

PACS: 71.70.-d, 75.10.Dq, 75.30.Et, 76.30.-v

В.В. Шаповалов¹, В.А. Шаповалов², А.Н. Юрасов³,
В.И. Вальков², Ю.А. Службин², Т.В. Дрокина⁴, А.М. Воротинов⁴

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОЗОНДОВ S-ИОНОВ
МАРГАНЦА КАК РЕЗУЛЬТАТ СТРУКТУРНОЙ
НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ШПИНЕЛИ $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$

¹Организация «Математика для Америки», Нью Йорк, США

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

³МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

⁴Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Красноярск

Статья поступила в редакцию 3 апреля 2021 года

Показано распределение ионов марганца Mn^{2+} по подрешеткам и структурно неэквивалентным положениям в элементарной ячейке кристаллической решетки монокристалла литий-галлиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$. Такое распределение и самоорганизация элементарной ячейки монокристалла происходят в процессе его роста и определяют свойства как моно-, так и нанокристаллических веществ. Самоорганизация и распределение обеспечиваются специальной технологией и проявляются в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, монокристалл шпинели, элементарная ячейка кристаллической решетки, структурно неэквивалентные положения ионов

Введение

В настоящее время ведется активное изучение шпинелей, обусловленное их широким научным и технологическим применением [1–8]. Разработка оптимальной технологии синтеза нанокристаллических материалов возможна на основе исследования свойств монокристаллов шпинелей того же состава.

В работе [1] изучены магнитные свойства и структура шпинели Co_3O_4 . Авторами [2] обсуждаются проблемы достоверного описания структуры химических соединений, в частности MgAl_2O_4 . Исследование свойств нанопорошков MgAl_2O_4 позволяет значительно улучшить механические, оптические, люминесцентные и другие функциональные характеристики материалов шпинелей. Так, прозрачная (от ультрафиолетовой до средней инфракрасной области спектра) наноструктурная керамика MgAl_2O_4 служит превосходным бронематериалом для защиты авиационной, космической и на-

земной техники от разрушения, а также личного состава – от пуль и поражающих осколков. Она может применяться в качестве оптического диэлектрического материала в различных электронных приборах и устройствах, а также подложек для получения полупроводниковых пленок в интегральных электронных схемах.

В работах [3–6] рассматриваются условия синтеза исходных порошков, в [7] проведено экспериментальное исследование и теоретическое обсуждение распределения введенных магнитных ионов и их локальной симметрии. Авторами [3,8–11] тщательно изучены свойства нанокристаллов $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$, допированных ионами кобальта. В работах [12–18] представлены результаты исследований, выполненных с целью более глубокого понимания структуры шпинелей. Последние обладают целым рядом необычных физико-химических свойств, которые обращают на себя внимание специалистов благодаря возможностям их технологического применения. В частности, это высокая химическая и термическая стабильность, электросопротивление, квантовый выход; повышенная твердость; низкотемпературная спекаемость и др. [19,20].

Соединения со структурой шпинели характеризуются катионным распределением между тетраэдрическим (*A*) и октаэдрическим (*B*) типами положений. Исходя из этого, различают шпинели:

- 1) нормальные, когда все двухвалентные ионы металла находятся в *A*-положениях: $\text{Me}^{2+}[\text{Me}^{3+}_2]\text{O}_4$ (в квадратных скобках обозначены ионы в *B*-положениях), например магний-алюминиевая шпинель MgAl_2O_4 [22];
- 2) обращенные, когда все двухвалентные ионы металла находятся в *B*-положениях: $\text{Me}^{3+}[\text{Me}^{2+}\text{Me}^{3+}]\text{O}_4$, например литий-галлиевая шпинель $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ [3,21] (рис. 1);
- 3) промежуточные (смешанные) между нормальным и обращенным распределениями, когда в тетраэдрических положениях одновременно находятся и двух-, и трехвалентные катионы.

