

10,05

## Динамика решетки и электронная структура кобальт-титановой шпинели $\text{Co}_2\text{TiO}_4$

© М.А. Просников<sup>1</sup>, А.Д. Молчанова<sup>2</sup>, Р.М. Дубровин<sup>1</sup>, К.Н. Болдырев<sup>2</sup>, А.Н. Смирнов<sup>2</sup>,  
В.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, А.М. Балбашов<sup>3</sup>, М.Н. Попова<sup>2</sup>, Р.В. Писарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт спектроскопии РАН,  
Троицк, Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский энергетический институт,  
Москва, Россия

E-mail: yotungh@gmail.com

(Поступила в Редакцию 8 июня 2016 г.)

Представлены результаты исследований фононных возбуждений и электронной структуры обращенной шпинели  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , в которой ниже  $T_C = 56$  К магнитоупорядоченные ионы кобальта  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$  находятся в равном количестве в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках. Исследовались монокристаллы с использованием оптических методов отражения и поглощения в широком спектральном интервале, рамановского рассеяния, а также метода диэлектрической спектроскопии. Изучена динамика инфракрасных и Раман-активных фононов, обнаружены особенности, связанные с наличием разупорядочения в тетраэдрических позициях. Зарегистрированные  $d-d$ -электронные переходы в области  $3800$  и  $6300\text{ см}^{-1}$  подтверждают координационные особенности ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Обнаружен рост диэлектрической проницаемости в области температур ниже  $130$  К.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-12-10456).

### 1. Введение

Минерал шпинель  $(\text{Mg})[\text{Al}_2]\text{O}_4$  с кубической структурой известен и применяется в различных сферах уже более века [1], в том числе как драгоценный камень, один из лучших образцов которого находится в английской короне. В 50-е годы XX века были синтезированы искусственные материалы со структурой шпинели, которые составили важную группу магнитных диэлектриков. В этой структуре тетраэдрические (Mg) и октаэдрические [Al] позиции могут быть заполнены как магнитными ионами (в первую очередь Fe), так и ионами  $3d$ -группы Периодической таблицы, а также диамагнитными ионами Zn и др. Возможно, наиболее интересным с физической точки зрения материалом является шпинель-магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в которой ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции. С одной стороны, в магнетите наблюдаются разнообразные физические явления, например переход металл–диэлектрик, а с другой — магнетит важен с практической точки зрения как руда для выплавки железа. Обменное взаимодействие между магнитными ионами в двух подрешетках шпинели является антиферромагнитным, что в силу соотношения 1 : 2 между числом позиций приводит к результирующему ферри-магнитному моменту большинства магнитных шпинелей. Эти свойства можно изменять в широких пределах путем введения в обе магнитные позиции различных магнитных и диамагнитных ионов. Ферри-магнитные шпинели являются важными представителями класса

материалов, объединенных общим термином „ферриты“, куда входят также ферриты-гранаты, гексаферриты и др. Разнообразие свойств ферритов-шпинелей и их практических приложений необычайно велико, что отражено в многочисленных статьях, монографиях и справочной литературе (см., например, [2–5]).

Среди многочисленных оксидных ферритов-шпинелей с разным составом и, следовательно, физическими свойствами можно выделить шпинель  $(\text{Co})[\text{CoTi}]\text{O}_4$  [6]. Ее особенностью является то, что магнитные ионы  $\text{Co}^{2+}$  (оболочка  $3d^7$ ) входят в равном количестве в тетраэдрические и октаэдрические позиции, т.е. этот материал является обращенной (inverse) шпинелью. Поскольку ионы титана  $\text{Ti}^{4+}$  (оболочка  $3d^0$ ) являются диамагнитными, можно было бы предполагать, что магнитные моменты ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  в двух подрешетках должны компенсировать друг друга и магнитный момент должен отсутствовать. Тем не менее ферри-магнитный момент наблюдался ниже температуры Кюри  $T_C = 56$  К [6]. Уже это первое исследование показало необычное поведение намагниченности при понижении температуры ниже  $T_C$ . Сначала наблюдался рост намагниченности, но при температуре около  $30$  К намагниченность обращалась в нуль, т.е. имела место точка магнитной компенсации, а ниже этой температуры направление оси легкого намагничивания оказывалось противоположным приложенному внешнему магнитному полю. Дальнейшие магнитные и нейтронно-дифракционные исследования показали, что основное магнитное состояние этой обращенной шпинели представляет собой наложение продольной ферри-

магнитной компоненты и поперечной компоненты типа спинового стекла [7]. Следует, однако, отметить, что в недавних сообщениях были высказаны предположения, что в октаэдрической позиции ионы кобальта и титана имеют валентность  $[\text{Co}^{3+}\text{Ti}^{3+}]$  [8], в то время как в аналогичной шпинели  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  ионы в октаэдрической позиции имеют валентность  $[\text{Co}^{2+}\text{Sn}^{4+}]$  [9]. Можно заключить, что вопрос о микроскопической природе этой намагниченности остается открытым.

