

Оптическое поглощение метабората меди CuB_2O_4

© Л.Н. Безматерных, А.М. Поцелуйко, Е.А. Ерлыкова, И.С. Эдельман

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: ise@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 28 июня 2000 г.)

Получены высококачественные монокристаллы метабората меди CuB_2O_4 объемом более 1 cm^3 , что позволило впервые записать спектр оптического поглощения этого кристалла. Спектр характеризуется широким окном прозрачности в видимой части спектра и интенсивным пиком поглощения в области $\sim 2.0 \text{ eV}$, расщепленным на две полосы уже при комнатной температуре. Обнаружена слабая анизотропия в неполяризованном свете при распространении светового луча вдоль осей a и c . Проводится сравнение со спектром поглощения CuGeO_3 .

В настоящее время оксидные соединения меди вызывают повышенный интерес в связи с большим разнообразием магнитных фаз, реализующихся при низких температурах. До последнего времени наибольшее внимание уделялось кристаллу CuGeO_3 . Несмотря на то, что кристаллы CuB_2O_4 были синтезированы еще в 1964 г. [1], исследованию их свойств посвящено незначительное количество работ. В частности, отсутствие данных об оптических свойствах CuB_2O_4 , видимо, связано с крайне малыми размерами образцов, которые до сих пор удавалось получить.

Кристаллическая структура CuB_2O_4 была впервые расшифрована в [1] и уточнена в [2–4]. Кристалл относится к тетрагональной сингонии с пространственной группой $I\bar{4}2d$. Элементарная ячейка содержит 12 формульных единиц. Параметры элементарной ячейки $a = 11.506 \text{ \AA}$, $c = 5.644 \text{ \AA}$ [2]. Ионы меди занимают два типа позиций: в одной ионы кислорода образуют правильный квадрат, в другой — искаженный октаэдр, при этом вытянутая ось наклонена на некоторый угол к базисной плоскости и углы в базисной плоскости не равны друг другу.

Исследование магнитных свойств метабората меди CuB_2O_4 впервые проведено в [5], где было показано, что этот кристалл при температурах выше 21 К является парамагнетиком, при 21 К имеет место фазовый переход в слабоферромагнитное состояние, а при 10 К наблюдается переход Морина. Поскольку в CuB_2O_4 ионы меди занимают неэквивалентные, сильно искаженные позиции, можно ожидать, что его оптические свойства окажутся также довольно интересными. В предлагаемой работе представлены первые результаты исследования спектров поглощения метабората меди в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра.

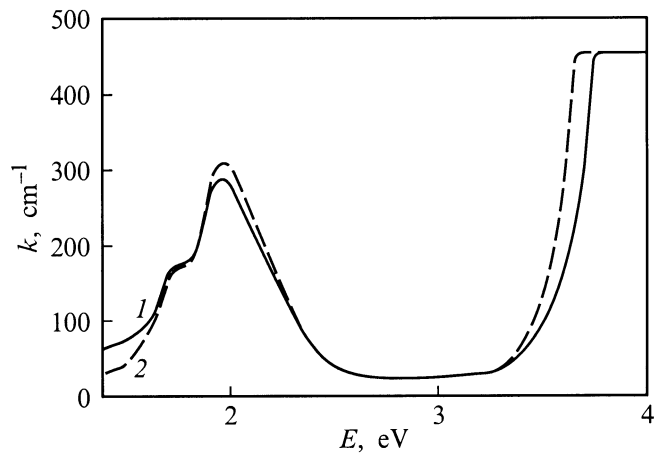
Монокристаллы CuB_2O_4 выращивались методом раствор-расплавной кристаллизации из тройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Состав раствор-расплава {43.6 вес.% ($\text{B}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Li}_2\text{O}$) + 56.4 вес.% CuB_2O_4 } выбран на основе диаграммы, приведенной в [4]. Масса раствор-расплава 100 г. В качестве исходных компонентов использованы литий углекислый (чда), окись меди (чда) и оксид бора (осч). Раствор-расплав готовился в

платиновом тигле при температуре 1000°C последовательным сплавлением B_2O_3 , Li_2CO_3 и CuO . Температура насыщения раствор-расплава 915°C . Кристаллы выращены с понижением температуры в интервале $915^\circ-850^\circ\text{C}$. Максимальный размер кристаллов, выращенных на затравку, составлял $2 \times 1.5 \times 1.5 \text{ cm}^3$.

Для оптических измерений изготовлены образцы в виде дисков диаметром 0.05 и толщиной $0.01 \sim 0.06 \text{ cm}$, вырезанных так, чтобы их плоскости были перпендикулярны оси a или оси c . Плоскости дисков, перпендикулярные осям a и c , были отполированы. Спектры поглощения записаны при комнатной температуре на спектрофотометре UVICON 943 в спектральном интервале 300–900 nm (это соответствует интервалу энергий 4.14–1.38 eV).

