

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

А. В. Барулин<sup>1</sup>, А. В. Григорьева<sup>1,2,\*</sup>, Е. А. Гудилин<sup>1,2</sup>, Е. В. Якубович<sup>2</sup>,  
Е. А. Померанцева<sup>1</sup>, А. В. Семенов<sup>3</sup>, С. В. Демишев<sup>3</sup>

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

<sup>3</sup>Институт 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.  $\text{CuGeO}_3$  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  $0,2$ .

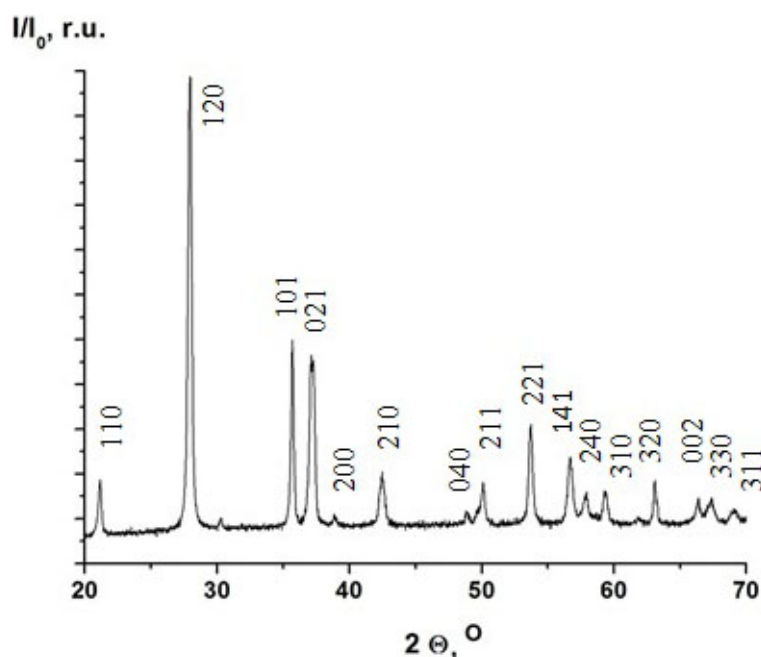
Рентгенофазовый анализ был осуществлен на рентгеновском дифрактометре «RIGAKU» D/max-RC с 12 кВт источником рентгеновского излучения с вращающимся медным анодом без монохроматора. Количественный анализ состава образцов был реализован методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на лазерном 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  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  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
$\text{CuGeO}_3$	0	95,6	0	1	$\text{CuGeO}_3$
$\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{GeO}_3$	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  $\text{CuGeO}_3$  (рис. 1), синтезированных при температуре  $180^\circ\text{C}$  при различной длительности гидротермальной обработки, иллюстрируют отсутствие рефлексов посторонних фаз, в том числе диоксида германия (гексагональной, тетрагональной модификаций, аморфного  $\text{GeO}_2$ ), диоксида меди и  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ , 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  $\text{CuGeO}_3$ , 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  $\text{CuGeO}_3$  (24 ч при  $180^\circ\text{C}$ )

Кристаллиты полученного ромбического  $\text{CuGeO}_3$  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
$\text{CuGeO}_3$	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  $\text{CuGeO}_3$ , 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.

