

## Исследование рельефа адиабатического потенциала в монокристаллах с ионами меди

В.А. Шаповалов<sup>1</sup>, Е.С. Житлухина<sup>1</sup>, К.В. Ламонова<sup>1,2</sup>, С.М. Орел<sup>1</sup>,  
С.Н. Барило<sup>3</sup>, Ю.Г. Пашкевич<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: zhitluhina@rambler.ru, lenagit@teor.fti.ac.donetsk.ua

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

<sup>3</sup>НПЦ по материаловедению, Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 18 октября 2013 г.

Выполнено комплексное исследование спектров ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , внедренных в монокристаллы обращенной шпинели  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  и вольфрамата цинка  $\text{ZnWO}_4$ . Интерпретация спектров ЭПР выполнена с использованием модифицированной теории кристаллического поля. Обнаружено, что адиабатический потенциал иона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  проявляет многоминимумность, тогда как адиабатический потенциал иона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{ZnWO}_4$  одноминимумный. Показано, что наличие низкосимметричных искажений приводит к подавлению многоминимумности и, в конечном итоге, как в  $\text{ZnWO}_4$ , к образованию одного глобального минимума адиабатического потенциала.

Виконано комплексне дослідження спектрів ЕПР іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , впроваджених у монокристали зверненої шпінелі  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  і вольфрамату цинку  $\text{ZnWO}_4$ . Інтерпретацію спектрів ЕПР проведено з використанням модифікованої теорії кристалічного поля. Виявлено, що адиабатичний потенціал іона  $\text{Cu}^{2+}$  у  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  проявляє багатомінімумність, тоді як адиабатичний потенціал іона  $\text{Cu}^{2+}$  у  $\text{ZnWO}_4$  одномінімумний. Показано, що наявність низькосиметричних спотворень призводить до пригнічення багатомінімумності і, в кінцевому результаті, як у  $\text{ZnWO}_4$ , до утворення одного глобального мінімуму адиабатичного потенціалу.

PACS: 81.05.Dz Полупроводники;  
71.70.Ch Кристаллические поля и поля лигандов;  
71.70.Ej Спин-орбитальное расщепление, зеemanовское и штарковское расщепление, эффект Яна–Теллера;  
76.30.Fc Ионы группы железа (3d) и примеси (Ti–Cu).

Ключевые слова: ЭПР спектроскопия, эффект Яна–Теллера, многоминимумный адиабатический потенциал, теория кристаллического поля.

### 1. Введение

В последнее время наблюдается рост научного интереса к соединениям со структурой шпинели, обусловленный возможностями синтеза нанокристаллических образцов. Монокристаллы шпинелей имеют целый ряд необычных физико-химических свойств, которые обращают на себя внимание исследователей благодаря возможностям их технологического применения. Это высокая химическая и термическая стабильность, повышенная твердость, высокое электро-

противление, низкотемпературная спекаемость, высокий квантовый выход и др. [1]. В связи с этим шпинели широко используются в качестве базовых соединений для люминофоров [2–5], в датчиках механооптического напряжения, для оптических покрытий в аэрокосмической отрасли, тонких пленок для электролюминесцентных приборов, в качестве активных катализаторов. Например, галлат цинка — потенциальный кандидат среди оксидных люминофоров для низковольтных катодолюминесцентных приборов [6,7]. Алюминат цинка, допи-

рованный ионами трехвалентно хрома, привлекает внимание как перспективный материал для использования в лазерных диодах [8,9]. Особый интерес исследователей в области нанотехнологий связан с возможностью создания принципиально новых полупроводниковых элементов, основные характеристики которых (быстродействие, габариты и вес) могут быть на три порядка выше существующих благодаря наноструктурированию [10,11]. Создание таких нанoeлектронных приборов приведет к прорыву в информационных технологиях, конструировании сверхточных устройств и пр. [12].

Практическая пригодность наноматериалов как термодинамически неравновесных систем в значительной степени зависит от дефектов, в том числе точечных. Последние определяют свойства материала, стабильность и воспроизводимость характеристик, влияющих на размерные эффекты [13]. Наличие дефектов предопределяет и метод исследования наноматериалов — ЭПР спектроскопию, как один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений. При этом метод ЭПР выступает как способ контроля технологий синтеза как нелегированных, так и легированных разными парамагнитными и редкоземельными примесями наноструктурированных оксидов. Это связано с тем, что внедренный ион, попадая в кристаллическое окружение, близкое к кубическому, стремится понизить симметрию и снять орбитальное вырождение за счет деформации структуры соединения. Окружение формирует структурно-неэквивалентные положения ионов, что сказывается на рельефе адиабатического потенциала (возникновении фрустрации потенциала) и, следовательно, на форме спектра ЭПР. Очевидно, что в наноструктурированных соединениях большое влияние на форму адиабатического потенциала оказывают искажения первой координационной сферы магнитного зонда. В связи с этим моделирование различных видов искажений координационных комплексов и исследование их влияния на рельеф адиабатического потенциала представляет большой научный и практический интерес.

До настоящего времени проблеме многоминимумности адиабатического потенциала имплантированных магнитных ионов не уделялось достаточного внимания, несмотря на то, что допирование широко используется как весьма эффективный метод изменения свойств кристаллов. Это явление может быть объяснено, если предположить, что локальная симметрия переходного иона понижается и вдоль определенных кристаллографических направлений возникает несколько эквивалентных минимумов электростатического потенциала, разделенных потенциальными барьерами. Механизм возникновения многоминимумного потенциала обусловлен статическим или динамическим эффектом Яна–Теллера.

Особый интерес представляет изучение многоминимумности в шпинелях, допированных различными металлами, поскольку допирование предоставляет широкие возможности для их использования в ферроэлектрических и спинтронных устройствах. Например, металлооксидная шпинель  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  обладает уникальными химическими и физическими свойствами и имеет большие перспективы применения в нелинейной оптике, люминесценции, электронике, катализе и оптоэлектронике [14–16]. Литий-галлиевая шпинель служит матрицей для люминесцентных исследований многих ионов переходных металлов.