Необычность магнитного поведения шпинели  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  и имеющаяся неоднозначность в валентном и, следовательно, магнитном состояниях анионов кобальта и титана дают все основания для постановки исследований электронной структуры этого материала с привлечением оптических спектроскопических методов. Хотя данный материал известен уже довольно давно [6], сообщения об изучении его оптических свойств в литературе полностью отсутствуют. Можно предположить, что это связано с тем, что большинство исследований было выполнено на поликристаллических и керамических образцах. Совсем недавно было опубликовано сообщение об оптическом исследовании наночастиц  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , но анализа фононной и электронной структур проведено не было [10]. Можно еще добавить, что спектроскопические исследования в видимой области спектра имеют важность ввиду того, что шпинель  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  является представителем группы экологически чистых (environment-friendly) коммерческих зеленых пигментов [11].

В настоящей работе сообщается о выращивании монокристаллов  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  и результатах их исследования с использованием спектроскопических методов отражения и поглощения света в широком спектральном диапазоне, а также комбинационного (рамановского) рассеяния света. В дополнение к оптическим исследованиям нами также изучена температурная зависимость диэлектрической проницаемости в температурной области 4.2–350 К и частотном интервале 10 kHz–1 MHz.

## 2. Теоретические аспекты

2.1. Кристаллическая структура и фононные моды. Соединение  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  кристаллизуется в кубической пространственной группе  $Fd\bar{3}m$  (№ 227,  $Z = 8$ ), точечная группа  $m\bar{3}m$  [8]. Параметр решетки  $a = 8.45 \text{ \AA}$ .  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  является обращенной шпинелью, в которой ионы  $\text{Co}^{2+}$  заполняют все тетраэдрические позиции  $8a$  с позиционной симметрией  $\bar{4}3m$  и половину октаэдрических позиций  $16d$  ( $\bar{3}m$ ), в то время как оставшиеся позиции  $16d$  заполняют ионы  $\text{Ti}^{4+}$ . Ионы кислорода расположены в позициях  $32e$  ( $3m$ ). Кристаллическая структура изображена на рис. 1.  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  является ферримагнетиком; при температурах ниже  $T_C = 56 \text{ K}$  происходит ферримагнитное упорядочение с точкой компенсации магнитного момента  $T_{\text{comp}} = 32 \text{ K}$ . При дальнейшем понижении температуры наблюдается магнитный момент, величина которого зависит от маг-

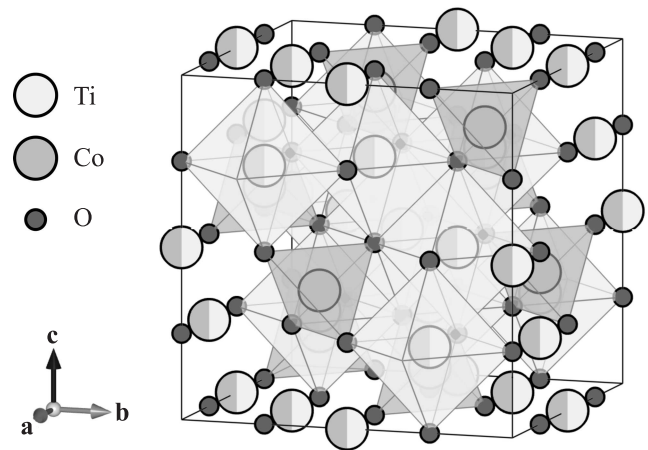


Рис. 1. Кристаллическая структура кобальт-титановой шпинели  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ . Октаэдрические позиции заняты ионами  $[\text{Co}/\text{Ti}]$  (обозначены двухцветными кружками).

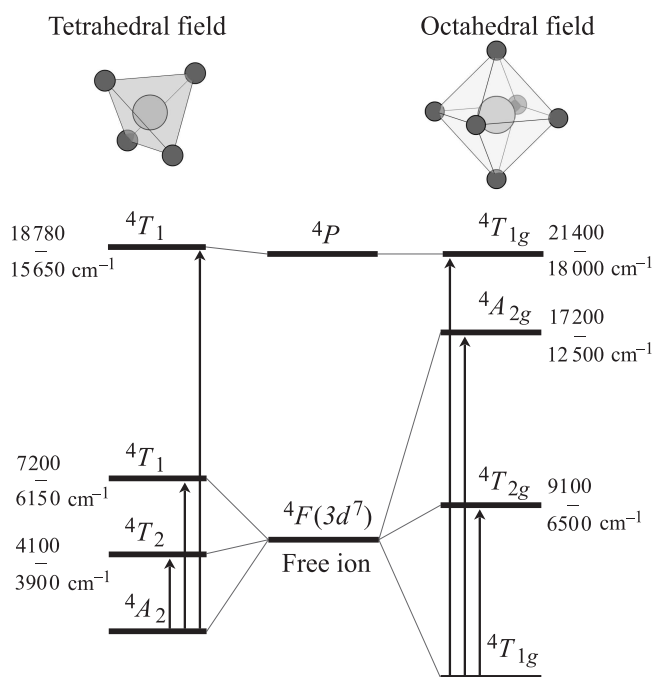
нитного поля, насыщение не было обнаружено вплоть до полей 15 Т [8]. Также сообщалось о наблюдении несоизмерных магнитных структур, состоянии спинового стекла [7] и наличии магнитных кластеров [8,9]. Указанные эффекты, вероятно, вызваны разупорядочением ионов  $[\text{Co}/\text{Ti}]$  в октаэдрических позициях.

