

СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ НИЗКОРАЗМЕРНОГО СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО МАГНЕТИКА $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$

А. В. Барулин¹, А. В. Григорьева^{1,2,*}, Е. А. Гудилин^{1,2}, Е. В. Якубович²,
Е. А. Померанцева¹, А. В. Семенов³, С. В. Демишев³

¹Факультет наук о материалах, ²Химический факультет,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт общей физики имени А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

*anastasia.grigorieva@gmail.com

PACS 75.47.Lx, 61.46.Km

Разработана методика синтеза наностержней германата меди и твердых растворов состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ ($x = 0 \div 0,15$). Анализ изменения кристаллической решетки материала при замещении Cu(II) никелем показал изменение параметров элементарной ячейки, в полной мере соответствующее теоретически предсказанному результату. Легирование никелем приводит к увеличению форм-фактора наностержней с увеличением степени замещения в твердом растворе.

Ключевые слова: германат меди, наностержни, гидротермальная обработка, легирование магнитной примесью, область твердых растворов.

1. Введение

Принято считать, что любая одномерная цепочка спинов не претерпевает фазовых переходов при любой конечной температуре. CuGeO_3 с ромбической структурой является исключением из этого правила и единственной неорганической фзой, демонстрирующей спин-пайерлсовский переход при $T_{SP} = 14,3$ К [1–6]. Роль спиновой цепочки при этом выполняет цепочка связей медь – кислород, ориентированная вдоль кристаллографического направления c . Спин-пайерлсовский эффект состоит в альтернировании цепочек ионов магнитных атомов, которое может возникать в материалах с одномерной магнитной подсистемой с общим спином $S = 1/2$ вследствие взаимодействия спиновой цепочки с трехмерной системой фононов решетки [1]. Эффект сопровождается переходом материала в немагнитное состояние, причем общая магнитная восприимчивость экспоненциально уменьшается до нуля ниже температуры перехода [1]. Для германата меди спин-пайерлсовский переход оказывается термодинамически более выгоден, чем переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, характерное для многих купратов вследствие преобладания обменной энергии над упругой энергией кристалла. Помимо прочего, ионы Cu(II) имеют 9 электронов на 3d-подуровне, тогда как 3d-подуровень Ge(IV) полностью заполнен ($3d^{10}$), что, теоретически, также может являться одной из причин флуктуаций электронных состояний атомов в структуре [1, 6]. В литературе детально изучены монокристаллы германата меди, полученные методом зонной плавки, что позволило авторам изучить эффекты анизотропии зонной структуры и магнитных подсистем материала [2]. На основе данных спектроскопии оптического поглощения [3] описана температурная зависимость E_g вплоть до 4 К. Авторами работ [1] высказано предположение о существенной роли электрон-фононного взаимодействия в монокристаллах, что может определять проявление спин-пайерлсовского эффекта.

Ряд работ рассматривает замещение ионов Cu^{2+} в искаженных октаэдрических позициях на магнитные и немагнитные примеси, в том числе никель [7], цинк [8], марганец [9], железо [10], кобальт [11], кадмий [12]. Наиболее эффективное замещение меди было достигнуто в случае никеля, что, с точки зрения магнитных свойств, приводит к изменению характера температурной зависимости магнитной восприимчивости материала, демонстрируя вместо спин-пайерлсовского антиферромагнитное поведение [13].

