

СТАТИЧЕСКИЙ, ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ ЯНА—ТЕЛЛЕРА В КРИСТАЛЛЕ CsMgCl₃

В. К. Воронкова, А. Е. Усачев, Ю. В. Яблоков

Кристалл CsMgCl₃ относится к кристаллам типа CsNiCl₃ (*P3₁/m1n*), основным структурным мотивом которых являются колонки вдоль оси *C₃* тригонально вытянутых октаэдров (MgCl₆)⁴⁻, имеющих три общих апсиона [1]. Настоящая работа посвящена изучению методом ЭПР в диапазоне температур 4,2—300 К особенностей эффекта Яна—Теллера (ЭЯТ) ионов Cu²⁺, изоморфно замещающих ионы Mg в центрах октаэдров хлора. Монокристаллы CsMg_{1-x}Cu_xCl₃ (*x*=0.005÷0.05) выращивались методом Бриджмена в запаянных кварцевых ампулах.

В соответствии с наблюдаемыми свойствами следует выделить три типа спектров: низкотемпературный, высокотемпературный и промежуточный. В низкотемпературном спектре (*T* < 40 К) наблюдаются сигналы от шести центров Cu²⁺ с характерными для статического ЭЯТ угловыми зависимостями. Спектр ЭПР каждого центра описывается спин-гамильтонианом аксиальной симметрии

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_{z_i} + g_{\perp} \beta (H_{x_i} \hat{S}_{x_i} + H_{y_i} \hat{S}_{y_i}) + A_{\parallel} \hat{S}_{z_i} I_{z_i} + A_{\perp} (\hat{S}_{x_i} I_{x_i} + \hat{S}_{y_i} I_{y_i}) \quad (1)$$

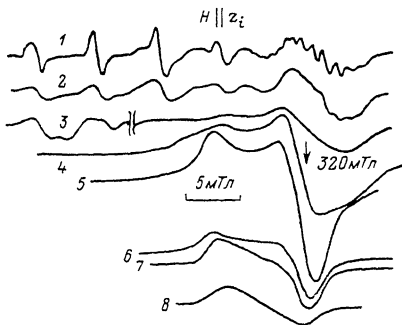
с $g_{\parallel}^{\text{н.т}} = 2.320 \pm 0.001$, $A_{\parallel}^{\text{н.т}} = 118 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{\perp}^{\text{н.т}} = 2.07 \pm 0.01$, $A_{\perp}^{\text{н.т}} < 15 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; *x_i*, *y_i*, *z_i* (*i*=1—6) — главные оси *g*- и *A*-тензоров. Оси *z_i* комплексов (CuCl₆)⁴⁻ расположены симметрично относительно оси *C₃* кристалла

и составляют с ней угол 56,5°. При ориентации **H** || *C₃* все шесть центров становятся эквивалентными и в спектре ЭПР наблюдаются четыре линии СТС (сверхтонкой структуры), расщепленные лигандными сверхтонкими взаимодействиями с ионами хлора ($A_{\text{Cl}} \sim 12 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

В высокотемпературном спектре (*T* > 200 К) наблюдается один тип сигнала с неразрешенной СТС, описываемый спин-гамильтонианом (1) со значениями $g_{\parallel}^{\text{в.т}} = 2.147$, $g_{\perp}^{\text{в.т}} = 2.157$, $\Delta H_{\parallel} = 10.6 \text{ мТл}$, $\Delta H_{\perp} = 13.5 \text{ мТл}$. Ось *z* *g*-тензора совпадает с осью *C₃* кристалла.

В промежуточной области температур (40 К < *T* < 200 К) обнаружено появление и трансформация нового типа спектра (см. рисунок). При ориентации **H** || *z_i* и *T* > 40 К компоненты СТС начинают селективно упираяться, сдвигаться в область высоких полей, расщепляться и уменьшаться по интенсивности по мере повышения температуры. Спектр частично приобретает форму, характерную для поликристаллических образцов. Одновременно возрастает интенсивность нового спектра порошкообразного типа с неразрешенной СТС (см. рисунок). Главные направления *g*-тензора нового сигнала отличаются от найденных для низкотемпературного спектра и при повышении температуры приближаются к осям высокотемпературного спектра. Форма спектра ЭПР и характер его угловой зависимости в области 40 К < *T* < 200 К аналогичны наблюдаемым в случае промежуточного ЭЯТ [2].