Теоретико-групповой анализ предсказывает следующий набор фононных мод в центре зоны Бриллюэна ( $\Gamma$ -точка):

$$\Gamma = A_{1g} + 3A_{2u} + 3E_u + E_g + 3T_{2u} + 3T_{2g} + 7T_{1u} + T_{1g}. \quad (1)$$

После вычитания акустической моды  $T_{1u}$  остается 21 мода оптических фононов, среди которых имеется пять ( $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$ ) четных Раман-активных мод. Моды  $6T_{1u}$  полярны и активны в инфракрасном (ИК) поглощении/отражении, а оставшиеся моды неактивны. Согласно правилам отбора,  $(A_{1g} + E_g)$ -фононы активны в параллельных поляризациях вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$ , в то время как оставшиеся  $T_{2g}$ -моды должны наблюдаться в скрещенных поляризациях. Для ИК-активных фононов  $T_{1u}$  условием наблюдения является  $E \parallel \langle 100 \rangle$ . Следует ожидать различия в ИК-спектрах обращенной и нормальной (ионы одного типа находятся только в одной из позиций) шпинели, а именно наличия шести против четырех  $T_{1u}$ -мод, что связано с заполнением позиций  $16d$  ионами двух типов. Указанные позиции центросимметричны, и, следовательно, расположенные в них ионы не будут вносить вклад в комбинационное рассеяние.

2.2. Электронная структура иона  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) в тетраэдрическом и октаэдрическом кристаллических полях. В типичной ферримагнитной шпинели, например в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , или иначе  $(\text{Fe}^{2+}\text{O})[\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3]$ , двухвалентные и трехвалентные магнитные ионы занимают в элементарной ячейке тетраэдрические и октаэдрические позиции соответственно.



**Рис. 2.** Электронная схема расщепления уровней иона  $\text{Co}^{2+}$  ( $3d^7$ ) в тетраэдрическом (слева) и октаэдрическом (справа) кристаллических полях для высокоспинового состояния  $S = 3/2$ . Диапазоны энергий электронных переходов указаны для различных соединений, приведенных в табл. 5.18 в монографии [12].

Указанное распределение заряда является, вероятно, причиной таких свойств, как высокая проводимость и низкое удельное сопротивление многих шпинелей, а также возможности переходов металл–диэлектрик и других явлений. Особенностью монокристаллов шпинели  $(\text{Co})[\text{CoTi}]_2\text{O}_4$  является высокое удельное сопротивление, превышающее  $100 \text{ M}\Omega$ , и это дает нам основание полагать, что как тетраэдрические, так и половина октаэдрических позиций заполнены ионами одной валентности, а именно  $\text{Co}^{2+}$ .

На рис. 2 приведена схема расщепления электронных уровней для иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрическом (позиция 8a) и октаэдрическом (позиция 16d) кристаллических полях. В тетраэдрических позициях основным состоянием является орбитальный синглет  $4A_2$ , и в силу отсутствия центра инверсии переходы с него на возбужденные уровни разрешены в электродипольном приближении. Это обстоятельство предполагает высокую интенсивность соответствующих электронных переходов. С другой стороны, в октаэдрических позициях с центром инверсии основным состоянием является орбитальный триплет и, следовательно, в них запрещены электродипольные переходы. Кроме того, орбитальный триплет предполагает существенный вклад орбитального момента в суммарный магнитный момент иона  $\text{Co}^{2+}$  в этой позиции. Отсутствие насыщения ниже  $T_C$  в полях вплоть до 15 Т [8] также подтверждает наличие значительного

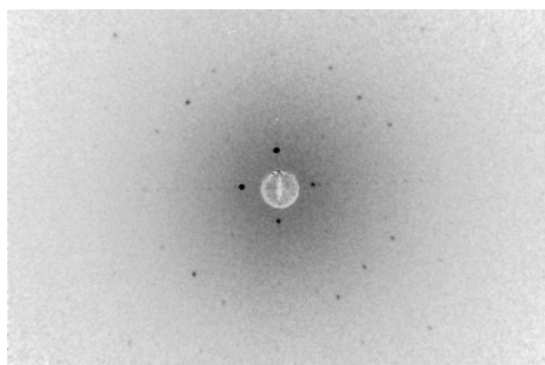
орбитального вклада в магнитный момент в октаэдрической решетке.

### 3. Детали эксперимента

**3.1. Выращивание монокристаллов.** Монокристаллы соединения  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  выращивались методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом на аппаратуре типа УРН-2-ЗП (НИУ МЭИ). В качестве ориентированных затравок были использованы стержни размером  $3 \times 3 \times 12 \text{ mm}$ , вырезанные из монокристаллов марганец-цинковой феррошпинели или из выращенных кристаллов  $\text{Co-Ti}$ -шпинели. Поликристаллические заготовки для выращивания кристаллов приготавливались с использованием обычных методов керамической технологии из реактивов-оксидов квалификации осч. Монокристаллы  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  были выращены со скоростью 8  $\text{mm/h}$  при вращении кристалла и заготовки 40 и 2  $\text{rpm}$  соответственно. Процесс роста проводился в атмосфере воздуха.