Магнитные подсистемы низкоразмерных германатов на сегодняшний день остаются привлекательным объектом исследования для теоретиков. Возможность изучения магнитного поведения нитевидных кристаллов и наностержней одномерных магнетиков создает новые возможности для анализа роли спин-фононных взаимодействий в материале и эволюции эффекта при переходе от трехмерной модели к одномерной [1]. Разработка универсальной методики синтеза, а также физико-химическое описание однофазных образцов наностержней германата меди является важным шагом на пути к пониманию природы спин-пайерлсовского эффекта и условий его проявления [6]. Разработка эффективной методики легирования нитевидных кристаллов германата меди способна пролить свет на причины подавления эффекта низкотемпературной димеризации спинов, что наблюдалось для монокристаллических образцов, легированных различными примесями.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза наностержней германата меди $CuGeO_3$ использовали высокочистые гексагональный диоксид германия GeO_2 и заранее охарактеризованный ацетат меди (II). Диоксид германия (0,128 г) и ацетат меди (0,244 г) были растворены в 48 мл воды, после чего раствор был помещен в тефлоновую ячейку автоклава. Степень заполнения ячейки составила 80%. Гидротермальную обработку осуществляли при температуре 180 °С в течение 24, 48 и 96 ч. Полученные образцы были промыты дистиллированной водой, после чего высушены на воздухе при температуре 60 °С.

В качестве легирующей добавки выступал никель как элемент, способный образовывать твердые растворы замещения на основе германата меди в наиболее широком диапазоне [7]. В качестве источника ионов никеля (II) использовали водный раствор нитрата никеля. Теоретический состав легированных никелем образцов германата меди соответствовал общей формуле $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$, где $x = 0,02; 0,04; 0,1$ и $0,2$.

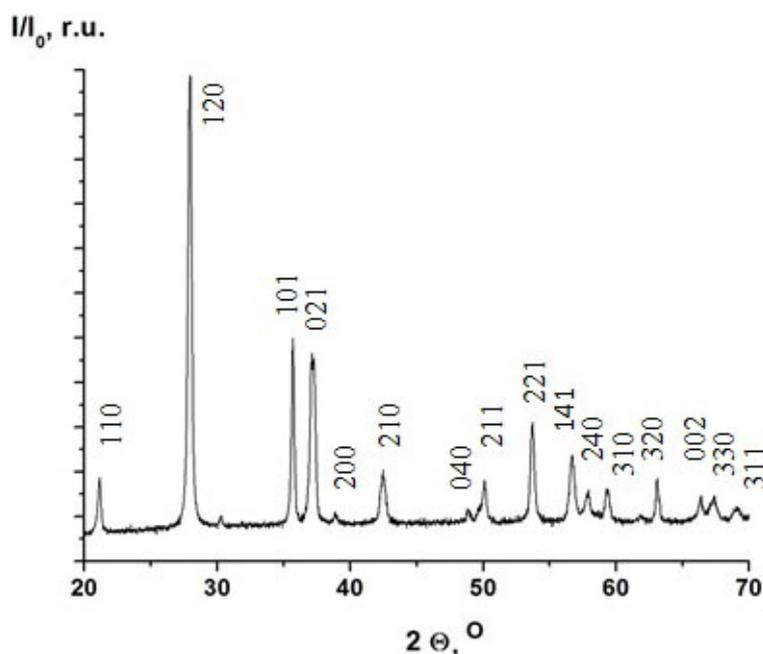
Рентгенофазовый анализ был осуществлен на рентгеновском дифрактометре «RIGAKU» D/max-RC с 12 кВт источником рентгеновского излучения с вращающимся медным анодом без монохроматора. Количественный анализ состава образцов был реализован методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на лазерном масс-спектрометре LAMMA-1000. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ образцов проводили на установке PYRIS Diamond TG-DTA (Perkin-Elmer) при скорости линейного нагрева 5 °С/мин. Исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии было проведено на микроскопе Carl Zeiss SUPRA 50 VP с высоким пространственным разрешением (1,7 нм при 1 кВ), а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции на микроскопе LEO 912 AB Omega с катодом LaB_6 с ускоряющим напряжением 100 кВ. С помощью SQUID-магнетометра (Quantum Design) в магнитном поле с индукцией 5 Тл была изучена температурная зависимость величины общей магнитной восприимчивости образцов. Температурный диапазон измерений 1,8–300 К.

