

Исследование эффекта Яна–Теллера ионов Cu^{2+} в ZnGa_2O_4 методом ЭПР

© А.М. Воротинов, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.Ф. Бовина, А.Д. Васильев

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: sasa@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 30 марта 2010 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса ионов Cu^{2+} исследован эффект Яна–Теллера в монокристалле шпинели ZnGa_2O_4 в диапазоне температур 110–560 К. Показано, что ионы меди занимают октаэдрические позиции $16d$ в кристалле ZnGa_2O_4 с кубической симметрией $O_h^7 (Fd-3m)$. При $T < 560$ К октаэдры испытывают тетрагональные искажения (преимущественно растяжение) и поворот вдоль осей четвертого порядка на угол $\theta \approx 2.6^\circ$. Определены параметры спинового гамильтониана, характеризующего вытянутые ($g_{\parallel} = 2.355$, $g_{\perp} = 2.077$, $A_{\parallel} = 116$ Ое, $A_{\perp} = 12$ Ое) и сжатые ($g_{\parallel} = 2.018$, $g_{\perp} = 2.246$, $A_{\parallel} = 75$ Ое, $A_{\perp} = 44$ Ое) октаэдры. При температурах выше 560 К статический эффект Яна–Теллера переходит в динамический и спектр магнитного резонанса становится изотропным с $g = 2.116$ (частота эксперимента соответствует X-диапазону).

1. Введение

Оксидные шпинели AB_2O_4 с катионами, занимающими тетраэдрические и октаэдрические позиции в плотной кубической упаковке анионов кислорода, являются одними из наиболее важных и интересных оксидов благодаря их широкому применению в датчиках, различных электронных и СВЧ-устройствах и в качестве катализаторов [1,2]. Недавно оксидные шпинели на основе меди (медный феррит) были предложены в качестве хорошего катализатора при получении водорода из окисленных углеводородов [3,4]. Наибольший интерес в этом классе соединений представляет ферримагнитная шпинель CuFe_2O_4 . Наличие в ее составе ян-теллеровских (ЯТ) ионов Cu^{2+} приводит к интересным свойствам данного соединения, например таким, как наличие структурного фазового перехода из тетрагональной в кубическую фазу при изменении температуры. Кроме того, в работах [5–8] исследовался ряд диамагнитно-разбавленных медных ферритов. Авторами сделано предположение, что ЯТ-переход является переходом типа порядок–беспорядок, но точная природа этого перехода до сих пор не ясна.

Известно, что метод магнитного резонанса позволяет обнаруживать локальные искажения кристаллической структуры, координацию магнитных ионов и их неэквивалентные позиции в решетке. С целью исследования искажений кристаллической структуры при ЯТ-переходе в оксидных шпинелях необходимо было получить изоструктурный диамагнитный аналог медного феррита состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x < 0.05$), концентрация ионов меди в котором была бы достаточна для наблюдения одноионных спектров магнитного резонанса. Необходимо было также провести исследования температурных и ориентационных зависимостей спектров магнитного резонанса с целью определения координации и параметров спинового гамильтониана ионов меди в кристалле, характера ЯТ-искажений.

2. Образцы и техника эксперимента

Монокристаллы $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ выращены раствор-расплавным методом. В качестве растворителя использовалась смесь PbO и B_2O_3 эвтектического состава (88.2 wt.% PbO и 11.8 wt.% B_2O_3) с температурой плавления 500°C. Молярное соотношение ZnO и Ga_2O_3 составляло 1 : 1. Соотношение растворитель/ ZnGa_2O_4 равнялось 4 : 1. Монокристаллы $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ с $x = 0.05$ выращивались в платиновых тиглях с крышками при $T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$ и скоростью охлаждения 6°C/h до 900°C . Кристаллы освобождались от растворителя с помощью кипячения в 20% растворе азотной кислоты.