Для сравнения интересно исследовать рельеф адиабатического потенциала иона меди, внедренного в матрицу вольфрамата цинка, а также причины, оказывающие влияние на его формирование. Вольфрамат цинка  $\text{ZnWO}_4$  — представитель большого семейства изоструктурных вольфраматов двухвалентных переходных металлов с общей формулой  $\text{MWO}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Cu}$ ). Кристаллы  $\text{MWO}_4$  благодаря своим оптическим и люминесцентным свойствам широко применяются в качестве сцинтилляторов и люминофоров, в перестраиваемых лазерных системах, сцинтилляционных детекторах, применяемых в физике высоких энергий и медицинской диагностике [17–19]. В частности, вольфрамат магния активно используется в качестве фотолуминофора [20], а вольфраматы кадмия и цинка — перспективные материалы для сцинтилляционных детекторов в области компьютерной томографии [21,22].

При допировании кристаллов  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  и  $\text{ZnWO}_4$  ионы двухвалентной меди занимают октаэдрические позиции в окружении ионов кислорода, тем не менее демонстрируют различную картину ЭПР спектров.

Данная работа является продолжением серии исследований свойств многоминимумного (фрустрированного) адиабатического потенциала [23–26]. Для интерпретации спектров ЭПР предлагается использовать модифицированную теорию кристаллического поля (МТКП) [27,28]. Методика позволяет численно находить уровни энергии парамагнитного иона, выполнять анализ расщеплений, отслеживать эволюцию энергий, среднего значения полного квадрата спина и его проекций под влиянием искажений координационного комплекса. Методика позволяет определять величину  $g$ -фактора по расщеплению уровней в магнитном поле, при этом неявно учитывая ковалентный вклад лигандного окружения. С помощью МТКП можно анализировать состав собственных функций, а также орбитальное состояние основного или любого возбужденного состояния. В ряде случаев, используя МТКП, можно объяснить тонкую структуру спектра, а по рассчитанным значениям  $g$ -фактора оценить константы спинового гамильтониана.

## 2. Особенности структуры галлата-лития $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , допированного двухвалентной медью

Соединение  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  имеет структуру обращенной шпинели с пространственной группой симметрии  $P4_332$  и четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке (рис. 1). Координаты ионов имеют вид:  $\text{Li}^{1+} — 4b (5/8, 5/8, 5/8)$ ,  $\text{Ga}(1)^{3+} — 16d (1/8, 3/8, 7/8)$ ,  $\text{Ga}(2)^{3+} — 8c (0, 0, 0)$ ,  $\text{O}(1)^{2-} — 8c (3/8, 3/8, 3/8)$ ,  $\text{O}(2)^{2-} — 24e (1/8, 1/8, 3/8)$  [29]. Поскольку литий-галлиевая шпинель является обращенной, то ионы галлия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции. При этом в недопированных образцах координационные комплексы, которые образуют ионы галлия и лития, имеют правильную (неискаженную) структуру.

Внедренные ионы двухвалентной меди замещают галлий и формируют два типа координационных комплексов:  $[\text{CuO}_6]^{10-}$  и  $[\text{CuO}_4]^{6-}$ . Поскольку основное состояние у ионов двухвалентной меди в кубическом поле двукратно вырождено по орбитальному моменту, то они стремятся снять вырождение за счет деформации координационного комплекса, что приводит к понижению точечной симметрии кристаллографической позиции. Точечная группа симметрии иона меди в обеих позициях литий-галлиевой шпинели тетрагональная, а не тригональная, как это обычно бывает в нормальных шпинелях.

Монокристаллы  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + 0,1\% \text{Cu}^{2+}$  выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора окислов в расплавленных солях. Размер оптически однородных кристаллов составляет  $2 \times 2 \times 2$  мм. Спектроскопические исследования выполнены при температуре 4,2 К на ЭПР спектрометре трехсантиметрового диапазона с рабочей частотой  $f = (9,241 \pm 0,001)$  ГГц.

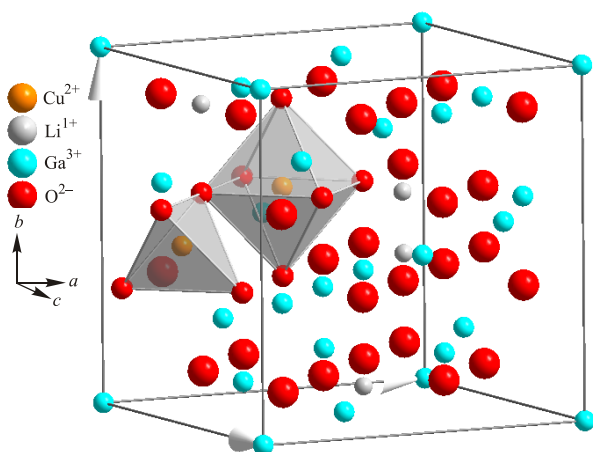


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Элементарная ячейка монокристалла обращенной шпинели  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  с имплантированными ионами двухвалентной меди.

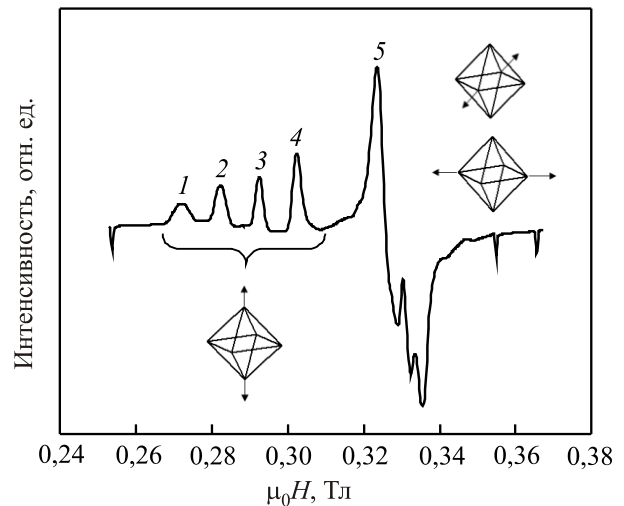


Рис. 2. Спектр ЭПР, измеренный на монокристаллах  $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + 0,1\% \text{Cu}^{2+}$  в поле  $H \parallel C_4$  при  $T = 4,2$  К (см. описание в тексте).