Характер спектра ЭПР иона Cu²⁺ (статический ЭЯТ) при наличии тригонального искажения структуры описан в [3, 4], где показано, что главные оси *g*-тензора не совпадают с направлением связей металл—



Температурная зависимость спектра ЭПР иона Cu²⁺ в кристалле CsMgCl₃.

T, К: 1 — 30, 2 — 70, 3 — 90, 4 — 100, 5 — 110, 6 — 120, 7 — 150, 8 — 300.

лиганд (Cu—Cl), вдоль которых октаэдр испытывает ЯТ искажения. Две главные оси g -тензора лежат в плоскости, проходящей через оси C_4 и C_2 октаэдров хлоров, а величина угла φ , характеризующего степень отклонения g_{zi} от C_4 и зависящего от соотношения тригональной и кубической компонент кристаллического поля, оказалась в нашем случае равной $\varphi=1.8^\circ$.

Изменение направления главных осей g -тензора с повышением температуры свидетельствует об уменьшении тетрагональной составляющей кристаллического поля относительно тригональной, т. е. о постепенном ее усреднении. Однако форма промежуточного спектра не может быть объяснена простым увеличением частоты надбарьерных переходов между эквивалентными минимумами адиабатического потенциала (АП), соответствующими статическим искажениям комплексов вдоль осей C_4 .

Изменение вида спектра при повышении температуры от 40 до 200 К и совпадение его с видом спектра промежуточного ЭЯТ указывают на плавное изменение отношения $3\Gamma/\Delta$ [2], где 3Γ — туннельное расщепление, а Δ — расщепление случайными деформациями. Поскольку последнее (Δ) не меняется с повышением температуры, то величина 3Γ должна увеличиваться. Величина 3Γ , характеризующая степень перекрытия волновых функций комплексов различных минимумов, может возрастать как из-за температурной зависимости постоянных ЭЯТ вследствие температурного расширения кристалла, так и из-за увеличения заселенности возбужденных колебательных уровней в минимумах АП и усреднения по всем уровням одного минимума. Последнее, на наш взгляд, более вероятно. При температуре $T=140$ К $3\Gamma/\Delta \approx 0.4$. Таким образом, наблюдаемый новый тип усреднения спектра ЭПР иона Cu^{2+} с переходом от статического к промежуточному и динамическому ЭЯТ объясняется нами последовательным заселением возбужденных колебательных уровней минимумов АП и их усреднением.

Л и т е р а т у р а

- [1] McPherson G. L., Kistenmacher T. J., Stucky G. D. J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, N 2, p. 815—824.
- [2] Reynolds R. V., Boatner L. A. Phys. Rev., 1975, vol. 12, N 11, p. 4735—4754.
- [3] Толпаров Ю. Н., Бур Г. Л., Сочава Л. С., Ковалев Н. Н. ФТТ, 1974, т. 16, № 3, с. 895—905.
- [4] Кэрради Г., Полгар А. А. и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 739—748.

Казанский физико-технический
институт КФ АН СССР
Казань

Поступило в Редакцию
29 февраля 1988 г.

УДК 535.343+535.372+535.377

Физика твердого тела, том 30, в. 8, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 8, 1988

ПРИРОДА ЛОВУШКИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ НАФТАЛИНА

А. К. Кадацук, Н. И. Остапенко, Ю. А. Скрышевский,
С. З. Шульга, М. Т. Шпак

Ловушки носителей заряда в органических кристаллах играют важную роль в процессах, связанных с переносом заряда в этих кристаллах, поскольку могут изменять подвижность носителей заряда [1]. Однако вопрос об идентификации наблюдаемых ловушек носителей заряда в чистых кристаллах [2] весьма проблематичен. Известно, что существуют дефекты структурного и примесного происхождения. В чистых кристаллах ло-