Кристаллическая структура образцов исследовалась методом рентгеновского рассеяния на порошках, полученных растиранием выращенных монокристаллов. Определена пространственная группа $O_h^7 (Fd-3m)$ с постоянной решетки $a = 8.330 \text{ \AA}$. Кристаллы имели линейные размеры до 2 mm и форму правильного октаэдра.

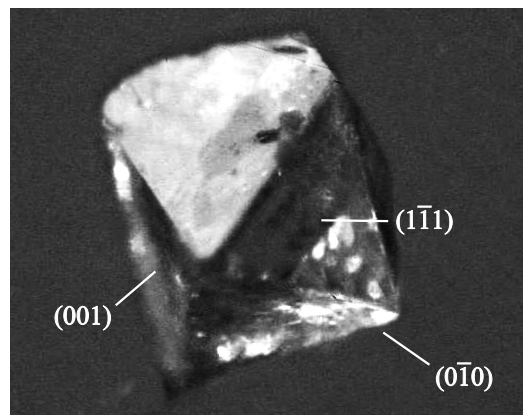


Рис. 1. Форма кристалла и направления кристаллографических осей, привязанные к огранке. Оси (001) и (010) выходят из вершин октаэдра, оси (111) перпендикулярны его граням.

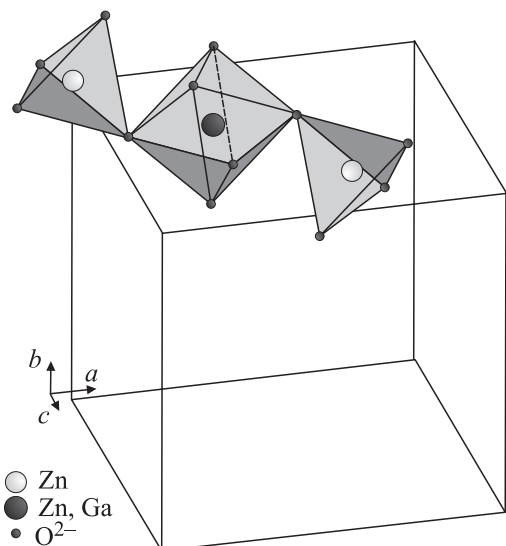


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры ZnGa_2O_4 .

Расположение кристаллографических осей относительно граней кристалла показано на рис. 1. Оси четвертого порядка выходят из вершин октаэдра, оси третьего порядка перпендикулярны его граням.

Фрагмент кристаллической структуры кубического ZnGa_2O_4 показан на рис. 2. Ионы меди могут занимать два кристаллографических положения: $8a$ (тетраэдрическое окружение из ионов кислорода) и $16d$ (октаэдрическое окружение из ионов кислорода).

Исследования магнитного резонанса проводились на спектрометрах фирм Bruker Eleksys E580 и Radiopan SE/X-2544, работающих в X -диапазоне в интервале температур 80–560 К.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Вид спектра при ориентации магнитного поля вдоль одной из осей C_4 ($T = 110$ К) показан на рис. 3. Спектр состоит из четырех линий почти одинаковой интенсивности (левая часть спектра), интенсивной линии в поле 3265 Ое и линий слабой интенсивности в высокополе части спектра.

Угловая зависимость спектра магнитного резонанса при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно одной из осей четвертого порядка при температуре 110 К представлена на рис. 4 (на рисунке не показаны положения резонансных линий, не зависящие от ориентации и соответствующие магнитному центру, для которого всегда $H \perp C_4$). При отклонении внешнего магнитного поля от оси C_4 наблюдается расщепление первых двух низкополевых линий в спектре (рис. 4). Анализ полученных угловых зависимостей позволил сделать предположение о наличии в образце двух неэквивалентных позиций ионов меди, обозначенных на рис. 3 индексами 1 и 2. Обе позиции характеризуются тремя

взаимно перпендикулярными осями C_4 . Соотношение интенсивностей позиций 1 и 2 позволяет сделать вывод о преимущественном заселении ионами меди позиции 1.

