

## КООПЕРАТИВНЫЙ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИЙ ПЕРЕХОД С УТРОЕНИЕМ ПЕРИОДА: CsCuCl<sub>3</sub>

Д.И.Хомский

Показано, что при кооперативном эффекте Яна – Теллера может произойти структурный переход с утроением периода типа перехода, обнаруженного в CsCuCl<sub>3</sub>. Объясняется отсутствие смягчения фононов с  $q = 2\pi/3c$  при  $T > T_c$ . Показано, что одноосное давление может изменить период низкотемпературной фазы.

В CsCuCl<sub>3</sub> при 423К обнаружен переход первого рода, вызванный кооперативным эффектом Яна – Теллера (КЭЯТ) [1]. Высокотемпературная фаза имеет гексагональную структуру типа CsNiCl<sub>3</sub> (одномерные цепочки октаэдров CuCl<sub>6</sub> вдоль оси  $c$ , с общей гранью и двумя октаэдрами в элементарной ячейке); при  $T < T_c$  период вдоль оси  $c$  утраивается. Такая ситуация для веществ с КЭЯТ нетипична: обычно в них наблюдается либо деформация типа "ферро", либо "антиферро" (с удвоением периода). CsCuCl<sub>3</sub> является единственным известным пока примером с искажением более сложного вида. В настоящей работе выясняется механизм, приводящий к наблюдаемой структуре.

Описывая, как обычно [2, 3], упорядочение в системе с двукратно-вырожденным  $e_g$ -уровнем на ионе Cu<sup>2+</sup> значением псевдоспина  $\sigma_i = 1/2$  или координатами колебаний ( $Q_2, Q_3$ ), можно характеризовать упорядочение модулем параметра порядка  $|\Delta| = |\langle \sigma_i \rangle|$  и фазой  $\phi_i$  в плоскости ( $\sigma^x, \sigma^z$ ) или ( $Q_2, Q_3$ ). Взаимодействие вырожденных орбиталей на центрах  $i$  и  $j$  имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j \quad (1)$$

В принципе взаимодействие (1) само могло бы привести к утроению периода, если бы фурье-образ обменной константы  $J(q)$  имел максимум на  $q = 2\pi/3c$ . Это, однако, кажется случайным и маловероятным. Покажем, что переход с утроением периода возможен и при взаимодействии

(1) "антиферро" типа при одновременном учете эффектов ангармонизма, стабилизирующего дырочные орбитали типа  $d_{x^2-y^2}$  на ионах  $\text{Cu}^{2+}$ .

Учет локального ангармонизма приводит к появлению в энергии членов вида  $[3] -g|\Delta|^3 \sum_i \cos 3\phi_i$ . В результате определение типа упорядочения сводится к минимизации по фазам  $\phi_i$  свободной энергии

$$F = -\tilde{g} \sum_i \cos 3\phi_i + \tilde{J}_1 \sum_i \cos(\phi_i - \phi_{i+1}) + \tilde{J}_2 \sum_i \cos(\phi_i - \phi_{i+2}),$$

$$\tilde{g} = g|\Delta|^3, \quad \tilde{J}_\alpha = J_\alpha|\Delta|^2. \quad (2)$$

Здесь мы, в силу квазиодномерного характера  $\text{CsCuCl}_3$ , оставили только взаимодействие вдоль оси  $c$  и ограничились взаимодействием ближайших соседей и следующих за ближайшими. При этом  $J_1$  и  $J_2 > 0$ , что следует из анализа кристаллической структуры; константа ангармонизма для иона  $\text{Cu}^{2+}$  также положительна, во всех без исключения случаях стабилизируя вытянутые октаэдры [4, 8].

В точности аналогичная ситуация, сводящаяся к минимизации выражения (2) по фазам  $\phi_i$ , встречается при рассмотрении трехмерного упорядочения волн зарядовой плотности в слоистых дихалькогенидах переходных металлов [5-7]. Как показано в [7], в зависимости от соотношения констант существуют решения двух типов: с удвоением и с утроением периода. Приведем здесь этот результат, который может объяснить особенности перехода в  $\text{CsCuCl}_3$ .

Рассмотрим сначала случай сильного ангармонизма,  $\tilde{g} > \tilde{J}$ . При этом фазы  $\phi_i$  принимают значения вблизи  $0, \pm 2\pi/3$ . С учетом взаимодействия между центрами (1) возможными оказываются два решения. Первое (решение а) — это двухподрешеточная структура, когда чередуются, например, фазы  $\pm (2\pi/3 - \delta)$  (скошенные псевдоспины). Для слоистых соединений это решение было получено Макмилланом [6]; в веществах с КЭЯТ оно получено Канамори [3], который показал, что оно реализуется в перовскитах типа  $\text{MnF}_3$  и  $\text{LaMnO}_3$ . Значение  $\delta$  определяется из минимизации энергии (2); энергия, полученная по теории возмущений по  $\tilde{J}/\tilde{g}$ , имеет вид

$$F_a) = -N(\tilde{g} + \tilde{J}_1/2 - \tilde{J}_2 + \tilde{J}_1^2/6\tilde{g}). \quad (3)$$

При этом  $\delta = \tilde{J}_1 \sqrt{3}/9\tilde{g}$ . При уменьшении анизотропии  $\delta$  растет и при  $\tilde{g} \rightarrow 0$  фазы  $\phi_i \rightarrow \pm \pi/2$ .

