

## Исследование тепловых колебаний ионов в кристаллах $R_2CuO_4$ ( $R = Pr, Gd$ ) методом рентгеновской дифракции

© А.А. Левин\*, Ю.И. Смолин\*, Ю.Ф. Шепелев\*, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
199155 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: E.Golovenchits@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 1999 г.)

Методом рентгеновской дифракции изучается симметрия пространственного распределения тепловых колебаний ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Gd^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  в кристаллах  $Gd_2CuO_4$  и  $Pr_2CuO_4$ . Анализ картины экспериментального углового распределения амплитуд тепловых колебаний при различных температурах позволяет судить о характере локального эффекта Яна–Теллера ионов  $Cu^{2+}$ , структурных фазовых переходах и основного орбитального состояния ионов  $Cu^{2+}$ .

В работе методом прецизионного рентгенодифракционного анализа изучается симметрия смещений ионов при тепловых колебаниях в кристаллах  $R_2CuO_4$  ( $R = Pr$  и  $Gd$ ). При этом фактически изучается симметрия локального потенциала кристаллического поля, так как пространственное распределение амплитуд тепловых колебаний ионов в кристаллах определяется этой симметрией. Анализ экспериментально полученной симметрии локальных потенциалов дает возможность выяснить ряд важных структурных характеристик кристаллов — наличие и характер искажений локальной симметрии и структурных фазовых переходов. Основной задачей данной работы являлось изучение эффекта Яна–Теллера и основного орбитального состояния ионов  $Cu^{2+}$  в кристаллах  $R_2CuO_4$  с РЗИ  $R = Pr, Gd$ . Информация об этих характеристиках кристаллов также содержится в данных о симметрии эффективного локального потенциала.

Квази-2D кристаллы  $R_2CuO_4$  с редкоземельными ионами (РЗИ) ( $R = Nd, Pr, Sm, Eu$ ) обладают тетрагональной кристаллической структурой  $T'$  (пространственная группа  $14/mmm$ ), которая сохраняется при всех температурах [1,2]. В  $La_2CuO_4$  и  $Gd_2CuO_4$  имеются структурные фазовые переходы из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную орторомбическую фазу (см. работы [2] и [3] соответственно). В  $La_2CuO_4$  и  $R_2CuO_4$  с РЗИ различаются также и симметрии ближайшего окружения ионов  $Cu^{2+}$  — в  $La_2CuO_4$  окружение этих ионов октаэдрическое, в  $R_2CuO_4$  с РЗИ — квадратные решетки в слоях  $CuO_2$ .

Обычно принято считать, что для всех кристаллов  $R_2CuO_4$  ( $R = La$  и РЗИ) имеется синглетное основное орбитальное состояние ионов  $Cu^{2+}$  с волновыми функциями  $d_{x^2-y^2}$  или  $d_{z^2}$ , возникающее из орбитального кубического дублета  $\Gamma_3(e_g)$  (обозначения как в [4,5]). Такое орбитальное состояние следует из расчета на основе простейшего варианта теории кристаллического поля с учетом только ближайших соседей [4,5]. Однако результаты экспериментального исследования магнитных и структурных свойств кристалла  $Eu_2CuO_4$  [6,7]

удалось объяснить в единой схеме, приняв, что орбитальный момент иона  $Cu^{2+}$  в основном состоянии отличен от нуля. Было принято, что основное орбитальное состояние иона  $Cu^{2+}$  представляет собой вырожденный тетрагональный дублет (волновые функции  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ ), возникающий из основного кубического триплета  $\Gamma_5(t_{2g})$ . Отметим, что в работе [8] для объяснения экспериментально наблюдаемой анизотропии в плоскости (001) в кристаллах  $R_2CuO_4$  с РЗИ принималось основное орбитальное состояние в виде синглета  $d_{x^2-y^2}$  с примесью тетрагонального дублета.

Ранее в работе [9] исследованы симметрия смещений ионов при тепловых колебаниях и их ангармонизм в кристаллах  $Eu_2CuO_4$  и  $La_2CuO_4$ . Было показано, что пространственное распределение тепловых смещений ионов  $Cu^{2+}$  в  $La_2CuO_4$  соответствует двукратному локальному потенциалу, возникающему в результате вибронного эффекта Яна–Теллера, и синглетному основному орбитальному состоянию иона  $Cu^{2+}$ . Как известно, средний орбитальный момент для синглета равен нулю. При этом линейное спин-орбитальное взаимодействие не эффективно и основным взаимодействием, определяющим структурное состояние кристалла, является вибронное ян-теллеровское взаимодействие [4,5].

В случае кристаллов  $Eu_2CuO_4$  симметрия тепловых смещений ионов  $Cu^{2+}$  соответствовала эффективному локальному потенциалу кристаллического поля, характерному для кубического (с координацией  $Z = 8$ ) ближайшего окружения [9]. Такому эффективному локальному потенциалу должно соответствовать вырожденное основное орбитальное состояние ионов  $Cu^{2+}$  в виде тетрагонального дублета (либо смешанное состояние с достаточно сильным подмешиванием возбужденного дублета к основному синглету). При этом средний орбитальный момент в основном состоянии отличен от нуля, линейное спин-орбитальное взаимодействие эффективно и подавляет вибронный эффект Яна–Теллера [4,5]. И действительно, экспериментальная симметрия тепловых смещений ионов  $Cu^{2+}$  в кристаллах  $Eu_2CuO_4$  не обнару-

живает проявлений вибронного эффекта Яна–Теллера, и кристалл сохраняет тетрагональную симметрию при всех температурах [9].