На рис. 2 приведены линии поглощения спектра ЭПР в поле, направленном вдоль оси четвертого порядка октаэдра ( $H \parallel C_4$ ), при температуре 4,2 К. Учитывая, что форма спектра ЭПР имеет аксиальный характер, можно предположить, что он соответствует сигналу от ионов меди, находящихся в тетрагонально искаженных октаэдрах с локальной симметрией  $D_{4h}$ . Такое понижение симметрии может быть реализовано тремя способами, поэтому следует ожидать, что адиабатический потенциал иона  $\text{Cu}^{2+}$  будет иметь три минимума, разделенных энергетическими барьерами  $E_{\text{min}}$ . В магнитном поле эти три позиции становятся магнитно-неэквивалентными: ионы меди, находящиеся в октаэдрах с аксиальной осью, параллельной полю, будут давать сигнал, отличающийся от сигнала от ионов, занимающих октаэдры с аксиальными осями, перпендикулярными магнитному полю.

Действительно, низкополевая часть спектра состоит из четырех хорошо разрешенных линий сверхтонкого расщепления (линии 1, 2, 3, 4), обусловленных ядерным спином  $I = 3/2$ . При этом локальная симметрия  $\text{Cu}^{2+}$  соответствует группе  $D_{4h}$  с аксиальной осью, направленной вдоль оси четвертого порядка октаэдра (см. вставки на рис. 2). Высокополевой пик поглощения (линия 5) представляет собой суперпозицию сигналов, полученных от двух других ионов меди, также расположенных в тетрагонально деформированных октаэдрах, но с аксиальными осями, перпендикулярными направлению магнитного поля. Сверхтонкая структура для этих позиций меди не разрешена.

Подобный аксиальный спектр может быть описан одноосным спиновым гамильтонианом с эффективным спином  $\tilde{S} = 1/2$  и ядерным спином  $I = 3/2$ . Аксиальная ось совпадает с осью  $C_4$  октаэдрического комплекса.

$$H = g_{\parallel}\beta H_z \tilde{S}_z + g_{\perp}\beta(H_x \tilde{S}_x + H_y \tilde{S}_y) + A_{\parallel}I_z \tilde{S}_z + A_{\perp}(I_x \tilde{S}_x + I_y \tilde{S}_y).$$

Параметры спинового гамильтониана равны:  $g_{\parallel} = 2,379 \pm 0,005$ ,  $g_{\perp} = 2,074 \pm 0,005$ ,  $A_{\parallel} = (83 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = (24 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [30,31].

Для расчета электронных уровней энергии двухвалентной меди, помещенной в координационный комплекс  $[\text{CuO}_6]^{10-}$ , применена модифицированная теория кристаллического поля [27,28]. Основываясь на результатах работы [23], можно предположить, что причиной многоминимумного потенциала кристаллического поля могут быть, во-первых, смещения иона меди из центра октаэдра (эффект нецентральности) и, во-вторых, ян-теллеровские искажения кислородного окружения иона меди. Однако влияние эффекта нецентральности маловероятно, поскольку увеличение энергии упругой подсистемы, сопровождающее подобные смещения, намного больше выигрыша в энергии электронной подсистемы. Более того, сопоставление ионных радиусов меди и кислорода с длиной связи  $R(\text{Cu}-\text{O})$  показывает, что ион меди «зажат» в кислородном октаэдре и это препятствует его смещениям [32]\*.

Другой причиной аксиального спектра ЭПР и, соответственно, многоминимумности адиабатического потенциала иона  $\text{Cu}^{2+}$  могут быть ян-теллеровские (ромбические) смещения ионов кислородного остова ( $Q_2$ - и  $Q_3$ -типа) [23]. (Математические выражения для нормальных координат  $Q_2$ - и  $Q_3$ -типа, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы симметрии  $O_h$ , представлены в [33,34].) Расчеты показывают, что оба типа искажений формируют многоминимумный потенциал, однако в первом случае  $g$ -тензор будет полностью анизотропным ( $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ ), тогда как во втором  $g$ -тензор будет иметь аксиальную форму ( $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ ,  $g_{zz} = g_{\parallel}$ ). По этой причине далее будут рассмотрены только искажения  $Q_3$ -типа и их влияние на форму адиабатического потенциала иона меди (рис. 3).

На рис. 3(а) видно, что искажения кислородного остова  $Q_3$ -типа приводят к образованию двух неэквивалентных минимумов энергии, глубина которых уменьшается с ростом  $Z_{\text{eff}}$ . Значения  $g$ -факторов различаются в зависимости от направления магнитного поля:  $g_{\parallel}$  (при  $H \parallel z$ ),  $g_{\perp}$  (при  $H \perp z$ ). В частности, для  $Z_{\text{eff}} = 7,1$  и  $Q_3 = \pm 0,0231 \text{ \AA}$ , что соответствует смещениям кислородов на  $0,01 \text{ \AA}$ , глубины минимумов равны  $E_{\text{min}}^+ = 260 \text{ см}^{-1}$  и  $E_{\text{min}}^- = 266 \text{ см}^{-1}$  для положительного и отрицательного значений  $Q_3$  соответственно. При этом теоретически рассчитанные величины  $g$ -факторов совпадают со значениями, полученными экспериментально (см. рис. 3(б)).

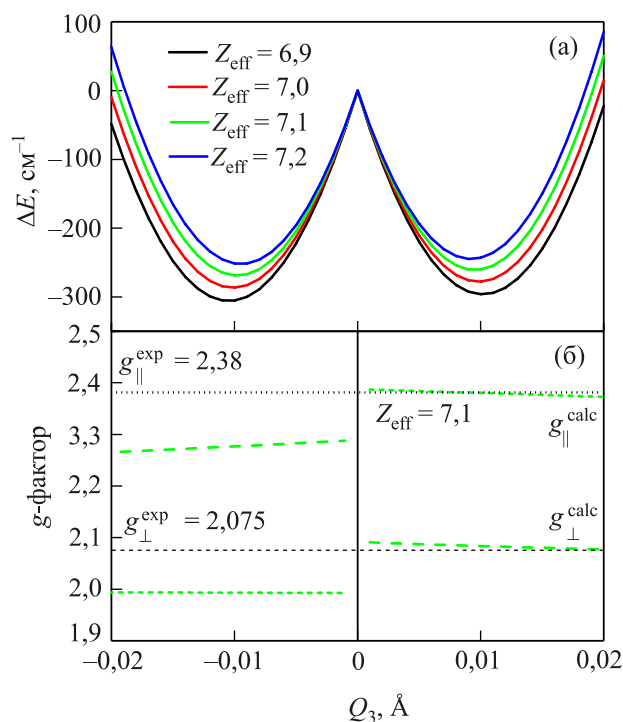


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Зависимость нижнего уровня энергии иона  $\text{Cu}^{2+}$  от величины тетрагональных искажений  $Q_3$ -типа при различных значениях  $Z_{\text{eff}}$  (а); величины  $g_{\parallel}^{\text{calc}}$  и  $g_{\perp}^{\text{calc}}$  рассчитаны для  $Z_{\text{eff}} = 7,1$  (б).