Исследование поверхности срезов монокристаллов и определение состава кристалла и включений проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM5910-LV с приставкой для анализа дифракции отраженных электронов Inca Crystal и энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Oxford Instrument Analytical. Этот высокочувствительный метод исследования поверхности не выявил каких-либо фазовых включений и неоднородностей типа пустот и пр. по всей поверхности исследуемого образца диаметром  $\sim 10 \text{ mm}$ . На рис. 3 показана лауэграмма монокристалла  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , свидетельствующая о том, что объем монокристалла состоит из фазы  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ . Узкие дифракционные пики указывают на высокое структурное совершенство кристалла.

**3.2. Комбинационное рассеяние.** Спектры комбинационного рассеяния в области  $90\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  были изучены с использованием спектрометра T64000 (Jobin–Yvon), оборудованного охлаждаемой жидким азотом CCD-камерой. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный Nd : YAG-лазер с дли-



**Рис. 3.** Лауэграмма монокристалла  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ .

ной волны излучения 532 nm (2.33 eV). Для фокусировки и сбора рассеянного излучения применялся объектив 50×, размер пятна на образце не превышал 50 μm. Для исключения перегрева образца мощность лазерного излучения была не больше 3 mW. Охлаждение и термостабилизация образца в интервале температур 10–300 К осуществлялись в гелиевом криостате замкнутого цикла. Все измерения проведены в геометрии обратного рассеяния при параллельных и скрещенных поляризациях.

3.3. Оптическая спектроскопия отражения и поглощения. Спектры отражения и пропускания монокристаллов CoTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в видимом, а также ближнем, среднем и дальнем ИК-диапазонах были зарегистрированы на Фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR со спектральным разрешением 1–10 cm<sup>-1</sup>. Измерение спектров пропускания проводилось в диапазоне температур 3.5–300 К с помощью криостата замкнутого гелиевого цикла Cryomech ST403.

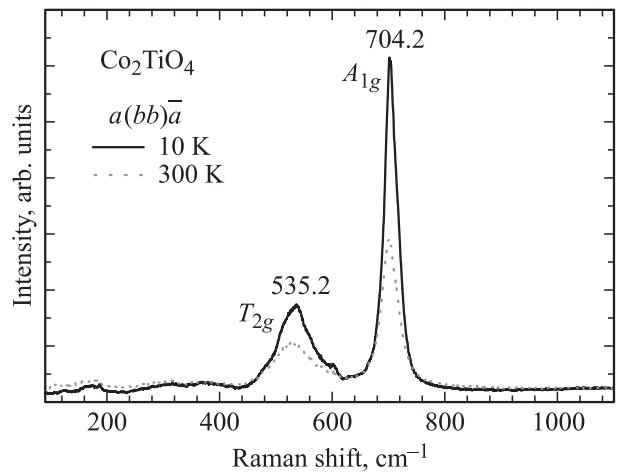
3.4. Диэлектрические измерения. Диэлектрические свойства измерялись с помощью прецизионного измерителя RLC (АКТАКОМ АМ 3028) в частотном диапазоне от 10 kHz до 1 MHz. Температурные измерения проводились с использованием криостата Oxford Microstat He2 в диапазоне от 4.2 до 350 К. В качестве электродов использовались слои серебряной пасты.

#### 4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

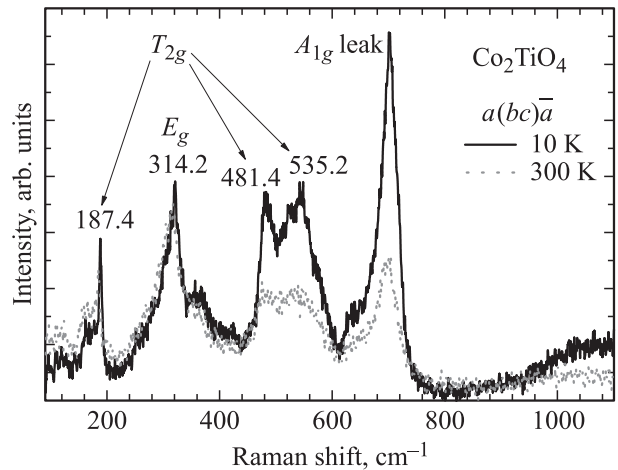
4.1. Комбинационное рассеяние. В полносимметричных  $a(bb)\bar{a}$  спектрах комбинационного рассеяния, показанных на рис. 4, при комнатной температуре наблюдаются два интенсивных фона с частотами 531.8 и 702.2 cm<sup>-1</sup>. В спектрах при поляризациях  $a(bc)\bar{a}$  (рис. 5) наблюдаются слабые фоны, число которых превышает предсказанное теорией групп, что, возможно, связано с разупорядочением в позициях 16d. Наличие ионов Co<sup>2+</sup> и Ti<sup>4+</sup> различной массы в октаэдрических позициях также приводит к увеличению ширин фоновых линий. Можно также отметить „протечки“ интенсивных  $T_{2g}$ - и  $A_{1g}$ -фононов, что, вероятно, связано с деполаризацией на оптических элементах и отклонением поляризации от направления  $\langle 100 \rangle$ . Этот результат затрудняет однозначное отнесение наблюдаемых возбуждений к конкретным фононам. Частоты наиболее интенсивных фононов при 10 и 300 К приведены в табл. 1 в сравнении с данными для шпинели-магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [13].