Таким образом, при экспериментальном изучении симметрии тепловых колебаний ионов меди в кристаллах  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$  выяснилось, что ситуации в этих кристаллах кардинально различаются. В настоящей работе исследования тепловых колебаний, аналогичные выполненным ранее в работе [9], продолжены для кристаллов  $\text{R}_2\text{CuO}_4$  с РЗИ  $R = \text{Pr}$  и  $\text{Gd}$ . Нас интересовало, насколько общей является ситуация для тетрагональных кристаллов  $\text{R}_2\text{CuO}_4$  с различными РЗИ, а также особенности кристалла  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ , имеющего при температурах  $T < 600$  К ромбически искаженную  $T'$  структуру, а тип ближайшего окружения ионов меди в решетке как в чисто тетрагональных кристаллах  $\text{R}_2\text{CuO}_4$ .

## 1. Экспериментальные результаты

Проведено полное рентгенографическое исследование кристаллов  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  при четырех температурах (145, 175, 295 и 395 К).

Измерения проводились на монокристаллах, выращенных методом спонтанной кристаллизации, аналогичным описанному в [10], но с несколько иным режимом кристаллизации. Соотношение объемов шихты и тигля, а также температурный режим кристаллизации подбирались таким образом, чтобы способствовать кристаллизации в объеме (а не на поверхности расплава) в условиях минимального температурного градиента. Это позволило получить монокристаллы стехиометричные по содержанию кислорода и с низкой плотностью структурных деформаций, что существенно отличает их от кристаллов, выращенных в поверхностном слое расплава при наличии температурного градиента.

Для рентгенодифрактометрических исследований были отобраны образцы из тех же партий, из которых отбирались кристаллы для исследования магнитных и структурных свойств в работе [11]. Использовались образцы в виде прямоугольных призм размерами  $0.18 \times 0.20 \times 0.11$  ( $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ ) и  $0.13 \times 0.10 \times 0.10$  мм ( $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ ). Все измерения выполнены на одних и тех же образцах в одной и той же установке. Охлаждение кристаллов во время измерений осуществлялось путем их обдува парами азота соответствующей температуры.

Измерения интенсивностей рентгеновских отражений при всех углах  $\theta$  (вплоть до значения  $\sin \theta / \lambda = 1.075 \text{ \AA}^{-1}$ ) проводились на автоматическом монокристалльном дифрактометре методом  $\omega$ -сканирования по схеме перпендикулярного пучка при послышной регистрации путем вращения кристалла вокруг оси  $a$ . Использовалось  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), монохроматизированное графитовым монохроматором.

Структурные параметры уточнялись методом наименьших квадратов в блочно-матричном приближении в

**Таблица 1.** Детали эксперимента и структурные параметры монокристалла  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ , пространственная группа  $I4/mmm$ , размеры  $0.13 \times 0.10 \times 0.10$  мм

Параметр	145 К	175 К	296 К	396 К
$a, \text{ \AA}$	3.949(1)	3.951(1)	3.953(2)	3.9583(6)
$b, \text{ \AA}$	$a$	$a$	$a$	$a$
$c, \text{ \AA}$	12.211(3)	12.215(3)	12.232(3)	12.2484(9)
$N_{refl} (I > 3\sigma(I))$	288	327	266	266
$R, \%$	2.15	2.78	2.05	2.11
$R_w, \%$	2.25	2.93	2.24	2.28
$\mu, \text{ cm}^{-1}$	305.5(1)	305.1(1)	304.3(1)	303.12(7)
$r_{ext}, \text{ \AA}$	2602(15)	2626(16)	3288(15)	3380(16)

$\text{Pr}(0, 0, z/c), p = 1$

$z/c$	0.35143(2)	0.35136(2)	0.35132(2)	0.35122(2)
$B_{eq}, \text{ \AA}^2$	0.302(2)	0.362(2)	0.522(2)	0.652(2)
$U_{11}, \text{ \AA}$	0.0676(3)	0.0679(4)	0.0861(3)	0.0934(3)
$U_{22}, \text{ \AA}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$
$U_{33}, \text{ \AA}$	0.0484(6)	0.0673(6)	0.0707(4)	0.0854(4)
$c_{333} \cdot 10^8$	1.0(8)	-0.5(10)	-0.7(8)	-3.4(9)
$c_{113} \cdot 10^8$	-15(8)	-15(12)	-19(10)	-13(11)
$c_{223} \cdot 10^8$	$c_{113}$	$c_{113}$	$c_{113}$	$c_{113}$
$d_{1111} \cdot 10^9$	521(45)	511(53)	786(49)	1077(56)
$d_{2222} \cdot 10^9$	$d_{1111}$	$d_{1111}$	$d_{1111}$	$d_{1111}$
$d_{3333} \cdot 10^9$	2.2(3)	4.2(3)	1.5(3)	4.4(3)
$d_{1122} \cdot 10^9$	-317(23)	-371(30)	-513(24)	-980(31)
$d_{1133} \cdot 10^9$	-14(2)	-19(3)	-12(2)	-13(3)
$d_{2233} \cdot 10^9$	$d_{1133}$	$d_{1133}$	$d_{1133}$	$d_{1133}$

$\text{Cu}(0, 0, 0), p = 1$

$B_{eq}, \text{ \AA}^2$	0.261(5)	0.304(7)	0.439(6)	0.536(7)
$U_{11}, \text{ \AA}$	0.060(1)	0.058(1)	0.072(1)	0.076(1)
$U_{22}, \text{ \AA}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$
$U_{33}, \text{ \AA}$	0.053(2)	0.069(2)	0.079(1)	0.093(1)
$d_{1111} \cdot 10^9$	271(140)	174(179)	130(148)	144(169)
$d_{2222} \cdot 10^9$	$d_{1111}$	$d_{1111}$	$d_{1111}$	$d_{1111}$
$d_{3333} \cdot 10^9$	0.4(9)	1.0(11)	0.3(10)	1.7(11)
$d_{1122} \cdot 10^9$	-184(66)	-190(100)	-325(71)	-373(107)
$d_{1133} \cdot 10^9$	-15(7)	-16(10)	-8(8)	-30(9)
$d_{2233} \cdot 10^9$	$d_{1133}$	$d_{1133}$	$d_{1133}$	$d_{1133}$