Анализ экспериментальных угловых зависимостей спектра ЭПР при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости (110) подтверждает предположение о наличии в образце трех неэквивалентных позиций ионов меди, каждой из которых соответствует четыре линии, обусловленные ядерным спином иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $I = 3/2$ ) (рис. 4, красные (1), зеленые (2) и синие (3) пунктирные линии). Между тем расчет угловых зависимостей спектров ЭПР с помощью МТКП при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости (110) для трех типов тетрагонально-искаженных октаэдров дает только две разные линии (см. рис. 4, сплошные красная (1) и черная (4) линии). Сплошная красная линия (1) соответствует иону меди, который расположен в октаэдре, вытянутом вдоль оси  $z(Q_3^z)$ , черная линия (4) соответствует сигналам от двух других позиций иона меди, лигандный остов которых вытянут вдоль осей  $x$  и  $y$  и описывается искажениями типа  $Q_3^x$  и  $Q_3^y$ . Противоречие может быть снято, если предположить, что в эксперименте имелось небольшое отклонение поля от плоскости (110). Действительно, если расчет проводить при ориентации внешнего магнитного поля не строго в плоскости (110), а отклонившись от нее приблизительно на  $10^\circ$  к одной из осей  $x$  или  $y$ , то черная сплошная линия (4) раздваивается (сплошные зеленая (2) и синяя (3)

\* Расстояние  $R(\text{Cu}-\text{O})$  составляет  $2,051 \text{ \AA}$ , тогда как сумма ионных радиусов меди и кислорода равна  $2,11 \text{ \AA}$ .

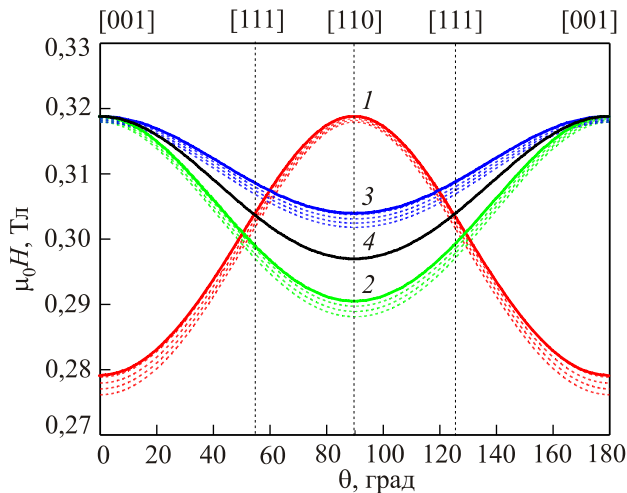


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Угловые зависимости спектра ЭПР ( $H \parallel (100)$ ). Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям, сплошные — теоретическим (см. описание в тексте).

линии на рис. 4), и рассчитанная угловая зависимость спектра ЭПР полностью совпадает с экспериментальной.

### 3. Электронная структура примесных ионов двухвалентной меди $\text{Cu}^{2+}$ в вольфрамате цинка $\text{ZnWO}_4$

Как правило, соединения  $\text{ZnWO}_4$  со структурой вольфрамит кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии  $P12/c1$  (№13) [35]. Элементарная ячейка содержит две фор-

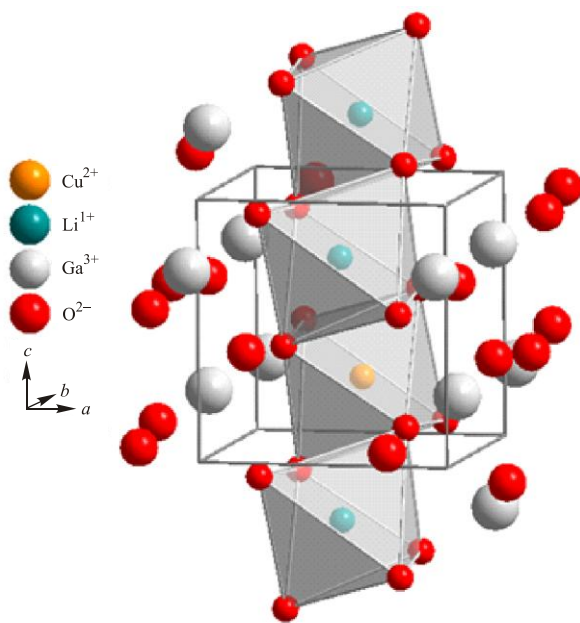


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Элементарная ячейка монокристалла вольфрамата цинка  $\text{ZnWO}_4$  с внедренными ионами двухвалентной меди [38].

Таблица 1. Искажения координационного комплекса  $[\text{CuO}_6]$  в соединении  $\text{ZnWO}_4$

$Q_1, \text{ \AA}$	0,0960	$Q_6, \text{ \AA}$	0,0500	$Q_{11}, \text{ \AA}$	-0,1650
$Q_2, \text{ \AA}$	0,0001	$Q_7, \text{ \AA}$	0,1340	$Q_{12}, \text{ \AA}$	0,0030
$Q_3, \text{ \AA}$	0,0330	$Q_8, \text{ \AA}$	-0,6350	$Q_{13}, \text{ \AA}$	0,0540
$Q_4, \text{ \AA}$	-0,0530	$Q_9, \text{ \AA}$	0,0030	$Q_{14}, \text{ \AA}$	0,0530
$Q_5, \text{ \AA}$	-0,0530	$Q_{10}, \text{ \AA}$	-0,1900	$Q_{15}, \text{ \AA}$	0,1420

мульные единицы (рис. 5). Практически все позиции ионов соединения  $\text{ZnWO}_4$  не фиксированы, что собственно и определяет его низкую симметрию:  $\text{Zn}^{2+} — 2f(1/2, 0,674, 1/4)$ ,  $\text{W}^{6+} — 2e(0, 0,179, 1/4)$ ,  $\text{O}^{2-} — 4g(0,22, 0,11, 0,95)$ ,  $\text{O}^{2-} — 4g(0,26, 0,38, 0,39)$ . Оба катиона ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{W}^{6+}$ ) шестикратно координированы ионами кислорода и имеют точечную симметрию  $C_2$ .