**Таблица 1.** Частоты и ширины на половине высоты (FWHM) Раман-активных фононов при 300 и 10 К (для сравнения приведены частоты фононов обращенной шпинели Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [13])

Мода	Частота, cm <sup>-1</sup>		FWHM, cm <sup>-1</sup>		Частота Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [13], cm <sup>-1</sup>
	300 К	10 К	300 К	10 К	
$T_{2g}$	182.9	187.4	9	6	180
$E_g$	309.5	314.2	52	47	306
$T_{2g}$	475.4	481.4	39	28	450–490
$T_{2g}$	531.8	535.2	81	72	538
$A_{1g}$	702.2	704.2	35	29	668



**Рис. 4.** Спектр комбинационного рассеяния при параллельных поляризациях для температур 10 и 300 К. Числа — частоты фононов (cm<sup>-1</sup>).



**Рис. 5.** Спектр комбинационного рассеяния Co<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> в скрещенных поляризациях для температур 10 и 300 К. Числа — частоты фононов (cm<sup>-1</sup>).

Можно предполагать, что отклонение от правил отбора и присутствие запрещенного фонона  $T_{2g}$  в спектрах поляризации  $a(bb)\bar{a}$ , а также наличие фонона  $E_g$  в спектрах  $a(bc)\bar{a}$  вызваны особенностями обращенных шпинелей, а именно наличием ионов [Co/Ti] в октаэдрических позициях. Следует отметить, что в литературе имеются неоднозначные трактовки наблюдаемых фоновых мод как в нормальных, так и в обращенных шпинелях [13–15]. На температурных зависимостях спектров наблюдается сдвиг фононов в область высоких частот на 2–6 cm<sup>-1</sup>, связанный с уменьшением роли ангармонизма и тепловым сжатием решетки [16]. Следует

отметить, что заметных фононных аномалий в области установления ферромагнитного упорядочения  $T = 56\text{ K}$  и вблизи температуры компенсации  $T_{\text{comp}} = 30\text{ K}$  обнаружено не было.

4.2. Оптическая спектроскопия отражения и поглощения. В ИК-области частот  $100\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  были зарегистрированы шесть фононов симметрии  $T_{1u}$  в согласии с теоретико-групповым анализом в случае заполнения октаэдрических позиций разными ионами (рис. 6). Параметры ИК-активных фононных мод были определены с помощью моделирования спектров отражения с использованием программы RefFIT [17]. Подгонка спектров осуществлялась методом наименьших квадратов по формуле

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (2)$$

где  $R(\omega)$  — коэффициент отражения,  $\varepsilon(\omega)$  — функция диэлектрической проницаемости, представленная в виде суммы затухающих осцилляторов

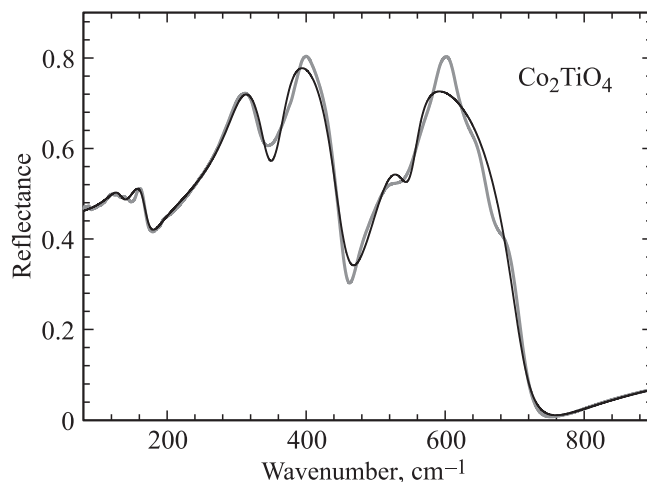
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j^2 \omega}. \quad (3)$$

Здесь  $J$  — полное число осцилляторов, а  $\omega_j$ ,  $f_j$  и  $\gamma_j$  — частота, сила и затухание  $j$ -го осциллятора соответственно. Указанные параметры приведены в табл. 2. Отметим, что наши результаты по частотам фононов в монокристаллах  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  значительно отличаются от результатов, полученных на нанокристаллах [10].

