

меньшее влияние на электрооптические свойства кристаллов НБС. Различие, по-видимому, заключается в особенностях строения электронных оболочек иона лантана. Влияние редкоземельных ионов на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков отмечалось и ранее [7], но природа этого явления еще не установлена.

Л и т е р а т у р а

- [1] P. V. Lenzо, E. G. Spenser, A. A. Ballman. Appl. Phys. Lett., 11, 23, 1967.
- [2] E. L. Venturini, E. G. Spenser, P. V. Lenzо, A. A. Ballman. J. Appl. Phys., 39, 343, 1968.
- [3] A. J. Fox. J. Appl. Phys., 44, 254, 1973.
- [4] О. Ф. Дудник, Ю. Л. Копылов, В. Б. Кравченко. Письма ЖЭТФ, 18, 407, 1973.
- [5] В. В. Воронов, Н. В. Карлов, Г. П. Кузьмин, Ю. С. Кузьминов, Б. А. Курицын, С. М. Никифоров, В. В. Осико, А. М. Прохоров. Квантовая электроника (в печати).
- [6] Ю. С. Кузьминов. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. «Наука», М., 1975.
- [7] S. T. Lin, R. B. Maciolk. J. Electronic Mat., 4, 91, 1975.

Физический
институт им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
11 апреля 1977 г.
В окончательной редакции
30 мая 1977 г.

Физика твердого тела, том 19, в. 10, 1977
Solid State Physics, vol. 19, № 10, 1977

КОРРЕЛЯЦИЯ ИСКАЖЕНИЙ БЛИЖАЙШИХ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИХ ЦЕНТРОВ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ В КРИСТАЛЛЕ $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

М. М. Зарипов, А. М. Зиятдинов, Ю. В. Яблоков, Р. Л. Давидович

В настоящей работе сообщаются результаты изучения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) обменно-связанных пар ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в кристалле $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $x=0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$). Исследование проведено на радиоспектрометре $E=12$ фирмы «Вариан», на частотах 9.26 и 37 ГГц при $T=4.2$ К. Показано, что ян-теллеровские (ЯТ) искажения ближайших комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ не являются независимыми.

Точечная группа симметрии комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в кристалле $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot S_6$ (группа симметрии кристалла R_3^- ; $Z=4$ [1, 2]). Детальные рентгеноструктурные расшифровки кристалла $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют, приведенные ниже рассуждения опираются на структурные данные, полученные в [3] для $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и на заключениях [1, 2] об изоструктурности этих кристаллов.

Основное состояние иона $\text{Cu}(\text{II})$ в кристаллическом поле октаэдра с тригональными искажениями двукратно вырождено [4], и вследствие теоремы Яна-Теллера конфигурация ядер $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ неустойчива по отношению к низкосимметричным колебаниям кристалла. В полном соответствии со сказанным в кристалле $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 4.2 К наблюдается статический ЯТ спектр ЭПР, состоящий из трех квартетов линий сверхтонкой структуры (СТС), для каждого из которых одно из направлений $\langle 100 \rangle$ является выделенным. Спектр описывается следующими параметрами: $g_2=2.473$, $g_1=2.102$, $A_2=107 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $A_1=17 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, $Q=9 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$. (Далее под g_1 , g_2 , A_1 и A_2 будем подразумевать именно эти значения). Отсутствие особенностей в поведении спектра ЭПР при направлениях постоянного магнитного поля вблизи или вдоль оси

$\langle 111 \rangle$ позволяет заключить [5, 6], что доминирующая роль в формировании структуры нижних вибронных уровней энергии октаэдрических ЯТ комплексов в исследуемом кристалле принадлежит локальным деформациям кристаллической решетки. Именно локальные деформации ответственны за стабилизацию комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в состояниях с определенными направлениями тетрагонального искажения.

В силу случайного характера распределения локальных деформаций следовало ожидать, что при низких температурах будут наблюдаться два типа обменно-связанных пар ближайших ионов $\text{Cu}(\text{II})$: а) пары с параллельными (ферродисторсионные пары) и б) пары с перпендикулярными (антиферродисторсионные пары) направлениями осей g -тензора. Действительно, в принципе структура кристалла допускает возникновение обменных взаимодействий между ионами меди обоих типов пар, поскольку две вершины одного октаэдра $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ связаны двумя независимыми структурными мостиками, включающими водородные связи, с двумя вер-

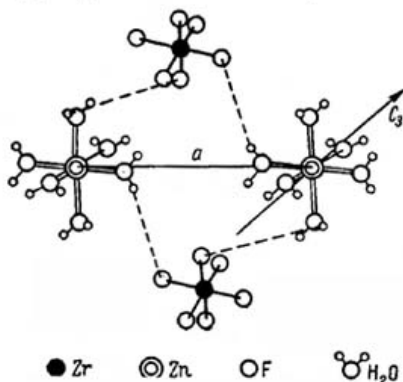


Рис. 1. Схематическое изображение фрагмента структуры кристалла $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Показаны два комплекса $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, занимающие ближайшие узлы кристаллической решетки и два независимых структурных мостика, соединяющие эти комплексы. ($a=6,58 \text{ \AA}$) — расстояние между ближайшими ионами $\text{Zn}(\text{II})$, C_3 — ось элементарной ячейки.