В твердом растворе  $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$  ионы двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  изоморфно замещают ионы цинка [36], так как они изовалентны, имеют одинаковые координационные числа и практически равные ионные радиусы (0,73  $\text{ \AA}$  у меди и 0,74  $\text{ \AA}$  у цинка [32]). Примесный ион  $\text{Cu}^{2+}$  находится в сильно искаженном кислородном октаэдре (рис. 5). Анализ искажений выполнен на основе структурных данных работы [35]; результаты приведены в табл. 1. В качестве эталонной структуры взят правильный октаэдрический комплекс с длиной связи « $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$ » равной 2,051  $\text{ \AA}$ .

Заметим, что искажения  $Q_7$ -,  $Q_8$ -,  $Q_{11}$ - и  $Q_{15}$ -типов являются наибольшими. В частности, линейная комбинация вида  $Q_8 + \sqrt{2}Q_{11}$  моделирует эффект нецентральности. В данном случае это смещение иона меди в базовой плоскости октаэдра вдоль оси  $y$ . Искажение вида  $Q_{15}$  представляет собой гофрировку базовой плоскости октаэдра. Кроме того, присутствуют ромбические искажения ян-теллеровского типа ( $Q_2$  и  $Q_3$ ) и тригональные искажения  $(Q_4 \pm Q_5 \pm Q_6)/\sqrt{3}$ . Ранее уже упоминалось, что смещения иона меди из центра октаэдра и ян-теллеровские искажения кислородного окружения могут приводить к формированию многоминимумного потенциала. Тригональные искажения в свою очередь оказывают влияние на глубину и расположение минимумов.

На рис. 6 представлен спектр ЭПР иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}^{63}$  и  $\text{Cu}^{65}$ ) в вольфрамате цинка  $\text{ZnWO}_4$ , полученный на частоте  $f = (9,241 \pm 0,001)$  ГГц поля СВЧ при температуре  $T = 4,2$  К и в постоянном магнитном поле  $H \parallel C_4$ . (Ось  $z$  расположена в плоскости  $ac$  и отклонена от оси  $a$  на  $56^\circ$ .) Спектр ЭПР  $\text{ZnWO}_4 + \text{Cu}^{2+}$  представляет собой одну линию, которая имеет хорошо разрешенную сверхтонкую структуру, обусловленную изотопами меди  $\text{Cu}^{63}$  и  $\text{Cu}^{65}$  с ядерным спином  $I = 3/2$ . Изотопическая сверхтонкая структура состоит из двух групп квартетных линий, интенсивности которых ( $I^{65}/I^{63}$ ) относятся как 3:5.

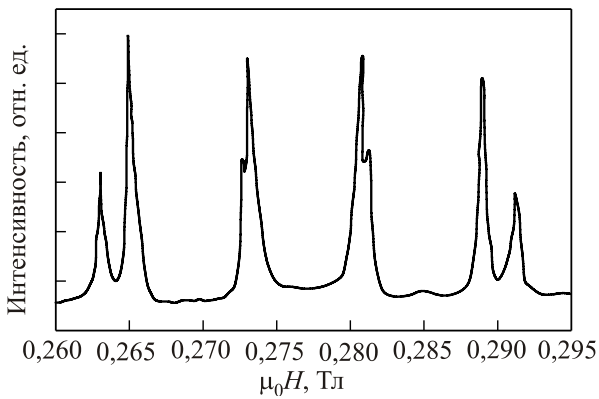


Рис. 6. Спектр ЭПР, измеренный на монокристаллах  $ZnWO_4 + Cu^{2+}$  в поле  $H \parallel C_4$  при  $T = 4,2$  К.

Анизотропный спектр иона меди  $Cu^{2+}$  в вольфрамите цинка  $ZnWO_4$  может быть описан спиновым гамильтонианом с эффективным  $\tilde{S} = 1/2$  и ядерным  $I = 3/2$  спином, а также параметрами:  $g_x = 2,343 \pm 0,005$ ,  $g_y = 2,379 \pm 0,005$ ,  $g_z = 2,000 \pm 0,005$ ,  $A_x = 0 \text{ см}^{-1}$ ,  $A_y = (18 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_z^{63} = (76 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_z^{65} = (82 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [37].

$$H = g_z \beta H_z \tilde{S}_z + g_x \beta H_x \tilde{S}_x + g_y \beta H_y \tilde{S}_y + A_x I_x \tilde{S}_x + A_y I_y \tilde{S}_y + A_z I_z \tilde{S}_z.$$

Для того чтобы определить эффективный заряд иона меди в комплексе  $[CuO_6]^{10-}$  в соединении  $ZnWO_4$ , был выполнен расчет зависимости компонент  $g$ -тензора от величины  $Z_{\text{eff}}$  (рис. 7). Видно, что наилучшее совпадение теоретически рассчитанных компонент  $g$ -тензора с экспериментальными значениями  $g$ -фактора наблюдается

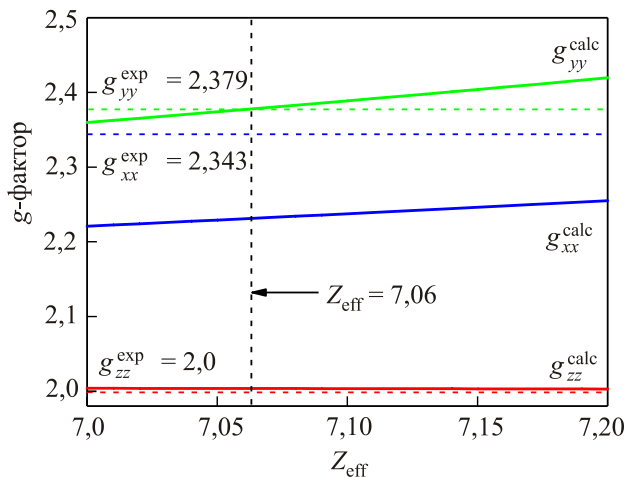


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Зависимость величин  $g$ -факторов  $g_{xx}^{\text{calc}}$ ,  $g_{yy}^{\text{calc}}$  и  $g_{zz}^{\text{calc}}$  от  $Z_{\text{eff}}$  в  $ZnWO_4 + Cu^{2+}$ . Горизонтальными пунктирными линиями отмечены экспериментальные значения  $g$ -факторов  $g_{xx}^{\text{exp}}$ ,  $g_{yy}^{\text{exp}}$  и  $g_{zz}^{\text{exp}}$ , вертикальной линией — значение  $Z_{\text{eff}} = 7,06$ .