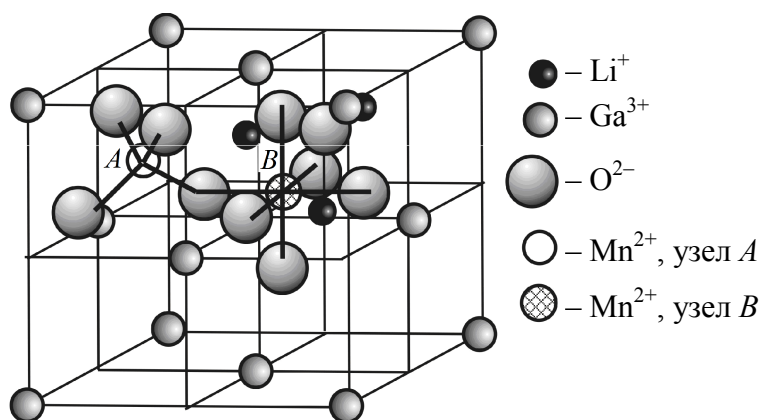


Рис. 1. Элементарная ячейка монокристалла обращенной литий-галлиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$. В двух из восьми подрешеток для вводимых ионов марганца показаны два типа узлов: *A* – в центре тетраэдра, образованного четырьмя ионами кислорода, и *B* – в центре октаэдра, образованного шестью ионами кислорода

Литий-галлиевая шпинель может существовать в упорядоченном и неупорядоченном состояниях. Вводимые парамагнитные ионы способны замещать как ионы Ga^{3+} в координации с тетраэдрической симметрией, так и ионы Li^+ и Ga^{3+} в октаэдрической координации. Поэтому в данной шпинели могут одновременно реализоваться окта- и тетраэдрическое окружения для одного и того же иона. Изменение окружения от октаэдрического к тетраэдрическому приводит к изменению знака кристаллического поля и, следовательно, к обращению орбитальных уровней. Кроме того, если в решетке имеется один тип катионов, то в этом случае предполагается только один способ построения решетки кристалла. В противном случае возникают различные способы катионного распределения, и существует возможность создания композиционно-сложной системы.

Свойства материалов определяются ориентацией магнитных осей ионов относительно кристаллографических осей моно- или нанокристалла, количеством возможных структурно неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке, а также симметрией кристаллического поля в месте нахождения магнитного иона.

В данной работе применен один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений с точечными примесями – метод ЭПР [23]. Проблема расшифровки исследуемых спектров ЭПР заключается в том, что вместо одного спектра магнитного иона в монокристаллах шпинелей наблюдается в несколько раз большее количество линий тонкой структуры. Это происходит вследствие наличия неэквивалентных комплексов с магнитными зондами в координационных соединениях.

Цель работы – исследование самоорганизации элементарной ячейки монокристалла обращенной шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ и распределения допируемых магнитных ионов Mn^{2+} по неэквивалентным положениям во время роста монокристалла, что определяет свойства как моно-, так и нанокристаллических веществ.

1. Результаты исследования

Структурная и магнитная неэквивалентность ионов марганца в монокристаллах литий-галлиевой шпинели изучена методом ЭПР. Методика работает с хорошей точностью при допировании магнитными зондами до 0.1 wt%. Рассмотрена детальная картина электрического потенциала внутри наноконцентрационного комплекса монокристалла шпинели с ионами марганца.

Возникновение самоорганизованных структур происходит в процессе роста кристалла в результате предпочтения иона занимать определенное положение в элементарной ячейке относительно кристаллографических осей. В результате существуют, как минимум, восемь возможностей получения новых материалов с определенной позицией ионов марганца, поскольку в элементарной ячейке монокристалла допированные ионы марганца обладают различными предпочтительными возможностями для распределения в четырех тетраэдрах, замещая ионы Ga^{3+} , и в четырех октаэдрах, замещая ионы Li^+ .

Двухвалентный марганец имеет электронную конфигурацию $A(3d^5)$. Магнитная d -оболочка заполнена наполовину, орбитальный момент $L = 0$, электронный спин $S = 5/2$. Основное спектроскопическое состояние ${}^6S_{5/2}$ орбитально не вырождено и в кубическом кристаллическом поле в первом приближении теории возмущений не расщепляется. Нижний уровень является орбитальным синглетом, который шестикратно вырожден по спину. Спектр ЭПР наблюдается в широкой области температур при любой симметрии кристаллического поля. Фактор спектроскопического расщепления g почти изотропен и слабо отклоняется от фактора свободного электрона.