$\text{O1}(0, 1/2, 0), p = 1$

$B_{eq}, \text{ \AA}^2$	0.61(4)	0.56(5)	0.82(5)	1.06(6)
$U_{11}, \text{ \AA}$	0.096(6)	0.095(8)	0.105(6)	0.122(7)
$U_{22}, \text{ \AA}$	0.070(7)	0.051(11)	0.092(6)	0.099(7)
$U_{33}, \text{ \AA}$	0.096(6)	0.098(6)	0.107(5)	0.125(5)

$\text{O2}(0, 1/2, 1/4), p = 1$

$B_{eq}, \text{ \AA}^2$	0.46(2)	0.56(3)	0.59(3)	0.72(3)
$U_{11}, \text{ \AA}$	0.081(3)	0.079(6)	0.080(4)	0.088(4)
$U_{22}, \text{ \AA}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$
$U_{33}, \text{ \AA}$	0.068(6)	0.093(6)	0.099(5)	0.109(5)

Примечание.  $a, b, c$  — параметры элементарной ячейки;  $N_{refl}$  — количество набранных независимых неэквивалентных рефлексов с  $I > 3\sigma(I)$ ;  $R$  — финальный фактор расходимости;  $R_w$  — финальный весовой фактор расходимости, вес по Крукшенку;  $\mu$  — коэффициент поглощения (погрешность рассчитана из погрешностей параметров элементарной ячейки);  $r_{ext}$  — параметр экстинции, полученный уточнением методом наименьших квадратов (радиус сферического блока мозаики);  $p$  — коэффициенты заполнения позиций;  $U_{ii}$  — среднеквадратичные температурные отклонения атомов (гармоническая часть температурного фактора);  $c_{pqr}$  и  $d_{pqrs}$  — ангармонические температурные параметры соответственно 3-го и 4-го порядков;  $B_{eq}$  — эквивалентный изотропный температурный фактор,  $B_{eq} = 4/3 \sum \beta_{ii} a_i^2$ , где  $\beta_{ii}$  — анизотропные температурные параметры.

**Таблица 2.** Детали эксперимента и структурные параметры монокристалла  $Gd_2CuO_4$ , пространственная группа  $I4/mmm$ , размеры  $0.13 \times 0.10 \times 0.10$  mm

Параметр	145 K	175 K	296 K	396 K
$a, \text{Å}$	3.887(1)	3.888(1)	3.8917(5)	3.895(1)
$b, \text{Å}$	$a$	$a$	$a$	$a$
$c, \text{Å}$	11.876(1)	11.877(1)	11.8883(5)	11.8952(6)
$N_{refl}(I > 3\sigma(I))$	253	251	250	257
$R, \%$	2.87	2.69	2.79	2.76
$R_w, \%$	3.17	2.80	2.96	2.95
$\mu, \text{cm}^{-1}$	424.8(2)	424.6(2)	423.3(1)	422.4(2)
$r_{ext}, \text{Å}$	2826(36)	2434(33)	2897(35)	3105(34)

Gd(0, 0, z/c),  $p = 1$ 

$z/c$	0.34926(3)	0.34926(3)	0.34922(3)	0.34920(3)
$B_{eq}, \text{Å}^2$	0.251(3)	0.244(3)	0.478(3)	0.537(2)
$U_{11}, \text{Å}^2$	0.0607(6)	0.0582(5)	0.0832(4)	0.0850(4)
$U_{22}, \text{Å}^2$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$
$U_{33}, \text{Å}^2$	0.0463(10)	0.0500(9)	0.0655(7)	0.0771(6)
$c_{333} \cdot 10^8$	-1.8(14)	-0.6(13)	-1.4(14)	-2.4(13)
$c_{113} \cdot 10^8$	-0.3(16)	-3.9(14)	-25(16)	-10(15)
$c_{223} \cdot 10^8$	$c_{113}$	$c_{113}$	$c_{113}$	$c_{113}$
$d_{1111} \cdot 10^9$	251(78)	191(66)	765(78)	502(63)
$d_{2222} \cdot 10^9$	$d_{1111}$	$d_{1111}$	$d_{1111}$	$d_{1111}$
$d_{3333} \cdot 10^9$	-0.02(54)	-1.0(5)	-3.4(5)	-2.8(5)
$d_{1122} \cdot 10^9$	-261(39)	-73(31)	-673(36)	-614(36)
$d_{1133} \cdot 10^9$	3.0(43)	6.0(37)	36(4)	21(4)
$d_{2233} \cdot 10^9$	$d_{1133}$	$d_{1133}$	$d_{1133}$	$d_{1133}$

Cu(0, 0, 0),  $p = 1$ 

$B_{eq}, \text{Å}^2$	0.235(10)	0.234(9)	0.447(10)	0.529(9)
$U_{11}, \text{Å}^2$	0.054(2)	0.052(2)	0.074(1)	0.079(1)
$U_{22}, \text{Å}^2$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$
$U_{33}, \text{Å}^2$	0.055(3)	0.059(3)	0.078(2)	0.088(2)
$d_{1111} \cdot 10^9$	-33(278)	-10(231)	305(262)	509(236)
$d_{2222} \cdot 10^9$	$d_{1111}$	$d_{1111}$	$d_{1111}$	$d_{1111}$
$d_{3333} \cdot 10^9$	-1.9(19)	-3.6(19)	-7.3(21)	-8.6(20)
$d_{1122} \cdot 10^9$	-46(144)	-18(123)	-649(132)	-652(129)
$d_{1133} \cdot 10^9$	12(17)	20(14)	58(16)	41(14)
$d_{2233} \cdot 10^9$	$d_{1133}$	$d_{1133}$	$d_{1133}$	$d_{1133}$