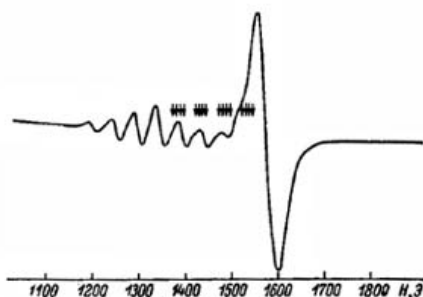


Рис. 2. Спектр ЭПР обменно-связанных пар иона $\text{Cu}(\text{II})$ в кристалле $(\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8})\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (половинные поля).

Стрелками показаны ожидаемые положения линий СТС антиферродисторсионных пар. $H \parallel \langle 100 \rangle$, $\nu=9,26 \text{ ГГц}$, $T=4,2 \text{ К}$.

пинами другого октаэдра [3]. В то же время, как это легко понять с помощью рис. 1, вероятность возникновения обменных взаимодействий между $d_{x^2-y^2}$ орбиталями ближайших ионов меди, образующих ферродисторсионные пары, в три раза меньше соответствующей вероятности для ионов, образующих антиферродисторсионные пары. Очевидно и то, что каждому данному направлению тетрагонального искажения ЯТ комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ соответствует только одно параллельное и два перпендикулярных к нему направления искажения ближайшего ЯТ комплекса. Отсюда следует, что при отсутствии корреляции осей искажения ближайших ЯТ комплексов образование обменно-связанных антиферродисторсионных пар в девять раз более вероятно, чем образование обменно-связанных ферродисторсионных пар.

Изучение спектра ЭПР иона $\text{Cu}(\text{II})$ в кристалле $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})\text{ZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x=0,05, 0,1, 0,2, 0,4$) показало, однако, что в них образуются только ферродисторсионные пары. Однозначное подтверждение этого заключения дает анализ спектра запрещенных переходов, наблюдаемых в половинных по отношению к основному спектру полях. Действительно, в случае образования антиферродисторсионных пар линии СТС отвечающего им спектра ЭПР в половинных полях при $H \parallel \langle 100 \rangle$ должны были бы характеризоваться частотами [7]

$$\nu(m_1, m_2) = [(g_1 + g_2) \beta H + A_1 m_1 + A_2 m_2] / h,$$

где h — постоянная Планка, β — магнетон Бора, m_1 и m_2 — ядерные магнитные квантовые числа, принимающие значения $\pm 1/2$, $\pm 3/2$. Причем природа спектра в половинных полях такова [4], что даже при одинаковой вероятности образования обоих типов пар спектр, соответствующий антиферродисторсионным парам, должен быть интенсивней спектра ферродисторсионных пар. Однако спектры ЭПР показывают (рис. 2), что в половинных полях присутствуют только линии, характеризующиеся при $H \parallel \langle 100 \rangle$ частотами

$$\nu(M) = (2g_i\beta H + A_i M)/h,$$

где $M = m_1 + m_2$, $g_i(A_i) = g_1(A_1)$ или $g_2(A_2)$. Интенсивности сверхтонких компонент спектра ЭПР, характеризующего параметрами $2g_i$ и A_i , относятся друг к другу как 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1. Т. е. в половинных полях наблюдаются только спектры, соответствующие ферродисторсионным парам ионов Cu (II) [7]. Иначе говоря, направления тетрагональных искажений соседних ЯТ комплексов в рассматриваемых кристаллах скоррелированы. Из анализа угловой зависимости линий ЭПР обменных пар, расположенных вблизи спектра одиночных ионов Cu (II), следует, что параметр обменного взаимодействия $|J| \sim 10^{-2}$ см⁻¹.

В кристалле (Cu_{0,01}Zn_{0,99})ZrF₆·6H₂O спектр ЭПР в половинных полях не регистрируется. Однако положения линий СТС обменных пар вблизи одиночных ионов Cu (II) не зависят от концентрации примесного иона. Это позволяет заключить, что и в кристалле с низким содержанием меди направления тетрагонального искажения соседних ЯТ комплексов также скоррелированы друг с другом. Отсутствие же спектра в половинных полях связано в этом случае со слабой интенсивностью линий (согласно [4], примерно в 10⁶ раз меньшей, чем у спектра одиночного иона Cu (II)), находящейся за порогом чувствительности спектрометра.

В заключение отметим, что обнаруженный эффект скоррелированности тетрагональных искажений соседних примесных ЯТ комплексов показывает локальную природу кооперативного эффекта ЯТ и обосновывает возможность его модельного теоретического описания.

Авторы выражают признательность Б. З. Малкину за интерес к работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] Р. Л. Давидович, Т. Ф. Левчишина, Т. А. Кайдалова, Ю. А. Буслаев. Изв. АН СССР. Неорганич. матер., 6, 493, 1970.
- [2] М. М. Зарипов, А. М. Зиатдинов, Ю. В. Яблоков, Р. Л. Давидович, Т. Ф. Левчишина. ФТТ, 17, 1164, 1975.
- [3] S. Ray, A. Zalkin, D. H. Templeton. Acta Cryst., B29, 2741, 1973.
- [4] С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. «Наука», М., 1972.
- [5] И. Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. «Химия», Л., 1976.
- [6] D. P. Vreen, D. C. Krupka, T. J. V. Williams. Phys. Rev., 179, 241, 1969.
- [7] J. W. CalvaHouse, D. P. Schinke. Phys. Rev., 187, 671, 1969.

Казанский
физико-технический институт КФ АН СССР

Поступило в Редакцию
30 мая 1977 г.