ся при  $Z_{\text{eff}} = 7,06$ . Две компоненты  $g_{yy}^{\text{calc}}$  и  $g_{zz}^{\text{calc}}$  совпадают с экспериментальными точно, а третья  $g_{xx}^{\text{calc}}$  отличается от экспериментально измеренной величины приблизительно на 5%.

На рис. 8 представлена угловая зависимость спектра ЭПР иона меди в вольфрамите цинка при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости  $bc$  при температуре 4,2 К (штриховыми линиями отмечены экспериментальные зависимости, сплошной — расчетная). Анализ угловых зависимостей подтвердил предположение о наличии в образце одной позиции иона меди. Четыре экспериментальные линии — результат сверхтонкого расщепления, обусловленного ядерным спином иона меди  $Cu^{2+}$  ( $I = 3/2$ ).

Чтобы понять, почему в вольфрамите цинка адиабатический потенциал иона меди имеет один глобальный минимум, а не фрустрирован, как в случае галлаталития, мы последовательно исследовали влияние отдельных видов искажений координационного комплекса  $[CuO_6]^{10-}$  на форму адиабатического потенциала, а также проанализировали результат их совместного действия. В качестве начальной эталонной структуры был взят идеальный октаэдр с длиной связи « $Cu^{2+}-O^{2-}$ », равной 2,051 Å. Расчеты проведены при  $Z_{\text{eff}} = 7,06$ , поскольку именно эта величина соответствует наилучшему совпадению экспериментальных данных и расчетных значений  $g$ -фактора (рис. 9).

Кривая 1 на рис. 9 демонстрирует два довольно глубоких ( $\approx 1500 \text{ см}^{-1}$ ) и симметричных минимума энергии иона  $Cu^{2+}$ , которые формируются под влиянием его смещения вдоль оси  $y$ . При наличии в комплексе янтеллеровских искажений типа  $Q_3 = 0,033 \text{ Å}$  (см. табл. 1) минимумы остаются симметричными, но их глубина уменьшается приблизительно до  $217 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2). Добавление гофрировки базовой плоскости октаэдра

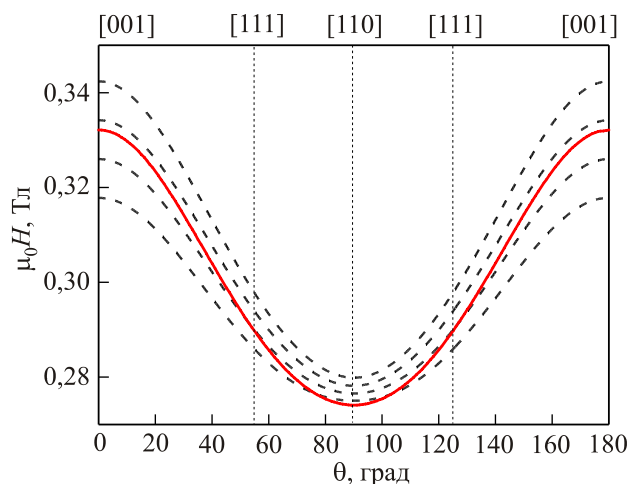


Рис. 8. Угловая зависимость спектра ЭПР ( $H \parallel (bc)$ ) иона меди. Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям, сплошная кривая — результат теоретического расчета.

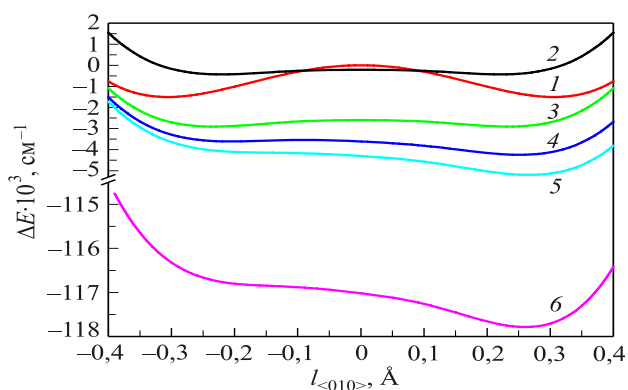


Рис. 9. (Онлайн в цвете) Моделирование влияния различных видов искажений координационного комплекса  $[\text{CuO}_6]^{10-}$  на рельеф адиабатического потенциала иона меди. 1 — правильный октаэдрический комплекс, 2 —  $Q_3$  Å, 3 —  $Q_3 + Q_{15}$ , 4 —  $Q_3 + Q_{15} + (-Q_4 - Q_5 + Q_6)$ , 5 —  $Q_3 + (Q_{13} + Q_{14} + Q_{15}) + (-Q_4 - Q_5 + Q_6)$ , 6 —  $Q_1 + Q_3 + (Q_{13} + Q_{14} + Q_{15}) + (-Q_4 - Q_5 + Q_6)$  (см. описание в тексте).

( $Q_{15} = 0,142$  Å) незначительно углубляет минимумы и при этом не меняет симметрии адиабатического потенциала (кривая 3). Тригональные искажения, которые могут быть описаны линейной комбинацией нормальных координат вида  $-Q_4 - Q_5 + Q_6$ , приводят к асимметрии потенциала, при этом смещение иона в положительном направлении оси  $y$  становится энергетически более выгодным (кривая 4). Учет искажений  $Q_{13}$ - и  $Q_{14}$ -типов отражает на рис. 9 кривая 5. Видно, что тенденция к уменьшению одного из минимумов и углублению другого сохраняется. В конечном итоге рельеф потенциала становится одноямным. Добавление небольшого однородного расширения ( $Q_1 = 0,0960$  Å), также присутствующего в системе, не приводит к принципиальным изменениям рельефа адиабатического потенциала (кривая 6), который, таким образом, имеет один глобальный минимум.