ТАБЛИЦА 1. Мольные доли Ni^{2+} и Cu^{2+} в образцах, согласно данным масс-спектрометрии, и состав образцов с учетом содержания воды

Теоретический состав	X(Ni), ат.%	X(Cu), ат.%	Ni/(Cu+Ni)	Cu/(Cu+Ni)	Состав образца
CuGeO_3	0	95,6	0	1	CuGeO_3
$\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{GeO}_3$	1,9	91	0,02	0,98	$\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{GeO}_3$
$\text{Cu}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{GeO}_3$	9	88,5	0,09	0,91	$\text{Cu}_{0,91}\text{Ni}_{0,09}\text{GeO}_3$
$\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{GeO}_3$	10,6	84,5	0,11	0,89	$\text{Cu}_{0,89}\text{Ni}_{0,11}\text{GeO}_3$
$\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{GeO}_3$	13,7	75	0,15	0,85	$\text{Cu}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{GeO}_3$

3. Результаты и их обсуждение

Данные РФА наностержней ромбического CuGeO_3 (рис. 1), синтезированных при температуре 180°C при различной длительности гидротермальной обработки, иллюстрируют отсутствие рефлексов посторонних фаз, в том числе диоксида германия (гексагональной, тетрагональной модификаций, аморфного GeO_2), диоксида меди и Cu_2GeO_4 , описанных в литературе [4, 5] в качестве возможных примесей, что свидетельствует об однофазности полученных продуктов и их пригодности для дальнейшего анализа. Рентгенограммы продуктов неплохо соответствуют файлу PDF2 #32–333, соответствующему составу CuGeO_3 , с параметрами элементарной ячейки: $a = 4,802(6) \text{ \AA}$, $b = 8,471(4) \text{ \AA}$, $c = 2,943(3) \text{ \AA}$.

РИС. 1. Данные РФА образца наностержней ромбического CuGeO_3 (24 ч при 180°C)

Кристаллиты полученного ромбического CuGeO_3 имеют нитевидную форму (рис. 2а). Диаметр частиц варьируется в пределах 30–200 нм, а их длина — в диапазоне 400–3000 нм, что в значительной степени предопределяется условиями протекания процесса, в том числе длительностью процесса гидротермальной обработки и концентрацией реагентов. Варьирование длительности гидротермальной обработки в пределах 24–96 ч показало, что увеличение времени синтеза при фиксированных температуре и степени заполнения ячейки

ТАБЛИЦА 2. Значения параметров элементарной ячейки наностержней твердых растворов теоретического состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ ($x = 0; 0,02; 0,04; 0,1$ и $0,2$)

Теоретический состав	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Форм-фактор
CuGeO_3	4,846(6)	8,511(4)	2,944(3)	121,4(2)	12,5
$\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{GeO}_3$	4,848(2)	8,51 (2)	2,944(2)	121,4(2)	13,75
$\text{Cu}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{GeO}_3$	4,8412(6)	8,487 (4)	2,938(4)	120,7(4)	14
$\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{GeO}_3$	4,842(7)	8,48(7)	2,941(1)	120,7(3)	15
$\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{GeO}_3$	4,824(8)	8,473(5)	2,9395(6)	120,2(3)	15,5

автоклава, не приводит к образованию новых фаз в продукте, однако способствует увеличению форм-фактора кристаллитов. Для образцов CuGeO_3 , синтезированных в течение 24 ч, характерны следующие диапазоны длин и диаметров стержней: 540–1200 нм и 60–200 нм, соответственно. Увеличение длительности процесса до 48 ч приводит к образованию наностержней длиной 1200–2000 нм и диаметром 40–80 нм. Увеличение времени гидротермальной обработки до 96 ч не приводит к истончению частиц; длины и диаметры частиц варьируются в пределах 1200–2300 нм и 40–80 нм, соответственно. Форм-фактор наностержней, увеличивается с увеличением продолжительности гидротермального роста, что видно из сопоставления величин форм-фактора для образцов, синтезированных в течение 96 ч, 48 ч и 24 ч. Таким образом, путем варьирования длительности синтеза, возможно направленное изменение форм-фактор частиц в продукте в диапазоне значений 5–30 ед.