На рисунке показаны спектры поглощения двух образцов различной ориентации, вырезанных из одного и того же монокристалла. Для остальных образцов вид спектров аналогичен. Поглощение весьма велико в большей части исследованного диапазона, оно резко уменьшается в интервале энергий 2.65–3.27 eV, что выглядит как некое окно прозрачности. Для энергий, меньших 2.5 eV, наблюдается широкий максимум, состоящий из двух пиков с центрами при ~ 2.3 и $\sim 1.7 \text{ eV}$. Край поглощения соответствует $\sim 3.5 \text{ eV}$. В неполяризованном свете отчетливо проявляется анизотропия спектров. Край поглощения сдвинут в более высокоэнергетическую область для среза, нормального оси a , по сравнению со срезом, нормальным оси c . Интенсивность пиков в низкоэнергетической области исследованного спектра изменяется по-разному. Для плоскости, нормальной оси a , коротковолновая компонента более интенсивна, а длинноволновая менее интенсивна по сравнению со спектром среза, нормального оси c .

Сравним полученный спектр со спектром CuGeO_3 , оптические свойства которого подробно исследованы в [6,7]. Обсуждаемые спектры имеют много общего. Прежде всего, это касается положения и формы края полосы фундаментального поглощения и наличия широкой полосы в низкоэнергетической части спектра. Однако есть существенные различия. В CuGeO_3 при комнат-



Спектры оптического поглощения CuV_2O_4 при комнатной температуре: 1 и 2 — спектры, снятые на образцах, вырезанных перпендикулярно осям a и c соответственно.

ной температуре наблюдалась широкая, бесструктурная полоса поглощения с центром при ~ 1.75 eV, которая при охлаждении расщеплялась на три полосы. В CuV_2O_4 низкоэнергетическая составляющая максимума, наблюдаемого в длинноволновой области спектра, совпадает по положению с полосой поглощения CuGeO_3 , но ее амплитуда приблизительно вдвое меньше. Авторы [7] связывали эту полосу с переходами между d -уровнями Cu^{2+} в искаженных октаэдрах CuO_6 . Второй, более интенсивный максимум в спектре поглощения CuV_2O_4 не имеет аналога в спектре CuGeO_3 . Вероятнее всего, его можно связать с электронными переходами в ионах Cu^{2+} , находящихся в кислородных квадратах.

Как известно, двухвалентные ионы меди относятся к электронной конфигурации $3d^9$. Этой конфигурации принадлежит только один терм 2D , который в кубическом поле расщепляется на два термина 2T_2 и 2E . В тетраэдрическом поле нижним уровнем является первый терм, в октаэдрическом — второй. В полях более низкой симметрии возможно снятие вырождения указанных состояний. Таким образом, наблюдаемые в CuV_2O_4 пики можно связать с переходами ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ (1.75 eV) и ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ (2.3 eV). Оба эти перехода являются разрешенными. Поэтому их интенсивность, в принципе, не должна зависеть от степени искажения позиций рассматриваемого иона, как это имеет место в случае запрещенных переходов. Различие интенсивностей полос ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ в CuGeO_3 и CuV_2O_4 , по-видимому, связано с различием их зонных структур. Без учета зонной структуры нельзя объяснить и обнаруженную анизотропию спектров в неполяризованном свете. Полосы, обусловленные чисто одноионными переходами, не должны обладать такой анизотропией. Расчеты зонной структуры для CuV_2O_4 не проводились. Можно надеяться, что представленные первые данные по оптическим спектрам метабората меди стимулируют расчеты зонной структуры этого соединения.

Список литературы

- [1] C.E. Weir, R.A. Schroeder. J. Res. Nat. Bur. Stand. **68A**, 465 (1964).
- [2] П.Ф. Рза-Заде, Г.К. Абдулаев, Х.С. Мамедов. ЖНХ 7, 2098 (1971).
- [3] M. Martinez-Pipoll, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco. Acta Cryst. **B27**, 677 (1971).
- [4] Г.К. Абдулаев, Х.С. Мамедов. ЖСХ **22**, 184 (1981).
- [5] G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov, A. Balaev, K. Sablina, A. Amato, B. Roessli, J. Schefer, U. Staub. J. Magn. Magn. Mater. **205**, 105 (1999).
- [6] М.Н. Попова, А.Б. Сушков, С.А. Голубчик, А.Н. Васильев, Л.И. Леонюк. ЖЭТФ **110**, 2230 (1996).
- [7] S.D. Devic, Z.V. Popovic, A. Breitschwerdt, G. Dhalenne, A. Revcolevschi. Phys. Stat. Sol. **B203**, 579 (1997).