Более наглядное представление о поведении системы  $[\text{CuO}_6]^{10-}$  под действием искажений координационного комплекса можно получить, если построить поверхность адиабатического потенциала на плоскости двух видов искажений, которые приводят к многоминимумности потенциала. Как правило, такими искажениями являются смещения иона металла вдоль оси четвертого порядка  $C_4$  (в данном случае взята ось  $y$ , поскольку именно такие смещения характерны для октаэдрических комплексов в  $\text{ZnWO}_4$ , см. табл. 1), а также ромбические искажения  $Q_3$ -типа (рис. 10). Поверхность  $E(Q_3, l_{<010>})$  двухвалентной меди, помещенной в правильный октаэдрический комплекс (рис. 10(a)) с длиной связи  $R(\text{Cu}-\text{O}) = 2,051$  Å и  $Z_{\text{eff}} = 7,06$ , имеет следующие особенности:

– если один из параметров зафиксировать в нуле, то варьирование другого даст двухъямный потенциал,

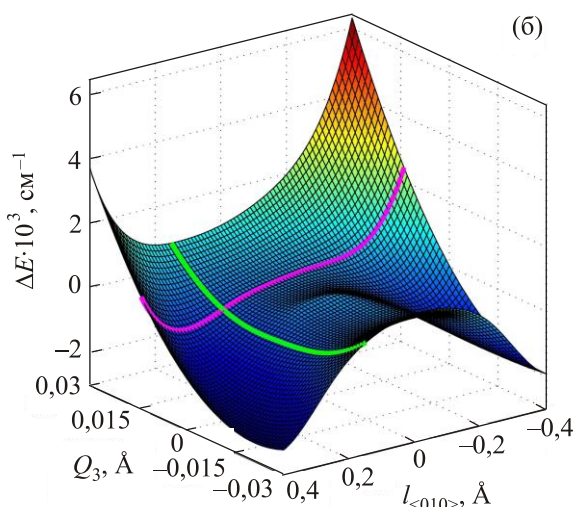
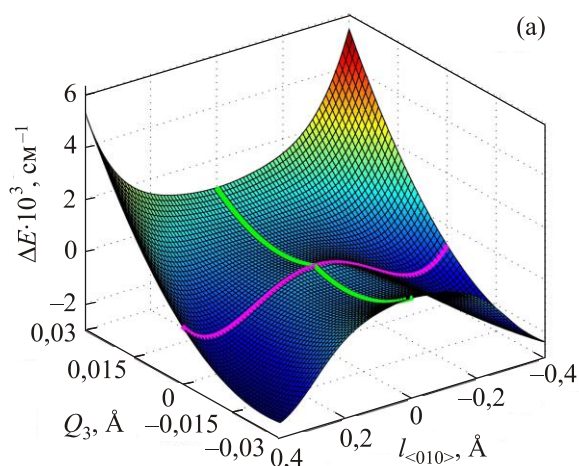


Рис. 10. (Онлайн в цвете) Рельеф адиабатического потенциала двухвалентной меди, построенный на плоскости параметров «смещение иона вдоль оси  $y$  – ромбические искажения  $Q_3$ -типа»: в правильном координационном комплексе  $[\text{CuO}_6]^{10-}$  (а); в соединении  $\text{ZnWO}_4$  (б).

причем под влиянием эффекта нецентральности формируются минимумы почти на порядок глубже, чем под влиянием ромбических искажений; стоит также отметить, что при смещениях иона меди минимумы симметричны, тогда как в результате ромбических искажений  $Q_3$ -типа асимметричны;

– нарастание искажений  $Q_3$ -типа приводит к уменьшению глубины минимумов, полученных при смещении иона из центра октаэдра до полного их исчезновения, и, наоборот, при уменьшении величины искажений их глубина и величина смещения, при которой наблюдается этот минимум, резко увеличиваются;

– если величина смещения иона меди из центра октаэдра больше  $0,2$  Å, то двухъямность, обусловленная янтеллеровскими (ромбическими) искажениями, исчезает.

На рис. 10(б) представлен адиабатический потенциал иона меди в комплексе  $[\text{CuO}_6]^{10-}$ , — основной

структурной единицы вольфрамата цинка. Очевидно, что адиабатический потенциал одноминимумный, что объясняется низкой симметрией кристаллографической позиции иона меди. Сечения поверхностей на рис. 10 отмечены выделенными кривыми. Видно, что в правильном октаэдре рельеф имеет симметричный характер в обоих направлениях, тогда как во втором случае — асимметричный, одноминимумный.

В заключение отметим, что представленный на рис. 10 адиабатический потенциал получен без учета вклада упругой подсистемы исследуемых координационных комплексов. Поправка, связанная с упругой энергией, вносит большой положительный вклад для предельных значений смещений  $Q_3$  и  $l_{\langle 010 \rangle}$  и должна быть учтена при более точных расчетах. Однако в целом рассмотренные выше особенности поведения адиабатического потенциала сохраняются.

#### 4. Выводы

В работе выполнено комплексное исследование адиабатического потенциала ионов меди, внедренных в матрицу галлата-лития  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , имеющего структуру обращенной шпинели, и вольфрамата цинка  $\text{ZnWO}_4$  со структурой вольфрамита. Исследования электронной структуры обоих соединений методом ЭПР однозначно показали, что адиабатический потенциал иона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  проявляет многоминимумность, тогда как адиабатический потенциал иона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{ZnWO}_4$  одноминимумный. Теоретический анализ, выполненный методом МТКП, позволил заключить, что в образце  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  имеются три неэквивалентных позиции иона меди симметрией  $D_{4h}$ , что и определяет форму адиабатического потенциала. В том случае, когда ион меди внедрен в матрицу вольфрамата цинка, симметрия его кристаллографической позиции более низкая ( $\tilde{N}_2$ ). Наличие низкосимметричных искажений приводит к подавлению многоминимумности и, в конечном итоге, к образованию одного глобального минимума адиабатического потенциала.

1. A.I. Gusev and A.A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge: Cambridge Intern. Sci. Publ. (2004).
2. V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.R. Rao, and Kwak Ho-Yong, *J. Mater. Sci.* **46**, 2331 (2011).
3. Le Hong Ha, Phung Thi Lanh, Nguyen Ngoc Long, and Trinh Thi Loan, *J. Phys.: Conf. Ser.* **187**, 012053 (2009).
4. Jae Hyeok Cha and Hyung Wook Choi, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **12**, 11 (2011).
5. H. Dixit, N. Tandon, S. Cottenier, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, V.V. Speybroeck, and M. Waroquier, *New J. Phys.* **13**, 063002 (2011).
6. T. Toli, H. Kataoka, and S. Itoh, *Jpn. Display* **421** (1992).
7. Y.K. Park, J.I. Han, and S.H. Ju, *Proc. IDW* **96**, 73 (1996).