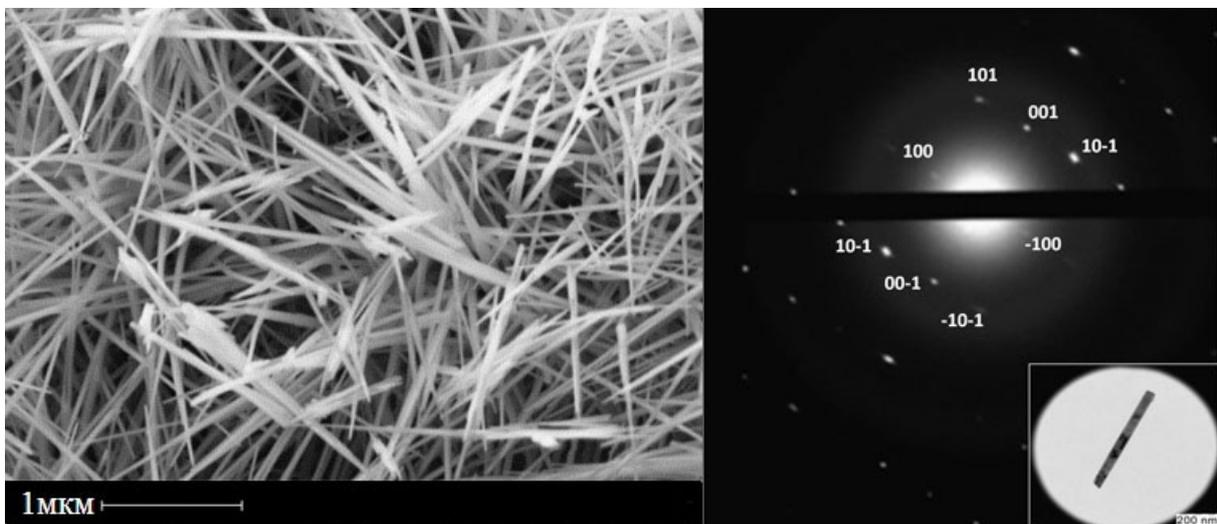


РИС. 2. (а) Характерная микрофотография наностержней ромбического CuGeO_3 (24 ч при 180°C); (б) Данные электронной дифракции единичного наностержня CuGeO_3 (область, ограниченная диафрагмой, показана на врезке)

Полученные данные по электронной дифракции от единичных наностержней CuGeO_3 на рис. 2б свидетельствуют о соответствии элементарной ячейки кристалла структуре ромбического германата меди. Направление роста кристаллитов совпадает с кристаллографическим направлением (001) с минимальным параметром элементарной ячейки и

ориентацией вдоль Cu–O цепочек в кристалле. Таким образом, дальний порядок в полученном образце реализован в направлении Cu–O цепочек, что позволяет ожидать наличия спин-пайерлсовского эффекта в квазиодномерных наноструктурах.

Образцы германата меди, легированного никелем, состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ ($x = 0,02; 0,04; 0,1$ и $0,2$), также не обнаружили присутствия примесных фаз, что может соответствовать широкой области твердых растворов данного состава и указывать на высокую фазовую чистоту продуктов синтеза. Содержание Ni^{2+} в образцах было уточнено масс-спектрометрически (Табл. 1). Данные свидетельствуют о достаточно близком соответствии состава наностержней составу исходной реакционной смеси образцов для составов 2 ат.%, 4 ат.%, 10 ат.%, в то время как для образца 20 ат.% наблюдается отклонение. Данный эффект может свидетельствовать о нахождении границы твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ в диапазоне значений $x = 0,1 \div 0,2$.

Данные ТГ-ДТА образцов, полученные в токе аргона, иллюстрируют постоянство массы образца в температурном диапазоне 20–800 °С. Эндотермический эффект с максимумом 700 °С может свидетельствовать о процессах фазового распада и рекристаллизации, протекающих в системе, и сопутствующих изменениях состава материала. Одновременно с этим, данные ТГ-ДТА, полученные в токе воздуха, показывают скачкообразное ступенчатое увеличение массы образцов при температурах 550 °С и 1000 °С на фоне постепенного монотонного роста массы, после чего происходит скачкообразная потеря массы образцов. Процессы сопровождаются экзотермическими эффектами. Вероятно, первый процесс соответствует поглощению кислорода, что свидетельствует о его дефиците в Cu–O подрешетке наноструктурированного CuGeO_3 .