O1(x/c, 1/2, 0),  $p = 0.5$ 

$x/c$	0.0452(22)	0.0504(22)	0.0491(25)	0.0417(26)
$B_{eq}, \text{Å}^2$	0.52(13)	0.56(11)	0.84(13)	0.99(15)
$U_{11}, \text{Å}^2$	0.070(34)	0.087(22)	0.113(21)	0.130(22)
$U_{22}, \text{Å}^2$	0.086(14)	0.089(13)	0.099(12)	0.096(11)
$U_{33}, \text{Å}^2$	0.086(12)	0.076(13)	0.098(12)	0.106(9)

O2(0, 1/2, 1/4),  $p = 1$ 

$B_{eq}, \text{Å}^2$	0.60(5)	0.50(4)	0.56(4)	0.81(15)
$U_{11}, \text{Å}^2$	0.089(8)	0.078(7)	0.080(6)	0.097(6)
$U_{22}, \text{Å}^2$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$	$U_{11}$
$U_{33}, \text{Å}^2$	0.083(11)	0.082(10)	0.093(9)	0.110(8)

основном по той же схеме, которая применялась в работе [9]. Как и в [9], экстинция учитывалась по Беккеру–Коппенсу [12] для кристаллов II-го типа ( $r_{ext} \ll \lambda g$ , где  $r_{ext}$  — радиус сферического блока мозаики, а  $g$  — параметр мозаичного распределения) с лоренцевским распределением блоков мозаики.

В работе [9] для уточнения параметров ангармоничности теплового фактора кристаллов  $Eu_2CuO_4$  и  $La_2CuO_4$  использовалась модель Эджворта [13], что позволяло получить минимальные значения факторов расходимости ( $R$  и  $R_w$ ). Однако в данной работе как модель Эджворта, так и модель Грамма–Шарлье [14] приводили к практически одинаковым значениям факторов расходимости. С другой стороны, как известно (см. [15]), использование модели Эджворта всегда приводит к появлению отрицательных областей функций плотности вероятности (ФПВ). С целью уменьшения таких отрицательных областей в данной работе использовалась модель Грамма–Шарлье при уточнении параметров ангармонического температурного фактора

$$T(\mathbf{h}) = T_{harm}(\mathbf{h}) \left[ 1 + (2\pi i)^3 / 3! c_{pqr} \mathbf{h}_p \mathbf{h}_q \mathbf{h}_r + (2\pi i)^4 / 4! d_{pqrs} \mathbf{h}_p \mathbf{h}_q \mathbf{h}_r \mathbf{h}_s \right].$$

Здесь  $T_{harm}(\mathbf{h}) = \exp(-\beta_{pq} \mathbf{h}_p \mathbf{h}_q)$ ,  $\beta_{pq}$  — анизотропные гармонические температурные параметры,  $c_{pqr}$  и  $d_{pqrs}$  — ангармонические температурные параметры третьего и четвертого порядков соответственно,  $\mathbf{h}$  — вектор рассеяния с компонентами  $(h_1, h_2, h_3) = (h, k, l)$ . Полученные параметры температурных факторов использовались для построения ФПВ, являющейся Фурье-образом температурного фактора.

Предварительное исследование показало, что при всех температурах кристалл  $Pr_2CuO_4$  относится к тетрагональной сингонии (пространственная группа  $I4/mmm$ ). Экспериментальные и основные структурные параметры для  $Pr_2CuO_4$  приведены в табл. 1. Практически такая же симметрия при всех температурах наблюдалась и для кристалла  $Gd_2CuO_4$ . Экспериментальные и основные структурные параметры  $Gd_2CuO_4$  приведены в табл. 2. В нейтронографической работе [3] были отмечены слабые ромбические искажения за счет смещений атомов кислорода (O1) в плоскости  $CuO_2$  кристалла  $Gd_2CuO_4$ . Эти искажения учтены нами путем расщепления позиций атомов кислорода (O1) на две наполовину заполненные, близко расположенные ( $\sim 0.3 \text{ Å}$ ) позиции (табл. 2). Если оставить этот кислород в идеальной позиции (как в  $Pr_2CuO_4$  табл. 1), то уточнения по методу наименьших квадратов приводят к чрезмерно большому температурному фактору за счет анизотропной гармонической компоненты  $\beta_{11}$ . Таким образом, в принятой нами модели структуры  $Gd_2CuO_4$  позиции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Gd^{3+}$  такие же, как и в тетрагональном кристалле  $Pr_2CuO_4$ , а положения ионов O1 смещены из частных позиций.

## 2. Анализ экспериментальных данных

Известно, что характер локального эффекта Яна–Теллера в большой степени определяется основным орбитальным состоянием ионов, ответственных за этот эффект [4,5]. Тип основного орбитального состояния  $3d$  ионов также влияет и на основные взаимодействия

в магнитных кристаллах: обменное и спин-орбитальное взаимодействия.

В теории кристаллического поля, в приближении ближайшего окружения, показано, что основное орбитальное состояние  $3d$  ионов определяется типом иона ( $d^1-d^9$ ) и характером окружения иона, определяющим знак кубической компоненты кристаллического поля [4,5]. Для иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) возможны следующие основные орбитальные состояния в кубической решетке. Для октаэдрического ( $Z = 6$ ) и квадратного ( $Z = 4$ ) окружений — орбитальный дублет  $\Gamma_3(e_g)$  (значения орбитального момента  $|1\rangle = \pm 2$  и волновые функции  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$ ). Для тетраэдра и куба ( $Z = 4$  и  $Z = 8$ ) — орбитальный триплет  $\Gamma_5(t_{2g})$  (орбитальные моменты  $|1\rangle = \pm 1, 0$  и волновые функции  $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$ ) [4,5].