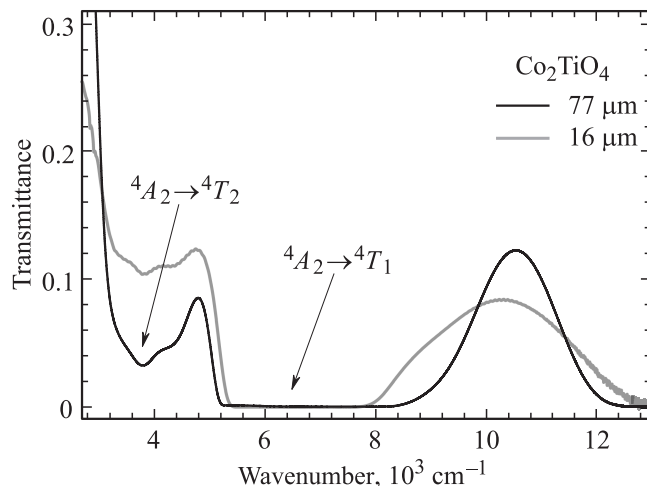
Спектральная область частот  $2000\text{--}15000\text{ cm}^{-1}$  характеризуется очень интенсивным поглощением, обусловленным электронными переходами между  $3d$ -подуровнями иона  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Переходы в тетраэдрических позициях без центра инверсии являются разрешенными в электродипольном приближении, и поэтому можно обоснованно полагать, что они должны иметь более высокую интенсивность по сравнению с запрещенными переходами в октаэдрических позициях (рис. 2). Спектры пропускания были измерены при комнатной температуре на кристаллах с толщинами  $16$  и  $77\text{ }\mu\text{m}$  (рис. 7). Исследования даже

**Таблица 2.** Параметры ИК-активных  $T_{1u}$ -фононов при  $300\text{ K}$  по модели затухающих осцилляторов

Частота $\omega_j$ (ТО), $\text{cm}^{-1}$	Затухание $\gamma_j$ , $\text{cm}^{-1}$	Сила осциллятора $f_j$
132.0	23.9	1.35
162.8	25.3	2.47
303.0	42.1	10.2
369.9	32.4	3.16
510.2	66.6	1.63
557.5	29.9	0.37



**Рис. 6.** Спектры ИК-отражения при температуре  $300\text{ K}$ . Экспериментальные данные показаны серой линией, темная линия — результаты расчета по модели затухающих осцилляторов согласно (2).



**Рис. 7.** Спектры пропускания в области электронных переходов при комнатной температуре на кристаллах толщиной  $16$  и  $77\text{ }\mu\text{m}$ .

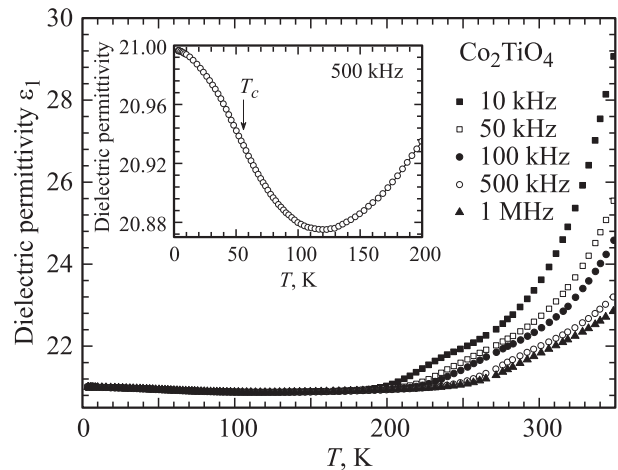
на столь тонких образцах не позволили полностью прописать полосы поглощения в районе  $3800$  и  $6300\text{ cm}^{-1}$ . Эти значения очень приблизительны, но тем не менее соответствующие полосы следует отнести к переходам  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  в тетраэдрических позициях. В случае второго перехода, вполне возможно, имеет место перекрытие с переходом  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  в октаэдрических позициях, однако их разделение не представляется возможным. Электронные  $d-d$ -переходы для различных соединений с  $3d^7$ -ионами подробно изучались методами оптической спектроскопии, и типичные интервалы энергий переходов для ионов  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях показаны на рис. 2 [12,18]. В качестве примера можно указать переходы для  $\text{Co}^{2+}$  в кислородном октаэдре в вольфрамате  $\text{CoWO}_4$ , в котором наблюдались переходы на уровни  ${}^4T_{2g}$  ( $\sim 6000\text{ cm}^{-1}$ ),

${}^4A_{2g}$  ( $\sim 14\,000\text{ cm}^{-1}$ ) и  ${}^4T_g(4P)$  ( $\sim 17\,000\text{ cm}^{-1}$ ) [19]. Мы провели исследование поглощения в кристаллах  $\text{Co}_3(\text{VO}_3)_2$ , в которых ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в октаэдрических позициях. Были зарегистрированы полосы поглощения в видимой области  $13\,900$  и  $19\,200\text{ cm}^{-1}$ , которые, согласно рассматриваемой схеме (рис. 2), можно отнести к переходам  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  и  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(4P)$  соответственно.