Кристаллическое поле не снимает спинового вырождения, и во внешнем магнитном поле существует шесть равноотстоящих уровней энергии. На рис. 2 показано схематическое расположение энергетических состояний иона марганца Mn^{2+} в монокристалле при параллельной ориентации магнитного поля. Наблюдается тонкая структура спектра ЭПР в виде 5 линий, соответствующих правилам разрешенных переходов $\Delta M \pm 1$. Центральная линия соответствует переходу $1/2 \leftrightarrow -1/2$ с $g = 2$ и является изотропной для моно- и немонокристаллов. Остальные 4 линии анизотропны для монокристаллов.

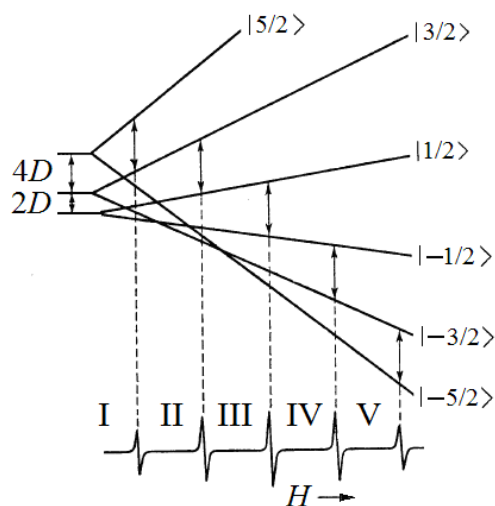


Рис. 2. Энергетические уровни и разрешенные переходы для иона марганца Mn^{2+} в монокристалле шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ с магнитным полем H , параллельным главной магнитной оси иона. Стрелками показаны квантовые переходы между энергетическими уровнями с начальными расщеплениями $4D$ и $2D$. Римскими цифрами обозначены линии тонкой структуры спектра ЭПР

Марганец представляет собой один устойчивый изотоп с массовым числом 55, ядро которого имеет спин $I = 5/2$, d -электроны в этом случае подвержены воздействию не только внешнего магнитного поля, но и поля ядра. Каждый из $2S + 1$ уровней парамагнитного иона расщепится на $2I + 1$ подуровней. Таким образом, всего окажется $(2S + 1)(2I + 1) = 36$ уровней, между которыми (в силу правила отбора $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$) возможны $5 \times 6 = 30$ переходов. В кристаллическом поле при выполнении условия сильного поля наблюдается тонкая структура спектра из 5 линий.

Спектр ЭПР ионов марганца Mn^{2+} (концентрация 0.1% по весу шихты) в шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ исследовали в два этапа.

На *первом* этапе изучали спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в порошке шпинели на частоте 72 GHz при $T = 4.2$ К (рис. 3). Спектр представляет собой широкую линию шириной $\Delta H \approx 1000$ G, на которую наложена узкая линия шириной $\Delta H \approx 460$ G с разрешенной сверхтонкой структурой, и описывается спин-гамильтонианом [23]:

$$H = g\beta HS + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + ASI. \quad (1)$$

Без учета сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР монокристаллов при выполнении условия сильного поля наблюдается 5 переходов (см. рис. 2), соответствующих правилу отбора $\Delta M_S = 1$:

$$\begin{aligned} \pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2, \quad h\nu &= g\beta H \pm 2D(3\cos^2\theta - 1), \\ \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2, \quad h\nu &= g\beta H \pm D(3\cos^2\theta - 1), \\ +1/2 \rightarrow -1/2, \quad h\nu &= g\beta H. \end{aligned} \quad (2)$$

Узкая линия с разрешенной сверхтонкой структурой относится к переходу $1/2 \rightarrow -1/2$. Широкая линия представляет собой усредненную тонкую структуру переходов $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$. Максимальное расстояние между линиями спектра ЭПР указанных переходов согласно уравнению (2) соответствует величине $4D$. Отсюда получаем $D \approx 250$ G. Константа сверхтонкой структуры спектра ЭПР $A \approx 80$ G.

Затем на частоте 72 GHz измерен спектр ЭПР ионов Mn^{2+} (0.1%) в монокристаллах $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ для случая, когда магнитное поле H_0 параллельно кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$ (рис. 4). Спектр представляет собой широкую линию, на которой видны разрешенные тонкая и сверхтонкая структуры. По ним можно уточнить константу D . Расстояние между крайними (при отсчете от $g = 2$) линиями сверхтонкой структуры перехода $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ составляет 1250 G. Следовательно, расстояние между линиями перехода $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ составляет 850 G. Отсюда уточненная величина $D \approx 212$ G.