Теоретическое описание спектра магнитного резонанса было проведено в рамках одноосного спинового гамильтониана

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel}I_z S_z + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y), \quad (1)$$

где S — спин электрона иона Cu^{2+} ($= 1/2$), I — спин ядра ^{63}Cu ($= 3/2$), A — константа сверхтонкого взаимо-

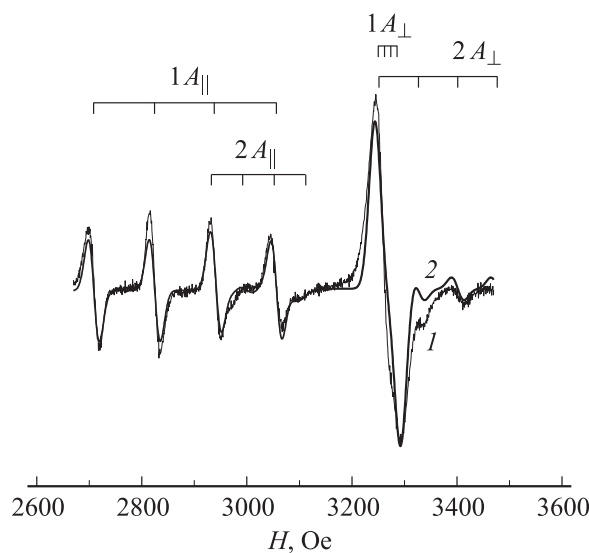


Рис. 3. Вид спектра магнитного резонанса при ориентации внешнего магнитного поля параллельно одной из осей C_4 . 1 — эксперимент, 2 — теория (см. текст). Сверху показаны положения резонансных переходов для ионов меди в позициях 1 и 2.

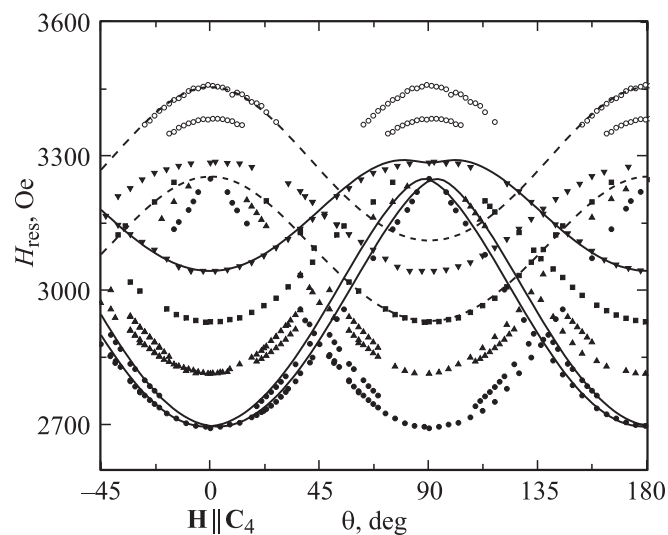


Рис. 4. Угловая зависимость спектра магнитного резонанса ($H \perp C_4$, $T = 110$ К). Точки — экспериментальное положение линий СТС, сплошные и штриховые линии — теоретические кривые для позиций 1 и 2 соответственно (см. текст).

Параметры спинового гамильтониана (1) для Cu^{2+} в ZnGa_2O_4 при $T = 110\text{ K}$

Позиция	g_{\parallel}	A_{\parallel}, Oe	g_{\perp}	A_{\perp}, Oe	$g_{av} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$
1	2.355 ¹	116 ¹	—	—	2.170
	2.355 ²	116 ²	2.077 ²	12 ²	
2	2.018 ¹	75 ¹	—	—	2.170
	2.018 ²	75 ²	2.246 ²	44 ²	

¹ Экспериментальные значения.

² Значения, полученные с использованием программы WINEPR SimFonia v. 1.26 (рис. 3).