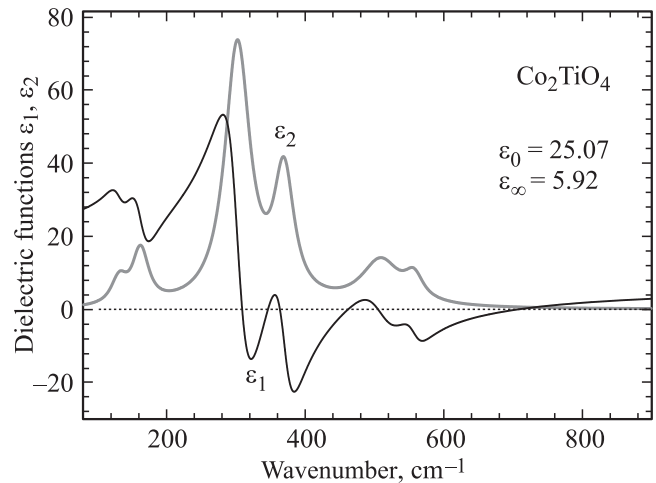
Высокая интенсивность  $d-d$ -переходов в  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  затрудняет точное определение края интенсивного фундаментального поглощения. Как отмечалось выше [11], соединение  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  является коммерческим зеленым пигментом, т.е. можно предполагать, что истинный край интенсивного поглощения лежит выше зеленой области спектра, т.е. выше  $\sim 2.3\text{--}2.4\text{ eV}$ . В работе [10] для объемного кристалла приводится значение  $2.03\text{ eV}$ . Наши исследования отражения также указывают на рост поглощения при энергиях выше  $\sim 2.0\text{ eV}$ . Этот вопрос несомненно требует дальнейших исследований, например, с использованием метода спектроскопической эллипсометрии.

**4.3. Диэлектрические измерения.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$ , измеренные в диапазоне частот  $10\text{ kHz} - 1\text{ MHz}$  в интервале  $4.2\text{--}350\text{ K}$ , приведены на рис. 8. Особенности поведения температурной зависимости диэлектрической проницаемости в диапазоне от  $4.2$  до  $200\text{ K}$  на частоте  $500\text{ kHz}$  приведены на вставке к рис. 8. Необычным в поведении диэлектрической проницаемости является широкий минимум в диапазоне  $120\text{--}130\text{ K}$ , а также ее рост при понижении температуры до  $4\text{ K}$ . Относительные изменения  $\Delta\varepsilon$  при этом составили  $\sim 0.6\%$ . При температурах Кюри  $T_C = 56\text{ K}$  и магнитной компенсации (вблизи  $30\text{ K}$ ) особенности на зависимости  $\varepsilon(T)$  выявлены не были. При температурах выше  $120\text{--}130\text{ K}$  диэлектрическая проницаемость испытывает существенный рост вплоть до  $350\text{ K}$ . Дисперсия поведения  $\varepsilon(T)$ , т.е. ее зависимость от частоты, наблюдается лишь при температурах выше  $200\text{ K}$  и вызвана существенным ростом проводимости. Такое поведение при повышении температуры типично для оксидов переходных металлов. Абсолютное значение  $\varepsilon = 21.9$  на частоте  $500\text{ kHz}$  при комнатной температуре несколько отличается от значения  $\varepsilon_0 = 25.07$ , полученного из модельного расчета спектров ИК-фононов (рис. 9).

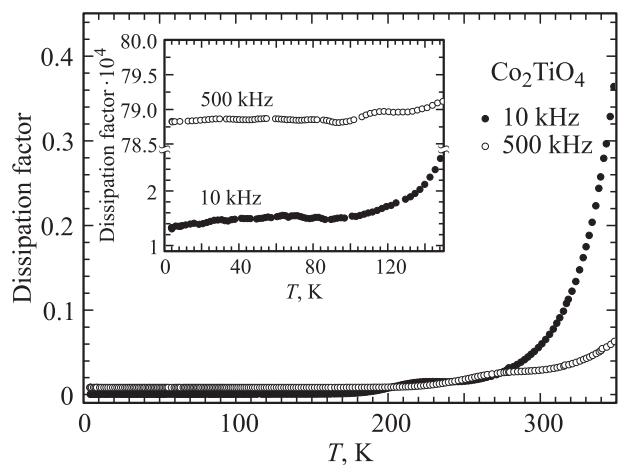
Следует особо остановиться на росте  $\varepsilon(T)$  в  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  при понижении температуры. Такое явление хорошо известно в сегнетоэлектрических и диэлектрических кристаллах [20]. Модельным примером служит  $\text{SrTiO}_3$ , в котором это явление получило название квантового параэлектричества [21]. Конечно, в материалах типа  $\text{SrTiO}_3$  как абсолютная величина диэлектрической проницаемости, так и ее температурные изменения существенно больше, но важен сам факт ее роста при понижении температуры. В магнитных диэлектриках лишь совсем недавно подобное явление было обнаружено в гексаферрите бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [22]. Наблюдаемое нами явление



**Рис. 8.** Зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$  от температуры для различных частот. На вставке показана область, в которой наблюдается рост  $\varepsilon(T)$  при понижении температуры.



**Рис. 9.** Частотная зависимость диэлектрических функций  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ , рассчитанная из спектров отражения на основе (2).



**Рис. 10.** Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для двух частот. На вставке приведена зависимость для области низких температур.

роста  $\varepsilon(T)$  в ферримагнетике  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  при понижении температуры можно объяснить в рамках модели Барретта [20] (с соответствующим учетом масштабного фактора). Оно представляет, на наш взгляд, большой интерес и заслуживает дальнейшего экспериментального и теоретического исследования как в  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , так и в других магнитных диэлектриках.