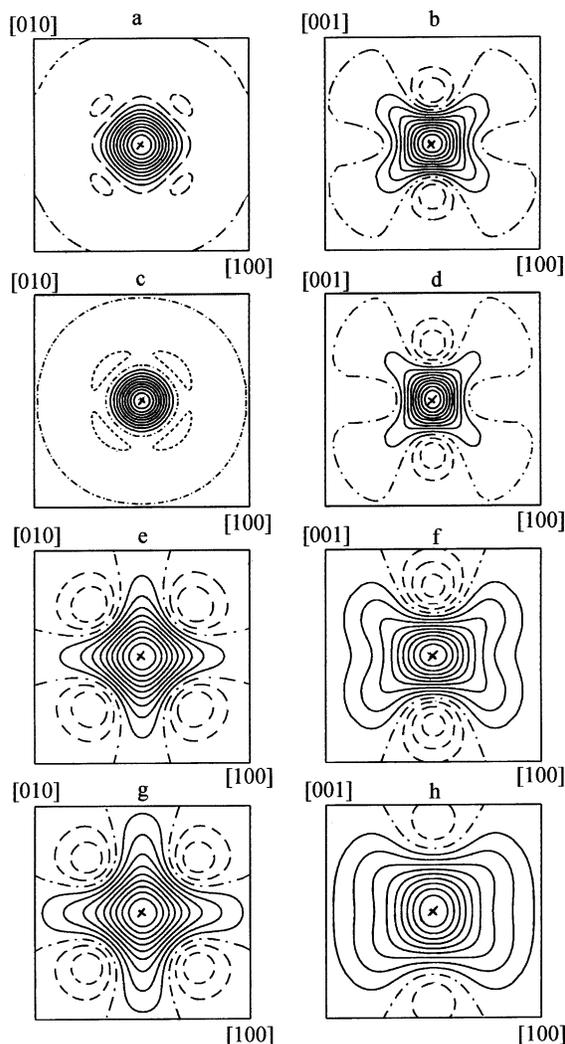
Проблемы с определением основного орбитального состояния  $3d$  иона обычно не возникает, если локальный потенциал кристаллического поля действительно задается ближайшим окружением иона. Для тех же случаев, когда эффективный локальный потенциал иона в решетке определяется не только ближайшим окружением, основное орбитальное состояние может отличаться от того, которое соответствует приближению ближайших соседей, т.е. может быть сложным и иметь подмешивание возбужденных состояний. В этих случаях особенно актуально экспериментальное исследование.

Экспериментально наблюдаемой симметрии локального потенциала можно сопоставить некое эффективное ближайшее окружение иона в кубической решетке и считать, что именно оно определяет основное орбитальное состояние. Поскольку потенциал кубического кристаллического поля обычно значительно превышает потенциалы тетрагонального или ромбического искажения решетки, то полученная экспериментально симметрия эффективного локального потенциала для изучаемого кристалла дает возможность судить об основном орбитальном состоянии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

**2.1.  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ .** На рис. 1 и 2 представлены значения ФПВ изолиниями равновероятных смещений ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  в плоскостях (001) и (010) при различных температурах.

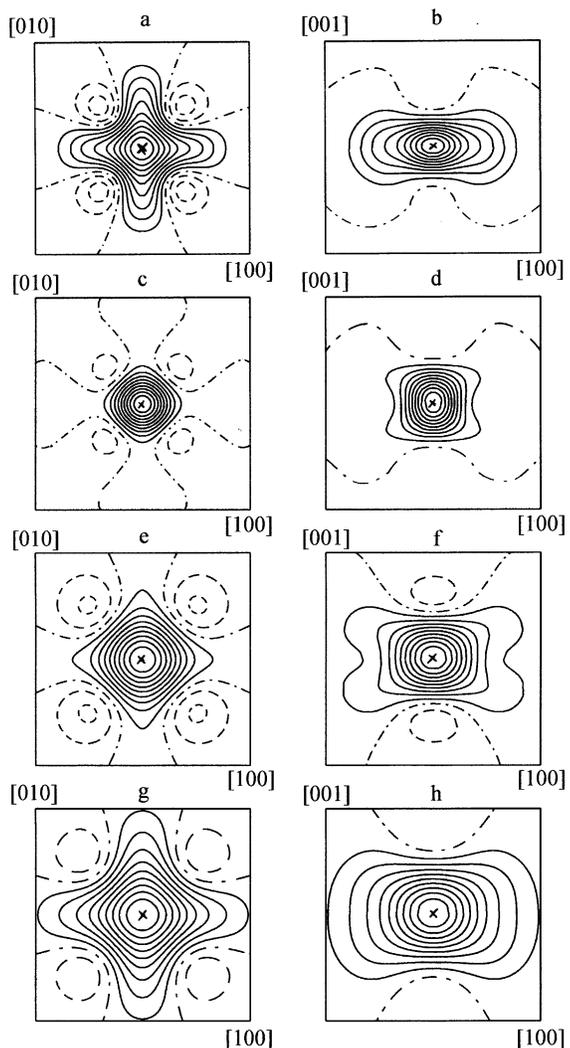
Отметим, что распределение ФПВ ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  в своих основных чертах воспроизводит распределение ФПВ ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$  (см. рис. 1 в [9]). ФПВ ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  при всех температурах, при которых проводились измерения, являются центросимметричными, т.е. положения максимальных значений ФПВ (принятых за 100%) не смещены из центров рисунков (соответствующих позициям ионов в ячейке). Таким образом, в данном случае вибронного эффекта Яна–Теллера не наблюдается, так как для эффекта Яна–Теллера характерно смещение ионов из центральных позиций [4,5].