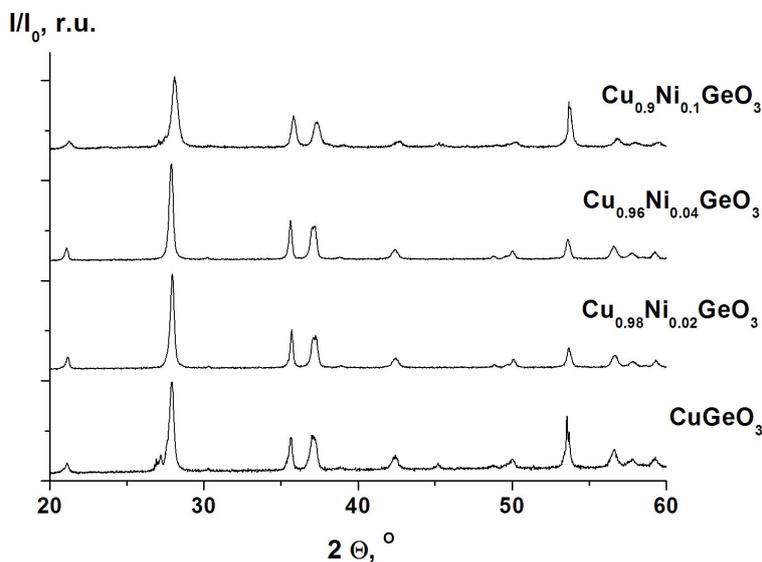


Рис. 3. Данные РФА образцов наностержней состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$, где $x = 0; 0,02; 0,04; 0,1$

Кристаллографическое направление c в структуре CuGeO_3 соответствует расположению Cu–O цепочек, и, следовательно, замещение меди на никель должно приводить к наблюдаемому изменению параметра c . Ионные радиусы Ni^{2+} и Cu^{2+} в октаэдрическом поле лигандов по Полингу составляют 0,87 Å и 0,83 Å, по Шеннону и Прюитту — 0,70 Å и 0,73 Å, соответственно [14]. Близкие значения электроотрицательности ионов меди и никеля (1,9 ед. и 1,91 ед., соответственно) также позволяют допустить наличие широкой

области твердых растворов в исследуемом диапазоне. Теоретическая оценка изменения параметра элементарной ячейки материала при замещении 20 ат.% меди никелем невелика и составляет около 0,006 Å, что, в свою очередь, неплохо совпадает с результатом, найденным из данных РФА (Табл. 2). В соответствии с экспериментальными данными изменения параметров кристаллической решетки зависят от степени замещения катиона нелинейно, что может быть как свидетельством нестochasticкого распределения примеси в структуре материала, так и следствием малых различий в ионных радиусах меди и никеля.

Нитевидная форма кристаллитов не изменяется во всей области твердых растворов, при этом морфологический выход одномерной формы приближается к 100% для всех образцов. Форм-фактор наностержней (Табл. 2) несколько увеличивается с увеличением соотношения Ni/(Ni+Cu), что может соответствовать большей длине Cu(Ni)–O связей, ориентированных вдоль кристаллографического направления *c*.

4. Заключение

Методом гидротермальной обработки получены однофазные образцы наностержней безводного ромбического $CuGeO_3$. Показано, что рост наностержней происходит вдоль кристаллографического направления (001), при этом форм-фактор частиц увеличивается с увеличением длительности гидротермального процесса. Монокристаллы $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$ нестехиометричны по кислороду, что может препятствовать появлению спин-пайерлсовского перехода в низкоразмерном германте.