действия (СТС). Для определения параметров спинового гамильтониана (1) при $\theta = 90^\circ$ (когда линии СТС практически сливаются, рис. 4) использовалась программа WINEPR SimFonia v. 1.26. Полученные значения констант спинового гамильтониана приведены в таблице. Теоретическая угловая зависимость центра тяжести спектров 1 и 2 позиций и двух крайних для каждой позиции компонент СТС с параметрами спинового гамильтониана из таблицы показаны на рис. 4. Модельный спектр и положение резонансных переходов для ионов меди в позициях 1 и 2 показаны на рис. 3.

Полученные значения g -факторов являются типичными для ионов Cu^{2+} в октаэдрическом окружении [9,10]. В этом случае схема энергетических уровней иона Cu^{2+} показана на рис. 5 и значения g -факторов определяются выражениями [9,11] $g_{\parallel} = 2 - 8\lambda/\Delta$, $g_{\perp} = 2 - 2\lambda/\Delta$ для позиции 1 вытянутого октаэдра и $g_{\parallel} = 2$, $g_{\perp} = 2 - 6\lambda/\Delta$ для позиции 2 сжатого октаэдра, где λ — константа спин-орбитальной связи, Δ — величина расщепления уровней t_{2g} и e_g в кубическом кристаллическом поле. Таким образом, можно идентифицировать наблюдаемые нами неэквивалентные позиции 1 и 2 как вытянутые и сжатые вдоль одной из трех взаимно перпендикулярных осей C_4 октаэдры соответственно.

Как уже указывалось выше, для резонансного спектра ионов Cu^{2+} в позиции 1 наблюдается расщепление резонансных линий, особенно хорошо заметное для первых двух низкополевых компонент СТС (рис. 4). Данный факт свидетельствует о том, что в результате эффекта Яна–Теллера происходит не только тетрагональное искажение октаэдрического окружения, но и разворот октаэдров (по крайней мере в позиции 1) на угол $\theta \approx 2.6^\circ$.

Модификация спектра магнитного резонанса при повышении температуры и произвольной ориентации внешнего магнитного поля показана на рис. 6.

С повышением температуры линии СТС заметно уширяются и при температуре 560 К спектр представляет собой изотропную линию с параметрами $g = 2.116$, $\Delta H = 373 \text{ Oe}$. Данный факт объясняется тем, что при температурах ниже 560 К не происходит переходов между тремя колебательными уровнями октаэдров, которые соответствуют трем равновесным ЯТ-конфигурациям (искажениям вдоль трех осей четвертого порядка) с

минимальной энергией. При повышении температуры становятся возможными термические переходы из одной равновесной конфигурации в другую (переориентация искаженных осей октаэдров). Если такие переходы происходят с большой вероятностью, то реализуется динамический эффект Яна–Теллера; если же они идут медленно, т. е. система „заморожена“ в одном из состояний, то имеет место статический эффект Яна–Теллера. В динамическом случае деформации усредняются и картина становится сферически-симметричной. При этом наблюдается одиночная линия резонансного поглощения со значением g -фактора, равным $g_{av} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$. Отметим, что температура перехода от статического к динамическому эффекту Яна–Теллера в исследуемом образце, на наш взгляд, достаточно близка к температуре структурного фазового перехода в медном феррите CuFe_2O_4 — $T_c = 633 \text{ K}$ [12].

Следует подчеркнуть, что для изолированных центров отличие статического от динамического эффекта ЯТ не носит принципиального характера: одна и та же система с характерным временем перехода $\tau \sim \hbar/\omega$ может в некоторых экспериментах, где проводится усреднение по большим промежуткам времени (например, в ЯМР), проявлять характеристики динамического эффекта ЯТ,

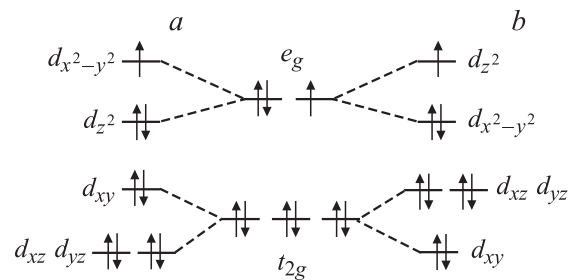


Рис. 5. Электронная конфигурация иона Cu^{2+} в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением. *a* — вытянутый октаэдр, *b* — сжатый октаэдр.