Так же как и в  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$ , изолинии ФПВ в плоскостях (100) и (010) вытянуты вдоль диагоналей [011] и [101].



**Рис. 1.** ФПВ ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  для плоскостей (001) (a, c, e, g) и (010) (b, d, f, h) при температурах 145 (a, b), 175 (c, d), 295 (e, f) и 395 К (g, h). ФПВ построены с шагом 10% от максимального значения (100%), отмеченного на рисунках косым крестом. Штрихпунктирная линия соответствует нулевому значению ФПВ. Отрицательные значения ФПВ изображены штриховыми линиями. Размер рамки  $0.48 \times 0.48 \text{ \AA}^2$ .

Этим направлениям должны соответствовать значения наиболее мягкого эффективного локального потенциала с кубическим (с  $Z = 8$ ) эффективным ближайшим окружением. В этом случае ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалле  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  должны иметь основное орбитальное состояние в виде тетрагонального дублета ( $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ ). Однако, как и в случае кристаллов  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$ , нельзя исключать смешанное основное орбитальное состояние, т.е. состояние, описываемое одновременно как волновыми функциями орбитального синглета, так и орбитального дублета. Как уже отмечалось, при вырожденном основном орбитальном состоянии в виде тетрагонального дублета средний орбитальный момент в основном состоянии не полно-



**Рис. 2.** ФПВ ионов  $Gd^{3+}$  в кристаллах  $Gd_2CuO_4$  для плоскостей (001) (a, c, e, g) и (010) (b, d, f, h) при температурах 145 (a, b), 175 (c, d), 295 (e, f) и 395 К (g, h). Шаг для ФПВ, разметка линий и размер рамки такие же, как на рис. 1.

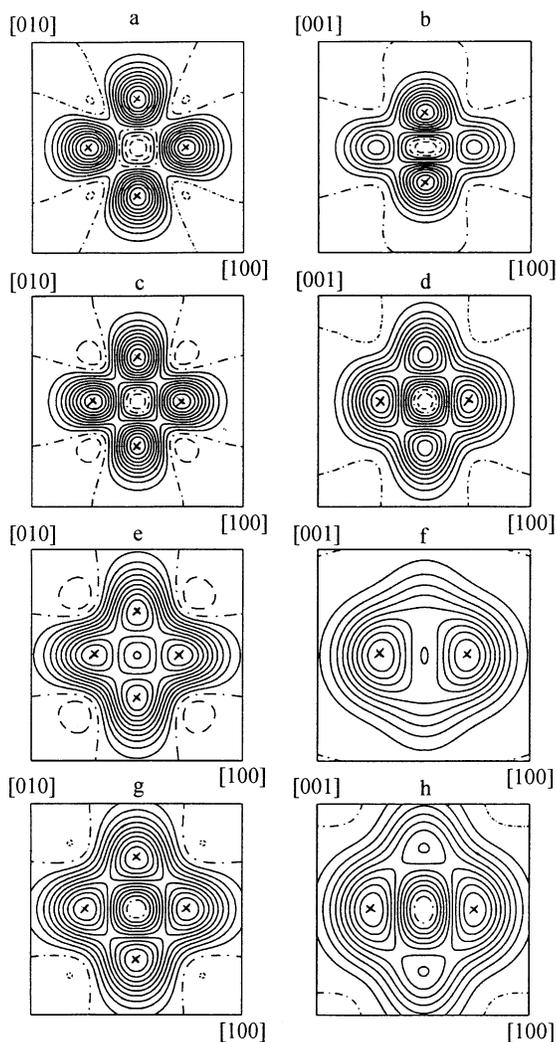
стью заморожен кристаллическим полем ( $|l_z| > \neq 0$ , хотя  $|l_z| \gg 1$  из-за вибронной редукции [5]). Тем не менее линейное спин-орбитальное взаимодействие в этом случае эффективно. Основное орбитальное состояние в виде дублета может реализоваться лишь в случае, когда спин-орбитальное взаимодействие превышает вибронное ян-теллеровское взаимодействие и основную роль играет орбитальное состояние с отличным от нуля моментом [4,5]. Мы полагаем, что именно такая ситуация имеет место для ионов  $Cu^{2+}$  в кристаллах  $Gd_2CuO_4$  и  $Eu_2CuO_4$ . Как видно из рис. 1, с ростом температуры в плоскостях (010) и (100) происходит изменение соотношения в величинах смещений ионов  $Cu^{2+}$  вдоль направлений [100] (или [010]) и [001]. При  $T = 145$  К (рис. 1, b) максимальные смещения наблюдаются вдоль направления [100]; при  $T = 175$  К (рис. 1, d) максимальные смещения происходят вдоль направлений [001],

а при более высоких температурах вновь преобладают смещения вдоль [100]. Таким образом, вблизи температуры  $T \approx 175$  К имеется особая ситуация: происходит изменение локального эффективного потенциала без изменения общей симметрии кристалла, т.е. имеет место изоструктурный фазовый переход. Заметим, что эти данные коррелируют с экспериментальными данными по СВЧ диэлектрической восприимчивости [11], которые также указывали на наличие структурного перехода в кристалле  $Gd_2CuO_4$  при близкой температуре.

Обращаясь к основным особенностям ФПВ ионов  $Gd^{3+}$  в кристаллах  $Gd_2CuO_4$  (рис. 2), отметим, что симметрия распределения ФПВ в своих основных чертах аналогична симметрии ФПВ ионов  $Cu^{2+}$  в этих же кристаллах (рис. 1). Так же имеется в основном кубическая координация эффективного локального потенциала и так же нет смещений максимальных значений ФПВ из центров рисунков. Как видно из рис. 1 и 2, при температуре, близкой к 175 К, в температурной зависимости смещений ионов при тепловых колебаниях имеется особенность, которую можно интерпретировать как изоструктурный фазовый переход.