8. S.F. Wang; F. Gu, M.K. Lu, X.F. Cheng, W.G. Zhou, G.J. Zhou, S.M. Wang, and Y.Y. Zhou, *J. Alloys Compd.* **394**, 255 (2005).
9. S.S. Pitale, V. Kumar, I.M. Nagpure, O.M. Ntwaeaborwa, and H.C. Swart, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 3298 (2011).
10. A.K. Adak, A. Pathak, and P. Pramanik, *J. Mat. Sci. Lett.* **17**, 559 (1998).
11. A.A. Da Silva, A. de Souza Gonçalves, and M.R. Davolos, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **49**, 101 (2009).
12. B.S. Barros, P.S. Mellow, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa, G.F. Sá, and S. Alves, *J. Mater. Sci.* **41**, 4744 (2006).
13. P.A. Андриевский, *Ж. Рос. Хим.* **XLVI**, 50 (2002).
14. H. Szymczak, M. Wardzynska, and I. E. Mylnikova, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8**, 3937 (1975).
15. M.G. Ciresan, M.L. Stanciu, and N.M. Avram, *Acta Phys. Polon. A* **116**, 547 (2009).
16. M.G. Brik, N.M. Avram, and C.N. Avram, *Acta Phys. Polon. A* **112**, 1055 (2007).
17. Sung Lim Chang, *J. Ceram. Proc. Res.* **12**, 140 (2011).
18. D.M. Trots, A. Senyshyn, L. Vasylechko, R. Niewa, T. Vad, V.B. Mikhailik, and H. Kraus, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 325402 (2009).
19. A.A. Ryadun, E.N. Galashov, V.A. Nadolnny, and V.N. Shlegel, *J. Structur. Chem.* **53**, 685 (2012).
20. G. Blasse and B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag (1994).
21. L.V. Victorov, V.M. Skorikov, V.M. Zhukov, and B.V. Shulgin, *Inorg. Mater.* **27**, 2005 (1991).
22. R. Deych, J. Dobbs, S. Marcovici, and B. Tuval, *Proc. 3rd Intern. Conf. Inorg. Scintillators and their Applications, SCINT95*, Netherlands (1995), p. 36.
23. V.A. Shapovalov, E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, V.V. Shapovalov, M. Rafailovich, S.A. Schwarz, R. Jahoda, V.J. Reidy, S.M. Orel, and Y.G. Pashkevich, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 245504 (2010).
24. В.Н. Васюков, В.П. Дьяконов, В.А. Шаповалов, Е.И. Аксиментьева, H. Szymczak, S. Piechota, *ФНТ* **26**, 363 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 265 (2000)].
25. V.V. Shapovalov, S. A. Schwarz, V.A. Shapovalov, E.E. Zubov, V.A. Beloshenko, S.F. Myronova, O.I. Aksimentyeva, M.H. Rafailovich, and V.I. Kozlov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **468**, 245 (2007).
26. V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, M. Rafailovich, S. Piechota, A.F. Dmitruk, E.I. Aksimentyeva, and A.S. Mazur, *J. Phys. Chem. C* **117**, 7830 (2013).
27. Е.С. Житлухина, К.В. Ламанова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **31**, 1266 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 963 (2005)].
28. E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, S.M. Orel, P. Lemmens, and Yu.G. Pashkevich, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 156216 (2007).
29. J. Joubert, M. Brunel, A. Waintal, and A. Durif, *Comptes Rendus Hebdomadaires Sciences Academie Sciences* **256**, 5324 (1963).
30. V.A. Shapovalov, A.Yu. Kozuhar, G.A. Tsintsadse, and V.N. Selesnev, *Phys. Lett.* **42A**, 377 (1973).



31. V. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota, M. Borowiec, and V. Djakonov, *Molec. Phys. Rep.* **5**, 256 (1995).
32. R.D. Shannon, *Acta. Cryst. A* **32**, 751 (1976).
33. I.B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory*, Wiley-Interscience, New York (1996).
34. K.V. Lamonova, E.S. Zhitlukhina, R.Yu. Babkin, S.M. Orel, S.G. Ovchinnikov, and Yu.G. Pashkevich, *J. Phys. Chem. A* **115**, 13596 (2011).
35. О.С. Филиппенко, Е.А. Победимская, Н.В. Белов, *Кристаллография* **13**, 163 (1968).
36. P.F. Schofield and S.A. Redfern, *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 375 (1992).
37. А.А. Галкин, А.Д. Прохоров, Г.А. Цинцадзе, В.А. Шаповалов, *Докл. Акад. Наук СССР* **173**, 309 (1967).  
P.F. Schofield, K.S. Knight, S.A.T. Redfern, and G. Cressey, *Acta Cryst. B* **53**, 102 (1997).

### Investigation of the adiabatic potential relief in single crystals with copper ions

V.A. Shapovalov, E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, S.M. Orel, S.N. Barilo, and Yu.G. Pashkevich

Complex study of ESR spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  ions implanted into the single crystals of  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  inverse spinel and  $\text{ZnWO}_4$  zinc tungstate has been performed. The ESR-spectra are interpreted by using the a modified crystal field theory. It is found that the adiabatic potential of the  $\text{Cu}^{2+}$  ion in  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  is multi-minimum one, whereas the adiabatic potential of a  $\text{Cu}^{2+}$  ion in  $\text{ZnWO}_4$  has a single minimum. It is shown that the existence of a low-symmetry distortion leads to the frustration suppression and, eventually, to the formation of a global minimum of the adiabatic potential.

PACS: 81.05.Dz Semiconductors;  
71.70.Ch Crystal and ligand fields;  
71.70.Ej Spin-orbit coupling, Zeeman and Stark splitting, Jahn-Teller effect;  
76.30.Fc Iron group (3d) ions and impurities (Ti-Cu).

Keywords: ESR spectroscopy, Jahn-Teller effects, multi-minimum adiabatic potential, crystal field approach.