

КООПЕРАТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ЯНА – ТЕЛЛЕРА В ГРАНАТЕ $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

З.А.Казей, Б.В.Милль, В.И.Соколов,

Впервые в соединении со структурой граната ($\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) обнаружено и исследовано рентгенографически в интервале 4,2 – 300К тетрагональное искажение структуры ($c/a_{\text{max}} = 1,003$), вызванное кооперативным эффектом Яна – Теллера.

Гранат $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, содержащий ян-теллеровские ионы Mn^{3+} в кислородных октаэдрах, – антиферромагнетик с $T_N = 13,85\text{К}$, обнаруживающий метамагнитное поведение [1, 2]. Магнитная структура его, по данным нейтронографии [3], представляющая собой антиферромагнитное упорядочение ферромагнитных цепочек (третьего типа по Смарту), характерна для соединений с объемноцентрированной тетрагональной решеткой [4]. Как известно, ион Mn^{3+} в октаэдрическом поле кубической симметрии имеет в основном состоянии нижний орбитальный дублет, и электронное вырождение может быть снято путем тетрагонального искажения его окружения. В кубической структуре граната (пр. гр. $1a3d - O_h^{10}$) (точечная симметрия 3 октаэдрических позиций) запрещает тетрагональное искажение октаэдров, и, если бы оно возникло, симметрия октаэдров и решетки в целом изменилась бы. В работе [5] обсуждается динамический эффект Яна – Теллера в иттрий-железистом гранате с примесью Mn^{3+} . В нашем случае концентрация Mn^{3+} велика, и при достаточно низких температурах (при комнатной температуре $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ по литературным данным [6, 1] кубический $a = 12,315\text{Å}$) следует ожидать кооперативного ян-теллеровского искажения структуры, соответствующего типа магнитного упорядочения. Представляет интерес выяснить, возникает ли предполагаемое искажение структуры независимо от магнитного упорядочения или одновременно с ним.

С целью получения информации о кристаллической структуре $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при низких температурах нами было проведено рентгенографическое исследование его в интервале 4,2 – 300К. Одновременно изучался гранат $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($a = 12,325\text{Å}$), содержащий в октаэдрических позициях ионы Fe^{3+} в s -состоянии и обладающий ниже 12,5К антиферромагнитным упорядочением второго типа [1, 7, 8], не требующим искажения кристаллической решетки.

Низкотемпературная рентгенография поликристаллических образцов гранатов была выполнена в проточном криостате CF-108 (Оксфорд инструментс), установленном на дифрактометре "Гейгерфлекс 3013" (Ригаку Дэнки). Температура стабилизировалась с точностью $\pm 0,1\text{К}$ по расходу гелия и терморегулятором ДТС-2. Образец выдерживался перед съемкой при заданной температуре в течение 10 мин для установления теплового равновесия. Излучение CuK_α для Mn-граната и CoK_α для Fe-

граната. Параметр решетки $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ определялся по рефлексу $12.6.0; 10.8.6$ ($2\theta \approx 152^\circ$) с точностью $\pm 0,0005\text{\AA}$. Параметры a и c обнаруженной нами тетрагональной фазы $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ рассчитывались по рефлексам $(10.4.2 + 10.2.4) - 2.4.10$ ($2\theta \approx 86^\circ$), для которых расщепление было наиболее отчетливо выражено. Так как рефлексы $10.4.2$ и $10.2.4$ слегка сдвинуты относительно друг друга (максимально на $0,01^\circ$ по θ), a и c определялись усреднением значений, полученных для пар $10.4.2 - 2.4.10$ и $10.2.4 - 2.4.10$. Погрешность определения параметра a составляла $\pm 0,9015\text{\AA}$ для всего исследованного интервала температур, погрешность для параметра c менялась от $\pm 0,0015\text{\AA}$ при $T < 100\text{K}$ до $\pm 0,003\text{\AA}$ при 270K . При 290K уже не удается надежно измерить c .