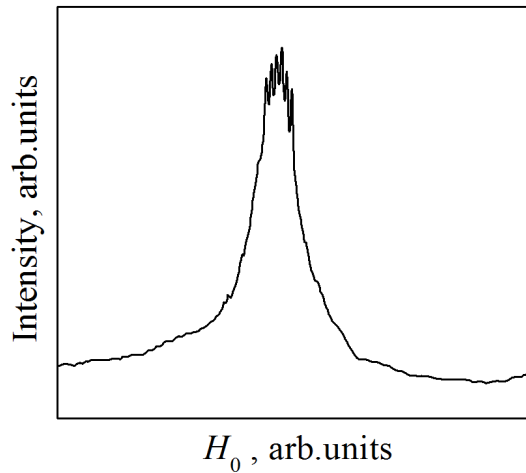


Рис. 3. Спектр ЭПР в порошке нанокристаллов $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$, легированных 0.1% Mn^{2+} , на частоте 72 GHz при $T = 4.2$ К

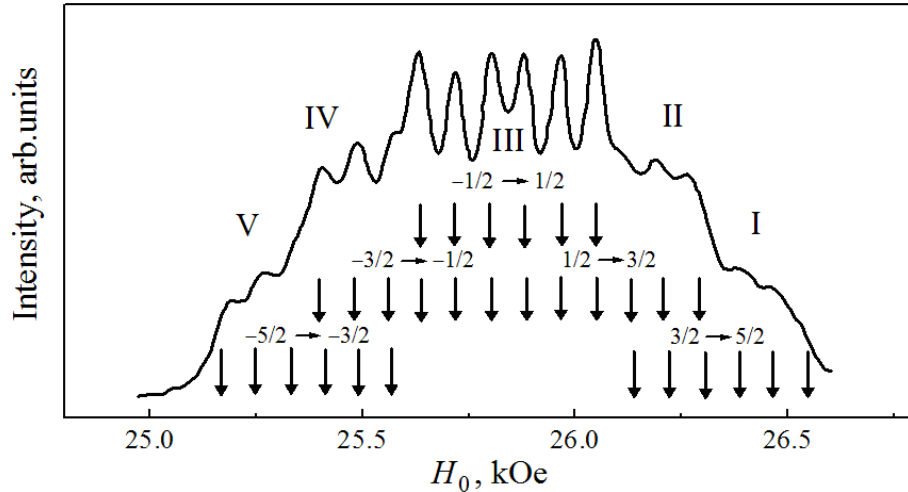


Рис. 4. Спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в монокристаллах $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ при $T = 4.2$ К на частоте 72 GHz, $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$. Указаны переходы (см. уравнение (2)) и соответствующие им линии тонкой структуры (I–V), каждая из которых расщеплена на 6 линий сверхтонкой структуры (\downarrow)

Второй этап изучения спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в монокристалле $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ проводили на частоте 37 GHz при $T = 77$ К (гелиевые и комнатные температуры играли вспомогательную роль) (рис. 5). Наблюдали два спектра ЭПР разной интенсивности, обязанных ионам двухвалентного марганца. Оба спектра имеют разрешенные тонкую и сверхтонкую структуры. Пиковая интенсивность основного спектра более чем в 30 раз выше, чем у второго (слабого) спектра. Переходы $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ обоих спектров с указанной точностью совпадают. В перпендикулярной ориентации четко разрешены только линии переходов $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$; $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ обоих спектров.

На рис. 5 представлена угловая зависимость положения в магнитном поле линий спектра ЭПР двух центров ионов Mn^{2+} в плоскости $\{110\}$ для одного структурно и магнитно неэквивалентного положения Mn^{2+} при $T = 77$ К. Анализ зависимости показал, что в элементарной ячейке имеются по 4 магнитно-неэквивалентных положения для каждого центра ионов Mn^{2+} , спектр которых можно описать спиновым гамильтонианом

$$H = g\beta HS + \frac{1}{3}b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60}b_4^0 O_4^0 + ASI, \quad (3)$$

где g , b_n^m и A – константы спинового гамильтониана; $S = 5/2$; $I = 5/2$; O_n^m – спиновые операторы четных степеней, число которых зависит от симметрии кристаллического поля, а степень – от величины спина. В дальнейшем используем операторы [24]:

$$\begin{aligned} O_2^0 &= 3S_z^2 - S(S+1), \\ O_4^0 &= 35S_z^4 - [30S(S+1) - 25]S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2. \end{aligned} \quad (4)$$