При сильном ангармонизме возможным оказывается и другое решение, в), с утроенным периодом (фазы  $\phi_i = 2\pi/3l$ ). Энергия такой конфигурации

$$F_b) = -N(\tilde{g} + \tilde{J}_1/2 + \tilde{J}_2/2). \quad (4)$$

Сравнение (3) и (4) показывает, что решение в) выгоднее при выполнении условия [7]  $\tilde{J}_2 > \tilde{J}_1^2/9\tilde{g}$ , или  $J_2 > J_1^2/9g|\Delta|^2$ . По-видимому, этот

случай и реализуется в  $\text{CsCuCl}_3^1$ . Вследствие наличия в свободной энергии кубичных членов соответствующий фазовый переход должен быть переходом первого рода, что и наблюдается экспериментально.

В рассмотренном подходе находит естественное объяснение отсутствие смягчения фононов с  $q = 2\pi/3c$  при  $T > T_c$  [9]: искажение с этим  $q$  стабилизируется за счет членов  $g|\Delta|^3 \cos 3\phi$ , и выше  $T_c$  эти члены вообще не существенны. Смягчаться при  $T > T_c$  могла бы скорее мода, соответствующая удвоению периода (или здесь, при учете наличия двух слоев в элементарной ячейке, одна из оптических мод с  $q = 0$ ).

В принципе имеется возможность изменить характер низкотемпературной фазы внешними воздействиями. Так, одноосное сжатие в базисной плоскости, направленное вдоль проекции одной из локальных осей октаэдров  $\text{CuCl}_6$ , повышает энергию одного из допустимых состояний (например, с  $\phi = 0$  — октаэдр, вытянутый вдоль оси сжатия) и понижает энергию двух других. В энергии при этом появляется член вида  $F_p = \lambda P |\Delta| \sum_i \cos \phi_i$  (мы рассматриваем только влияние давления на фазу параметра порядка). Добавляя соответствующий вклад в (3), (4), находим, что решение а) станет выгоднее, чем в), при  $\lambda P > 3|\Delta|(J_2 - J_1^2/9g|\Delta|)$  (при этом еще  $\lambda P \ll J_1 \sim kT_c$ ). Видно, что перестройка структуры облегчается при малых  $\Delta$  (например, вблизи  $T_c$ ). Напротив, одноосное сжатие в базисной плоскости, направленное под углом  $30^\circ$  к проекциям осей октаэдров, соответствует изменению знака выражения  $F_p$ , и приводит к стабилизации фазы с утроенным периодом.

Поскольку реализация того или иного типа искажения решетки зависит от численного значения параметров, интересно было бы также исследовать другие аналогичные соединения, содержащие ян-теллеровские ионы, например, соединение типа  $TMMC$  с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  вместо  $\text{Mn}^{2+}$ . Отметим, что в  $\text{CsCuF}_3$ , по данным [10], период решетки оказывается не утроенным, а удвоенным по сравнению с периодом неискаженной структуры.

Физический институт им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
10 мая 1977 г.

### Литература

- [1] C.J.Kroese, J.C. M.Tindemans-van Eyndhoven, W.J.A.Maackant. Solid State Comm., 9, 1707, 1971.  
[2] G.A.Gehring, K.A.Gehring. Rep. Progr. Phys., 38, 1, 1975.

<sup>1)</sup> Решение а) в веществах типа  $\text{CsNiCl}_3$ , имеющих два октаэдра в элементарной ячейке, соответствовало бы не удвоению, а неизменности периода вдоль оси  $c$ ,  $c' = c$ .

- [3] J. Kanamori. J. Appl. Phys. Suppl. 31, 14S, 1960.
- [4] D. I. Khomskii, K. I. Kugel. Solid State Comm., 13, 763, 1973.
- [5] Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский. Письма в ЖЭТФ, 23, 581, 1976.
- [6] W. L. McMillan. Phys. Rev., B14, 1496, 1976.
- [7] Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский. ЖЭТФ, 73, №9, 1977.
- [8] C. Friebel, D. Reinen. Z. anorg. allg. Chem., 407, 193, 1974.
- [9] S. Hirotsu. J. Phys. C., 8, 212, 1975.
- [10] D. Babel. Z. Naturforsch, 20a, 165, 1965.
-