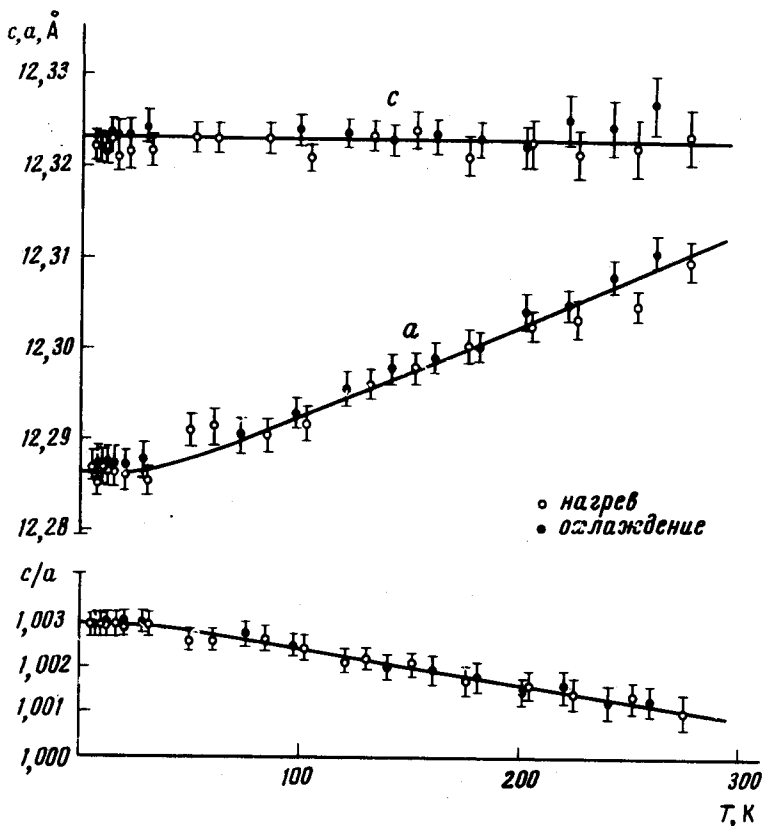


Рис. 1. Температурные зависимости параметров решетки a и c и степени тетрагональности c/a граната $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

При $4,2\text{K}$ на рентгенограмме граната $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ наблюдается расщепление рефлексов, свидетельствующее о тетрагональном искажении структуры с $c/a > 1$. Тщательное изучение рентгенограммы, полученной при комнатной температуре, также обнаруживает небольшое отклонение от кубичности. На рис. 1 приведены температурные зависимости параметров a и c и их отношения. Ниже $\sim 30\text{K}$ c/a не меняется и составляет 1,003, с повышением температуры оно плавно уменьшается до $\sim 1,001$ при 270K . Экстраполяция к $c/a = 1$ позволяет оценить температуру перехода в кубическую фазу примерно равной $350 - 400\text{K}$.

Параметр c в исследованной области температур практически постоянен, т. е. коэффициент теплового расширения близок к нулю по оси c и максимален в базисной плоскости.

$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ вплоть до 4,2К остается кубическим (рис. 2), что позволяет уверенно связать искажение структуры $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с возникновением кооперативного эффекта Яна – Теллера. Тип магнитного упорядочения в Mn-гранате, очевидно, обусловлен симметрией кристаллической решетки.

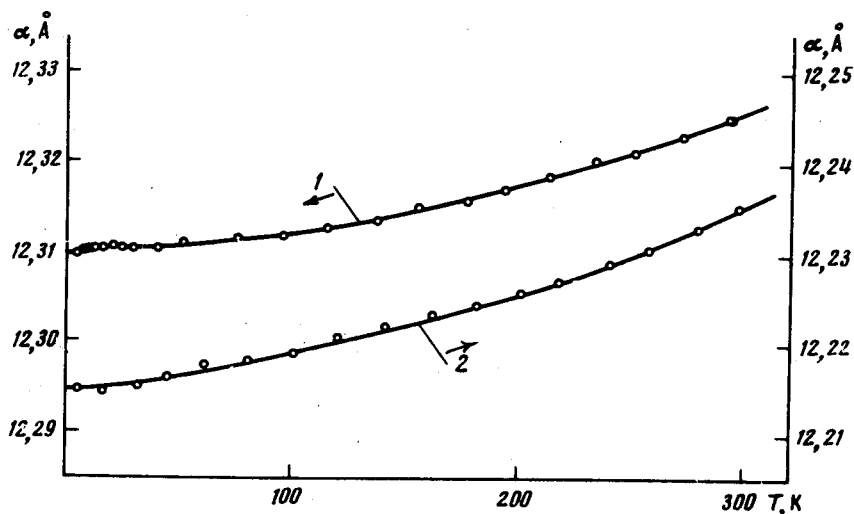


Рис. 2. Температурные зависимости параметра решетки гранатов $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [1] и $\text{Cd}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [2]