Разработана методика синтеза наностержней твердого раствора замещения общего состава $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$ ($x = 0 \div 0,15$). Легирование наностержней германата меди никелем приводит к увеличению форм-фактора частиц при увеличении мольной доли легирующей добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-00800, 10-03-00997, 11-03-12154-офи-м-2011) при использовании оборудования ЦКП ФНМ МГУ в рамках Программы приоритетного развития МГУ.

Литература

- [1] Смирнов А.И. Магнитный резонанс собственных и примесных дефектов спин-пайерлсовского магнетика $CuGeO_3$ // Успехи физических наук. — 2000. — Т. 170, № 6. — С. 692–696.
- [2] Pei L.Z., Yang L.J., et al. Large-scale synthesis and growth conditions dependence on the formation of $CuGeO_3$ nanowires // Materials Chemistry and Physics. — 2011. — V. 130, No. 1–2. — P. 104–112.
- [3] Dhalenne G., Revcolevschi A. Optical observation of the interplay between magnetic and elastic energy in a spin-Peierls system // Physical review B. — 1996. — V. 54, No. 16. — R11(030–033).
- [4] Германатные системы. — Справочник «Двойные и многокомпонентные системы на основе меди», М.: 1979.
- [5] Atzkern S., Knupfer M., et al. Electronic structure of $CuGeO_3$: Charge excitations between zero and one dimension // Physical review B. — 2001. — V. 64, No. 7. — P. 075112.
- [6] Pei L.Z., Wang J.F., et al. Preparation of copper germanate nanowires with good electrochemical sensing properties // Crystal Research and Technology. — 2011. — V. 46, No. 1. — P. 103–112.
- [7] Grenier B., Monod P., et al. Electron spin resonance of Ni-doped $CuGeO_3$ in the paramagnetic, spin-Peierls, and antiferromagnetic states: Comparison with nonmagnetic impurities // Physical review B. — 2002. — V. 65, No. 9. — P. 094425(1–12).
- [8] Yalcin O., Aktas B. The effects of Zn^{2+} doping on Spin-Peierls transition in $CuGeO_3$ // Journal of magnetism and magnetic materials. — 2003. — V. 258–259. — P. 137–140.
- [9] Weiden M., Richter W., Geibel C., Steglich F. Doping investigations of the spin-Peierls-system $CuGeO_3$ // Czechoslovak Journal of Physics. — 1996. — V. 46, No. 3. — P. 1973–1974.
- [10] Masuda T., Chakoumakos B.C., et al. A novel germanate, $Cu_2Fe_2Ge_4O_{13}$, with a four tetrahedra oligomer // Journal of solid state chemistry. — 2003. — V. 176, No. 1. — P. 175–179.

- [11] Демишев С.В., Сумено А.В., и др. Аномальные поляризационные характеристики магнитного резонанса в квазиодномерном магнетике $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$ // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 4. — С. 1236–1245.
- [12] Pei L.Z., Yang Y., Yang Y.Q., Ran S.L. Synthesis and microstructural control of flower-like cadmium germanate // Materials characterization. — 2011. — V. 62, No. 11. — P. 1029–1036.
- [13] Hase M., Terasaki I., Uchinokura K. Observation of the spin-peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO_z // Physical review B. — 1993. — V. 70. — P. 3651–3654.
- [14] Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. — М.: Издательство Academia, 2008, 2 изд. Том 1. — 234 с.

SYNTHESIS OF LOW-DIMENSIONAL SPIN-PEIERLS MAGNETIC $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$

A. V. Barulin¹, A. V. Grigorieva^{1,2}, E. A. Goodilin^{1,2}, E. A. Yakubovich²,
E. A. Pomerantseva¹, A. V. Semeno³, S. V. Demeshev³

¹Department of Materials Science, ²Chemistry Department,
M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

A new approach for synthesis of $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ ($x = 0 \div 0,15$) in form of nanorods is developed. Analysis of the lattice evolution with Cu(II) percentage showed a change of the cell parameters that corresponds to the theoretical simulation completely. Doping with nickel leads to a rise of dopant concentration in the solid solution.

Keywords: cooper germinate, nanorods, hydrothermal treatment, doping with magnetic impurity, substitutional solid solution region.