На рис. 10 приведены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  на частотах 10 и 500 kHz в диапазоне от температуры жидкого азота до 350 К. При повышении температуры от 4.2 до 100 К значения  $\text{tg } \delta$  изменяются незначительно (см. вставку на рис. 10). Эти значения при  $T = 4.2$  К равны  $1.34 \cdot 10^{-4}$  и  $7.88 \cdot 10^{-3}$  на частотах 10 и 500 kHz соответственно. При нагреве от 100 до 220 К наблюдается незначительный рост диэлектрических потерь на частоте 10 kHz; в диапазоне от 220 до 250 К значения  $\text{tg } \delta$  фактически не изменяются. Далее при повышении температуры вплоть до максимальной температуры измерений наблюдается значительный рост проводимости. На частоте 500 kHz тангенс угла диэлектрических потерь при повышении температуры от 100 до 270 К растет, затем в диапазоне от 270 до 300 К не изменяется, далее (при нагреве вплоть до 350 К) происходит рост проводимости. Абсолютные значения при температуре 350 К достигают значения  $\text{tg } \delta = 0.388$  на частоте 10 kHz и  $\text{tg } \delta = 0.062$  на частоте 500 kHz.

## 5. Заключение

Методами ИК спектроскопии и комбинационного рассеяния изучена динамика решетки монокристаллов  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ , идентифицированы Раман-активные фононы с частотами 187.4, 314.2, 481.4, 535.2, 704.2  $\text{cm}^{-1}$  в согласии с данными по шпинели  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На основе спектров отражения вычислены параметры ИК-активных фононов симметрии  $T_{1u}$  и диэлектрические функции в области частот 90–900  $\text{cm}^{-1}$ . В области высоких частот обнаружены электронные переходы  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  и  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрических позициях  $8a$ . Измерены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, согласующиеся с данными спектроскопии ИК-отражения. Обнаружен рост диэлектрической проницаемости при понижении температуры ниже 200 К.

Авторы благодарят Л.Д. Исхакову (ЦВО РАН) за проведение рентгеновского энергодисперсионного анализа и рентгенодифракционных исследований монокристалла.

## Список литературы

- [1] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3279 (1999).
- [2] S. Krupička, P. Novak. *Handbook of ferromagnetic materials* / Ed. E.P. Wohlfarth. North-Holland, Amsterdam (1982). V. 3. P. 189.
- [3] S. Chikazumi. *Physics of ferromagnetism*. 2nd ed. Oxford University Press (2009) 682 p.
- [4] Landolt-Bornstein. *Magnetic oxides and related compounds*. Springer, Berlin (1970) V. 3/4b.
- [5] *Handbook of physical quantities* / Eds I.S. Grigoriev, E.Z. Meilikhov. CRC press, Boca Raton, FL (1997). Ch. 29.
- [6] N. Sakamoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 99 (1962).
- [7] J. Hubsch, G. Gavoille. *Phys. Rev. B* **26**, 3815 (1982).
- [8] S. Nayak, S. Thota, D.C. Joshi, M. Krautz, A. Waske, A. Behler, J. Eckert, T. Sarkar, M.S. Andersson, R. Mathieu V. Narang, M.S. Seehra. *Phys. Rev. B* **92**, 214434 (2015).
- [9] S. Nayak, D.C. Joshi, M. Krautz, A. Waske, J. Eckert, S. Thota. *J. Appl. Phys.* **119**, 043901 (2016).
- [10] S. Khanahmadzadeh, M. Enhessari, Z. Solati, A. Mohebalizadeh, A. Alipouramjad. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **31**, 599 (2015).
- [11] T. Masui, N. Takeuchi, H. Nakado, N. Imanaka. *Dyes Pigments* **113**, 336 (2015).
- [12] R.G. Burns. *Mineralogical applications of crystal field theory*. 2nd ed. Cambridge University Press (1993). 576 p.
- [13] O.N. Shebanova, P. Lazor. *J. Solid State Chem.* **174**, 424 (2003).
- [14] R. Bujakiewicz-Korońska, L. Hetmańczyk, B. Garbarz-Glos, A. Budziak, A. Kalvane, K. Bormanis, K. Družbicki. *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 1137 (2012).
- [15] D.L.A. De Faria, S. Venâncio Silva, M.T. De Oliveira. *J. Raman Spectrosc.* **28**, 873 (1997).
- [16] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro. *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [17] A.B. Kuzmenko. *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 083108 (2005).
- [18] A.B.P. Lever. *Inorganic electronic spectroscopy*. 2nd ed. Elsevier (1968). 420 p.
- [19] J. Ferguson, D.L. Wood, K. Knox. *J. Chem. Phys.* **39**, 881 (1963).
- [20] J.H. Barrett. *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952).
- [21] K.A. Müller, H. Burkard. *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- [22] S.-P. Shen, J.-C. Wu, J.-D. Song, X.-F. Sun, Y.-F. Yang, Y.-S. Chai, D.-S. Shang, S.-G. Wang, J.F. Scott, Y. Sun. *Nature Commun.* **7**, 10569 (2016).