Отметим, что ближайшее окружение РЗИ в тетрагональных кристаллах  $R_2CuO_4$  со структурой  $T'$  действительно имеет кубическую координацию из ионов кислорода ( $z = 8$ ). Однако при этом верхние и нижние четыре иона кислорода, которые являются ближайшими соседями РЗИ и их объемно центрируют, не являются вполне эквивалентными, так как одна четверка ионов находится в плоскости  $CuO_2$  (позиции O(I) в табл. 1, 2), а другая — в плоскости, содержащей только ионы кислорода (позиции O(II) в табл. 1, 2). В результате на характер искажений локальной симметрии РЗИ могут влиять как состояния ионов меди, так и РЗИ. В тех случаях, когда РЗИ не являются ян-теллеровскими и ионы  $Cu^{2+}$  не обладают вибронным эффектом Яна–Теллера, распределение ФПВ для РЗИ должно иметь кубическую симметрию ( $z = 8$ ). Ион  $Gd^{3+}$ , имеющий основное состояние  $^8S_{7/2}$ , является характерным примером РЗИ без эффекта Яна–Теллера, и ионы  $Cu^{2+}$  в кристаллах  $Gd_2CuO_4$  не обладают вибронным эффектом Яна–Теллера (см. рис. 1). В этом случае действительно локальный потенциал для ионов  $Gd^{3+}$  соответствует симметрии куба. Таким образом, подобие углового распределения для ФПВ ионов  $Gd^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  в кристаллах  $Gd_2CuO_4$  является дополнительным аргументом в пользу правильности приведенного выше анализа симметрии ФПВ для ионов  $Cu^{2+}$ .

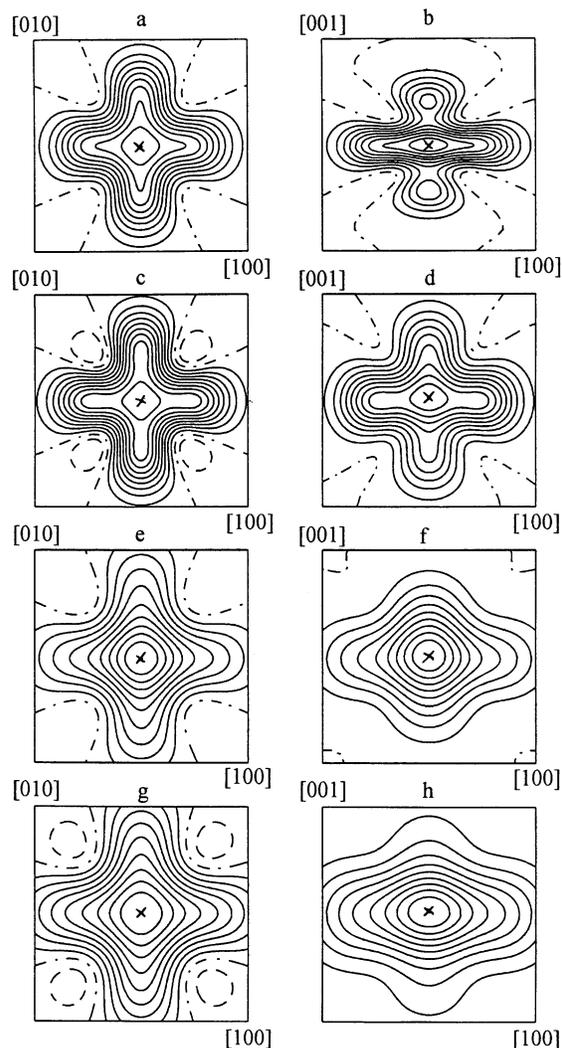
**2.2.  $Pr_2CuO_4$ .** ФПВ ионов  $Cu^{2+}$  в кристаллах  $Pr_2CuO_4$  представляет собой многосвязную область с шестью максимумами, симметрично смещенными из центра (рис. 3). Равновесные положения ионов (соответствующие максимальным значениям ФПВ) смещены из центральной позиции, и, следовательно, имеется вибронный эффект Яна–Теллера. Однако в случае  $Pr_2CuO_4$ , в отличие от



**Рис. 3.** ФПВ ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  для плоскостей (001) (*a, c, e, g*) и (010) (*b, d, f, h*) при температурах 145 (*a, b*), 175 (*c, d*), 295 (*e, f*) и 395 К (*g, h*). Шаг для ФПВ, разметка линий и размер рамки такие же, как на предыдущих рисунках.

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  (см. рис. 2 в [9]), понижение локальной симметрии в результате эффекта Яна–Теллера значительно более слабое — возникает шестиямный локальный потенциал с сохранением тетрагональной симметрии. Видимо, в этом случае имеется более слабое вибронное ян-теллеровское взаимодействие, чем в случае  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Отметим, что симметрия каждой из смещенных из центра областей многосвязной ФПВ такая же, как и в кристаллах  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$ , т.е. соответствует кубической координации эффективного локального потенциала иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $z = 8$ ).

Наблюдаемое угловое распределение ФПВ ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  можно понять, если принять, что имеется смешанное основное орбитальное состояние, описываемое как волновыми функциями синглетного состояния, так и тетрагонального дублета. При этом состоянии кристалла определяется как вибронным ян-



**Рис. 4.** ФПВ ионов  $\text{Pr}^{3+}$  в кристаллах  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  для плоскостей (001) (*a, c, e, g*) и (010) (*b, d, f, h*) при температурах 145 (*a, b*), 175 (*c, d*), 295 (*e, f*) и 395 К (*g, h*). Шаг для ФПВ, разметка линий и размер рамки такие же, как на предыдущих рисунках.