Обращает на себя внимание малая величина отклонения от кубичности. Например в шпинелях, содержащих Mn^{3+} , c/a достигает 1,15 [9]. Известен минерал анритермьерит $\text{Ca}_3\text{Mn}_{1,5}\text{Al}_{0,5}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ с тетрагонально искаженной структурой граната (пр. гр. $14_1/acd - D_4^{2C}$), для которого $c/a = 1,040$, хотя Mn^{3+} занимает лишь часть октаэдрических пустот [10]. Большое различие в степени тетрагональности этих двух гранатов можно объяснить со структурной точки зрения. В анритермьерите окружение Mn^{3+} неэквивалентно, так как четыре атома кислородного октаэдра общие с "жесткими" тетраэдрами SiO_4 (связи Si – O прочные), а остальные два атома кислорода общие с тетраэдрами $(\text{OH})_4$, скрепленными слабыми водородными связями O – H. Возникновению значительного тетрагонального искажения способствует упорядочение тетраэдров – четыре группы SiO_4 расположены по углам квадрата октаэдра и две группы $(\text{OH})_4$ связаны с противоположными вершинами октаэдра, лежащими на оси, примерно нормальной плоскости квадрата. Из двух возможных орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} электрон иона Mn^{3+} выбирает d_{z^2} , т. е. снятие вырождения происходит путем раздвигания менее прочно связанных ионов кислорода, принадлежащих тетраэдрам $(\text{OH})_4$. При таком искажении $c/a > 1$. В гранате $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ тетраэдрические и додекаэдрические пустоты заняты ионами одного сорта

(Ge^{4+} и Ca^{2+} соответственно), все связи $\text{Mn}-\text{O}$ эквивалентны, в структуре отсутствуют слабые связи, что и является причиной того, что деформация кубической решетки мала. Подтверждением предложенного объяснения является тот факт, что в другом Mn^{3+} -гранате $\text{Cd}_5\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ вплоть до 4,2К мы не обнаружили искажения (предел разрешения соответствует $1,0005 < c/a < 1,001$) (рис. 2)¹⁾. Замена в додекаэдрах Ca^{2+} на более мелкий Cd^{2+} (эффективные ионные радиусы 1,12 и 1,07Å [11] соответственно) приводит к более прочным связям $\text{Cd}-\text{O}$, структура становится более жесткой и менее склонной к деформации. Можно предположить, что в синтезированных при высоких давлениях гранатах $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Cd}_3\text{Mn}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [12] не будет наблюдаться искажения структуры вплоть до самых низких температур, так как связи $\text{Si}-\text{O}$ более прочные, чем $\text{Ge}-\text{O}$.

Нами также обнаружено низкотемпературное ян-теллеровское искажение структуры с $c/a < 1$ в гранате $\text{NaCa}_2\text{Cu}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, содержащим октаэдрические ионы Cu^{2+} ; результаты будут опубликованы отдельно.

В заключение выражаем признательность Р.З.Левитину за полезное обсуждение работы.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
21 июля 1976 г.

Литература

- [1] К.П.Белов, Б.В.Милль, Г.Роннигер, В.И.Соколов, Т.Д.Хиен. ФТТ, 12, 1761, 1970.
- [2] К.П.Белов, Т.В.Валянская, Л.Г.Мамсурова, В.И.Соколов. ЖЭТФ, 65, 1133, 1973.
- [3] R. Plumier. Solid State Comm., 9, 1723, 1971.
- [4] Д.Смарт. Эффективное поле в теории магнетизма, М., изд. Мир, 1968.
- [5] Е.М.Gyorgy, R.C.LeCraw, M.D.Sturge. J. Appl. Phys., 37, 1303, 1966.
- [6] Б.В. Милль. ЖСХ, 6, 471, 1965.
- [7] Y.Allain, M.Lecomte. Solid State Comm., 14, 119, 1974.
- [8] R.Plumier. Solid State Comm., 10, 5, 1972.
- [9] Д.Гуденаф. Магнетизм и химическая связь, М., изд. Металлургия, 1968.
- [10] A.Aubry, Y.Dusausoy, A.Lafaille, J.Protas. Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 92, 126, 1969.
- [11] R.D.Shannon, C.T.Prewitt. Acta Crystallogr., B25, 925, 1969.
- [12] Н. Nishizawa, М. Koizumi. Amer. Mineral., 60, 84, 1975.

¹⁾ Излучение CuK_α , параметр определен по рефлексу 12.10.0; 12.8.6 ($2\theta \approx 160^\circ$) с точностью $\pm 0,0005\text{Å}$.