывают заметного влияния на зависимость $g(T)$. Температурные изменения спектров связаны в основном с заселением возбужденных вибронных состояний и последующим туннелированием.

При АП с двумя нижними эквивалентными минимумами следует ожидать слабую температурную зависимость g -факторов. В этом случае с повышением температуры заселяются возбужденные вибронные состояния, энергия которых меньше высоты потенциального барьера между минимумами АП. По оценкам [8] при расстоянии до ближайшего возбужденного состояния $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ изменение g -факторов составляет ~ 0.0013 при изменении температуры на 10 К. Такой же ход температурной зависимости g -факторов наблюдался и в наших экспериментах. Усредненный спектр с $g_1 = 2.245$ обязан комплексам, туннелирующим между минимумами АП. То, что динамический и статический центры сосуществуют в области температур ΔT , показывает, что условие усреднения ($\nu_{\text{т}} > \Delta \nu_{\text{впр}}$) выполняется не для всех центров одновременно. Это может быть обусловлено влиянием случайных деформаций, а также взаимодействием ЯТ центров через поле фононов [9]. Интересно отметить, что для тетрагонально сжатых октаэдров CuCl_6 , а также CuF_6 в K_2ZnF_4 [2] интервал ΔT составляет $\sim 100 \text{ К}$, тогда как в ЯТ комплексах с кубической и тригональной симметрией температурная перестройка спектров происходит в узком диапазоне температур ($< 10 \text{ К}$), т. е. динамический и статический центры одновременно практически не наблюдаются [10, 11].

Сильную температурную зависимость g_x, g_y -факторов (штриховые линии на рис. 3) можно объяснить только в предположении наличия в кристалле ромбической составляющей кристаллического поля, приводящей к неэквивалентности всех 3 минимумов АП. В этом случае температурная зависимость g -факторов объясняется релаксационными переходами между основной и возбужденной ядерной конфигурацией. Экспериментальные данные соответствуют энергии расщепления $\delta \sim 100 \text{ см}^{-1}$ (при интервале до третьего минимума значительно больше δ) [12]. Наличие ромбической компоненты кристаллического поля в отдельных образцах мы склонны объяснять появлением направленной деформации в плоскости (001), возникновение которой возможно из-за особенностей технологии выращивания монокристаллов, а не деформациями при ФП.

В данной работе мы ограничились кластерной моделью при обсуждении эффекта Яна—Теллера в кристалле с ФП. Какие-либо специфические особенности, которые могло бы внести взаимодействие мягкой моды с ЯТ центром, в спектрах ЭПР не обнаружены. Об этом свидетельствует сопоставление экспериментальных данных с результатами в изоструктурном кристалле без ФП $\text{K}_2\text{ZnF}_4 : \text{Cu}^{2+}$ [8, 9]. По-видимому, здесь существенно то, что в кристалле Rb_2CdCl_4 мягкой модой является ротационная мода симметрии A_g [13], которая не активна в линейном приближении. Вопрос о возможном влиянии квадратичных членов вибронного взаимодействия с участием мягкой моды требует специального рассмотрения.

- [1] Емельянова Л. С., Петраковская Э. А., Ефимов В. Н., Степанов В. Г. ФТТ, 1984, т. 26, № 6, с. 1844—1846.
- [2] Аникеенко О. А., Гумеров Р. М., Еремин М. В., Иванова Т. А., Яблоков Ю. В. ФТТ, 1984, т. 26, № 8, с. 2249—2253.
- [3] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мнр, 1973. 350 с.
- [4] Aleksandrov K. S., Etemyanova L. S., Kokov I. I. Sol. St. Commun., 1985, vol. 53, N 10, p. 835—839.
- [5] Усачев А. Е., Яблоков Ю. В., Львов С. Г. ФТТ, 1981, т. 23, № 5, с. 1438—1443.
- [6] Kay D., McPherson G. L. J. Phys. C, 1981, vol. 14, N 22, p. 3247—3253.
- [7] Бур Г. Л. ФТТ, 1976, т. 18, № 6, с. 1627—1630.
- [8] Riley M. J., Hitchman M. A., Reinen D. Chem. Phys., 1986, vol. 102, N 1—2, p. 11—28.
- [9] Еремин М. В., Иванова Т. А., Яблоков Ю. В., Гумеров Р. М. Письма в ЖЭТФ, 1983, № 5, с. 226—228.
- [10] Borches R. H., Kansaki A., Abe H. Phys. Rev. B, 1970, vol. 2, N 1, p. 23—27.
- [11] Ziatdinov A. M., Zaripov M. M., Yablokov Yu. V., Davidovich R. L. Phys. St. Sol. (b), 1976, vol. 78, vol. 11, p. K69—K71.
- [12] Yablokov Yu. V., Usachev A. E., Ivanova T. A. Proceed. of the 10th conference of coordin chem. Smolence. Bratislava, CSSR, 1985, p. 501—506.
- [13] Александров К. С., Безносиков С. В., Мисюль С. В. Препринт № 381Ф. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1986. 49 с.

Казанский физико-технический институт
КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
11 сентября 1987 г.