теллеровским, так и спин-орбитальным взаимодействиями, которые близки по величине. При этом не происходит ни полного подавления вибронного эффекта Яна–Теллера (как в  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$ ), ни полного расщепления до синглетов основного орбитального состояния (как в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ).

Так же как и для  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$ , в кристаллах  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  для величин смещений ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в плоскостях (010) и (100) имеется температурная зависимость (рис. 3, *b, d, f, h*). В области низких температур (рис. 3, *b*,  $T = 145$  К) смещения вдоль направлений [001] являются максимальными; при температурах же  $T = 175, 295$  и 395 К (рис. 3, *d, f, h*) максимальными становятся смещения вдоль направления [100] (и [010]). Таким образом, изменение направления максимального смещения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при тепловых колебаниях происходит при некоей температуре в диапазоне 145–175 К. В работе [11] при

исследовании СВЧ диэлектрической восприимчивости в кристаллах  $Pt_2CuO_4$  в этой же области температур был обнаружен размытый структурный фазовый переход. Из анализа угловых распределений ФПВ можно заключить, что в этой области температур в кристалле имеется изоструктурный фазовый переход, при котором общая симметрия кристалла не изменяется, а происходит изменение направления максимального смещения иона  $Cu^{2+}$ .

Как видно из рис. 4, вид ФПВ ионов  $Pr^{3+}$  в  $Pt_2CuO_4$  в отличие от случая ионов  $Gd^{3+}$  в  $Gd_2CuO_4$  менее точно воспроизводит ФПВ ионов меди, хотя довольно близко к виду ФПВ ионов  $Gd^{3+}$ . Это представляется естественным, так как локальные позиции РЗИ во всех кристаллах  $R_2CuO_4$  близки. Некоторые отличия в виде ФПВ ионов  $Pr^{3+}$  в  $Pt_2CuO_4$  от ФПВ ионов  $Gd^{3+}$  в  $Gd_2CuO_4$  обусловлены, видимо, тем, что ион  $Pr^{3+}$  ( $^3H_4$ ) является ян-теллеровским и для ионов меди в  $Pt_2CuO_4$  имеется вибранный эффект Яна-Теллера (рис. 3). Видимо, с этими двумя обстоятельствами и связана некоторая несимметрия ФПВ вдоль направления  $[001]$  (рис. 4, *b, d, f, h*). Заметим, что наиболее ярко эффект Яна-Теллера для РЗИ проявился в кристаллах  $Eu_2CuO_4$  для ионов  $Eu^{3+}$  (см. рис. 4 в [9]). Для всех исследованных нами кристаллов (за исключением  $La_2CuO_4$ ) для ФПВ ионов меди и РЗИ наблюдаются значительные плоские участки, свидетельствующие о довольно сильно развитом ангармонизме тепловых колебаний ионов. Это же видно и из табл. 1 и 2. При исследованиях магнитных и диэлектрических свойств кристаллов  $R_2CuO_4$  ( $R = Eu, Pr, Gd$ ) в работах [6,7,11] было установлено наличие в них при  $T > 100$  К размытых фазовых переходов и неоднородных структурных и магнитных состояний типа Random Field. Видимо, наличием таких состояний и фазовых переходов можно объяснить наблюдаемый ангармонизм тепловых колебаний ионов в этих кристаллах.

Итак, ионы  $Cu^{2+}$  в кристаллах  $R_2CuO_4$  ( $R = Eu, Pr, Gd$ ) имеют основное орбитальное состояние с отличным от нуля орбитальным моментом. При этом в кристалле с РЗИ ( $R = Eu, Gd$ ) определяющую роль для свойств кристалла играют основной вырожденный тетрагональный дублет и спин-орбитальное взаимодействие. В  $La_2CuO_4$  основное орбитальное состояние не обладает отличным от нуля орбитальным моментом (орбитальный синглет) и основным взаимодействием, определяющим структурные свойства кристалла, является вибранный ян-теллеровское взаимодействие. В кристалле  $Pt_2CuO_4$  наблюдается более сложная ситуация, когда имеется смешанное основное орбитальное состояние (синглет и тетрагональный дублет) и эффективны оба типа взаимодействий (спин-орбитальное и вибранный ян-теллеровское).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 97-02-18061).

## Список литературы

- [1] H. Müller-Buschbaum, W. Wollschlaeger. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 76(1975).
- [2] Л.А. Мурадян, Р.А. Тамазян, А.М. Кеворков, Х.Ч. Багдасаров, В.И. Симонов. *Кристаллография* **35**, 861(1990).
- [3] M. Braden, W. Paulus, A. Cousson, P. Vigoureux, G. Heger, A. Gukassov, P. Bourges, D. Petitgrand. *Europhys. Lett.* **25**, 625(1994).
- [4] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *УФН* **136**, 621(1982).
- [5] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Т. 2. Мир, М. (1972). С. 349.
- [6] А.В. Бабинский, С.Л. Гинзбург, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. *Письма в ЖЭТФ* **57**, 289(1993).
- [7] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.В. Бабинский. *ЖЭТФ* **110**, 714 (1996).
- [8] T. Yildirim, A.V. Harris, A. Aharony, O. Entin-Wohlan. *Phys. Rev.* **B56**, 260(1997).
- [9] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.А. Левин, Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев. *ФТТ* **39**, 1600(1997).
- [10] А.В. Бабинский, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов, В.А. Санина, Л.М. Сапожникова. *ФТТ* **34**, 60(1992).
- [11] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. *ФТТ*, **41**, 8, 1437(1999).
- [12] P.J.C. Becker, P. Coppens. *Acta Cryst.* **A30**, 129(1974).
- [13] В.Г. Цирельсон. *Кристаллохимия* **27**, 1, 268(1993).
- [14] Intern. Tables for X-ray crystallography. Kynoch Press, Birmingham (1974). V. 4.