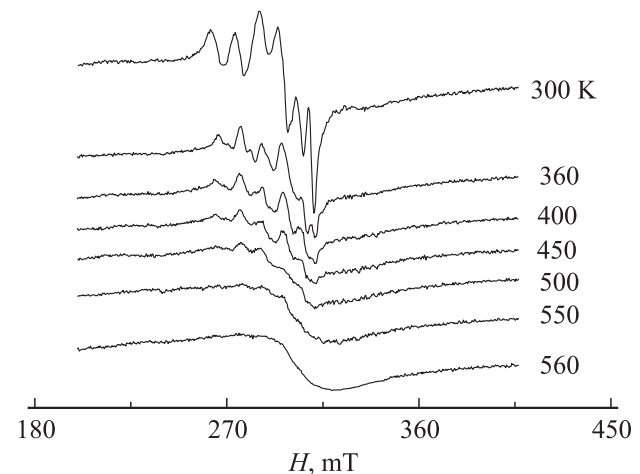


Рис. 6. Модификация спектра магнитного резонанса при повышении температуры и произвольной ориентации внешнего магнитного поля.

а в других, характеризующих малым собственным временем (например, при оптическом поглощении), — статического.

4. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что ионы меди находятся в октаэдрических позициях $16d$ кубического кристалла $ZnGa_2O_4$. Спектры магнитного резонанса описываются спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel}I_z S_z + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y).$$

Обнаружен эффект Яна-Теллера, при котором происходит тетрагональное искажение (как растяжение, так и сжатие) кислородных октаэдров, а также их поворот на угол $\theta \approx 2.6^\circ$. Определены параметры спинового гамильтониана при $T = 110$ К, характеризующего вытянутые ($g_{\parallel} = 2.355$, $g_{\perp} = 2.077$, $A_{\parallel} = 116$ Ое, $A_{\perp} = 12$ Ое) и сжатые ($g_{\parallel} = 2.018$, $g_{\perp} = 2.246$, $A_{\parallel} = 75$ Ое, $A_{\perp} = 44$ Ое) октаэдры. При температурах выше 560 К статический эффект Яна-Теллера переходит в динамический (частота эксперимента соответствует X-диапазону).

Список литературы

- [1] A. Laobuthee, S. Wongkasemjit, E. Traversa, R.M. Laine. *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 91 (2000).
- [2] U. Luders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J.P. Contour, S. Fusil, J.F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, A. Fert. *J. Appl. Phys.* **99**, 08K301 (2006).
- [3] S. Kameoka, T. Tanabe, A.P. Tsai. *Catal. Lett.* **100**, 89 (2005).
- [4] K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, S. Kawashima, R. Kikuchi, K. Eguchi. *Appl. Catal. A* **304**, 40 (2006).
- [5] R.K. Selvan, V. Krishnam, Ch.O. Augustin, H. Bertagnolli, Ch.S. Kim, A. Gedanken. *Chem. Mater.* **20**, 429 (2008).
- [6] X.X. Tang, A. Manthiram, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* **79**, 250 (1989).
- [7] C. Villette, Ph. Tailhades, A. Rousset. *J. Solid State Chem.* **117**, 64 (1995).
- [8] N.S. Gajbhiye, G. Balaji, S. Bhattacharyya, M. Ghafari. *Hyperfine Interact.* **57**, 156 (2004).
- [9] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). 651 с.
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 671 с.
- [11] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Мир, М. (1975). 548 с.
- [12] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. *УФН* **136**, 4, 621 (1982).