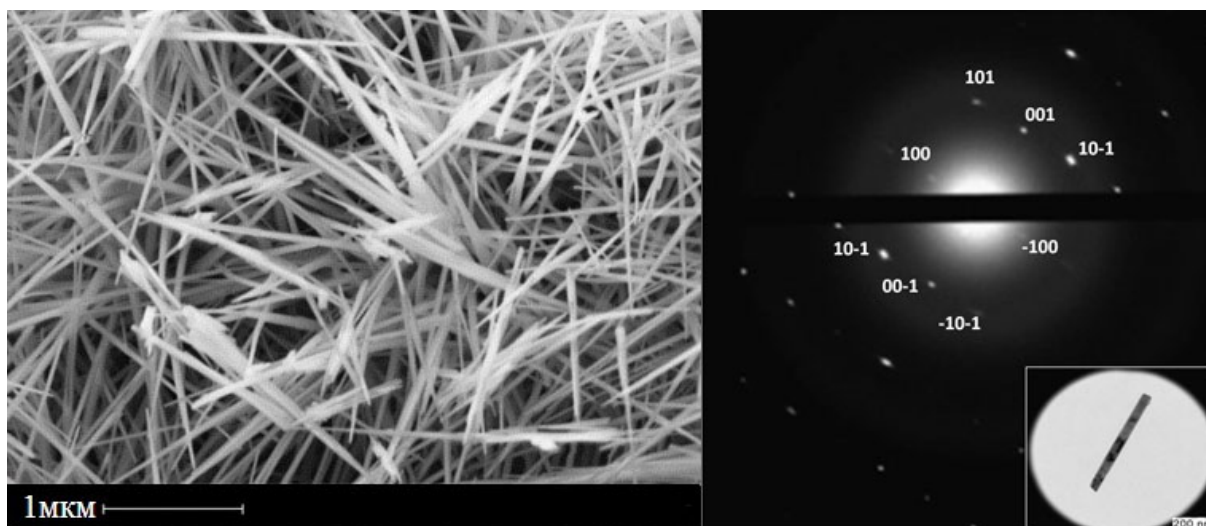


РИС. 2. (а) Характерная микрофотография наностержней ромбического  $\text{CuGeO}_3$  (24 ч при 180 °С); (б) Данные электронной дифракции единичного наностержня  $\text{CuGeO}_3$  (область, ограниченная диафрагмой, показана на врезке)

Полученные данные по электронной дифракции от единичных наностержней  $\text{CuGeO}_3$  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  $\text{Ni}^{2+}$  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  $\text{CuGeO}_3$ .

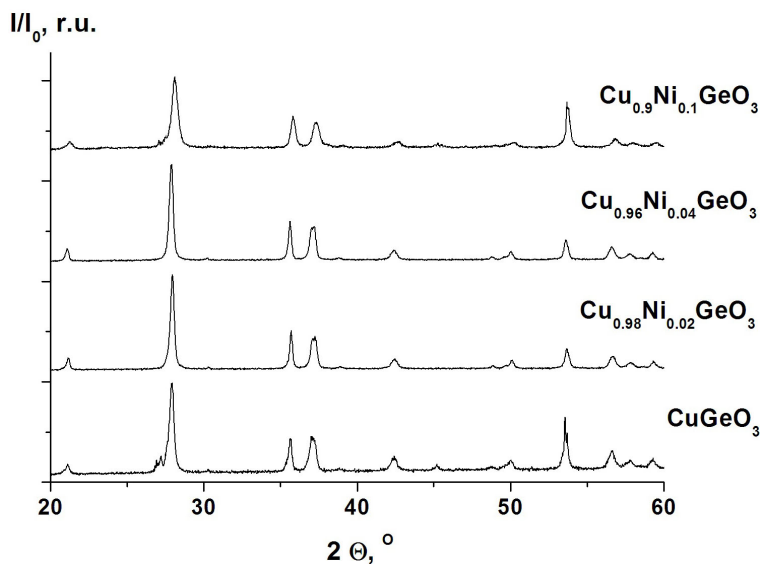


Рис. 3. Данные РФА образцов наностержней состава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ , где  $x = 0; 0,02; 0,04; 0,1$

Кристаллографическое направление  $c$  в структуре  $\text{CuGeO}_3$  соответствует расположению Cu–O цепочек, и, следовательно, замещение меди на никель должно приводить к наблюдаемому изменению параметра  $c$ . Ионные радиусы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  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  $\text{Cu}^{2+}$  (spin-1/2) chains in an inorganic compound  $\text{CuGeO}_z$  // 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. Barulin<sup>1</sup>, A. V. Grigorieva<sup>1,2</sup>, E. A. Goodilin<sup>1,2</sup>, E. A. Yakubovich<sup>2</sup>,  
E. A. Pomerantseva<sup>1</sup>, A. V. Semeno<sup>3</sup>, S. V. Demeshev<sup>3</sup>

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

<sup>3</sup>A. 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.