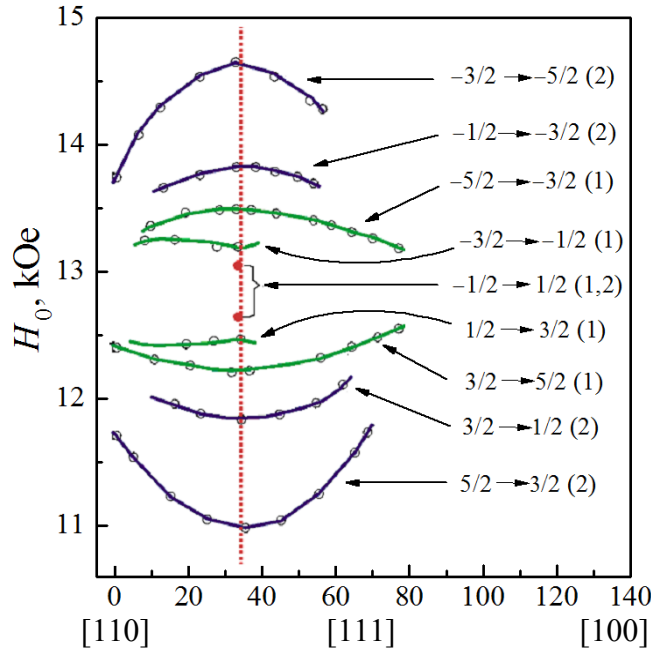


Рис. 5. Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР двух центров ионов Mn^{2+} в плоскости $\{110\}$ для одного положения при $T = 77$ К. Экспериментальные точки соответствуют последней линии сверхтонкой структуры (при отсчете от $g = 2$). В скобках указаны переходы для основного (1) и слабого (2) центров

Константы b_n^m , имеющие смысл начальных расщеплений, связаны с традиционными константами D и F следующим образом:

$$b_2^0 = D, \quad b_4^0 = \frac{1}{4}F. \quad (5)$$

Для нахождения энергетических уровней воспользуемся матрицей энергии спинового гамильтониана (1) (матрица и ее элементы при $S = 5/2$ и $I = 5/2$ представлены в работе [24]).

Запишем уровни энергий:

$$\begin{aligned} W_{\pm 5/2} &= \frac{10}{3}b_2^0 + b_4^0 \pm \frac{5}{2}g\beta H, \\ W_{\pm 3/2} &= -\frac{2}{3}b_2^0 - 3b_4^0 \pm \frac{3}{2}g\beta H, \\ W_{\pm 1/2} &= -\frac{8}{3}b_2^0 + 2b_4^0 \pm \frac{1}{2}g\beta H. \end{aligned} \quad (6)$$

С учетом правила отбора $\Delta M = \pm 1$ разности энергий для наблюдаемых переходов тонкой структуры будут следующими:

$$\begin{aligned} h\nu &= W_{5/2} - W_{3/2} = g\beta H + 4b_2^0 + 4b_4^0, \\ h\nu &= W_{3/2} - W_{1/2} = g\beta H + 2b_2^0 - 5b_4^0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h\nu &= W_{1/2} - W_{-1/2} = g\beta H, \\
 h\nu &= W_{-1/2} - W_{-3/2} = g\beta H - 2b_2^0 + 5b_4^0, \\
 h\nu &= W_{-3/2} - W_{-5/2} = g\beta H - 4b_2^0 - 4b_4^0.
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Магнитные поля переходов тонкой структуры (7) запишем как

$$\begin{aligned}
 H_1 &= H_0 - 4b_2^0 - 4b_4^0, \\
 H_2 &= H_0 - 2b_2^0 + 5b_4^0, \\
 H_3 &= H_0, \\
 H_4 &= H_0 + 2b_2^0 - 5b_4^0, \\
 H_5 &= H_0 + 4b_2^0 - 4b_4^0.
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Для определения b_2^0 и b_4^0 составим систему двух уравнений:

$$\begin{aligned}
 H_5 - H_1 &= 8b_2^0 + 8b_4^0, \\
 H_4 - H_2 &= 4b_2^0 - 10b_4^0.
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Измерения первого (основного) и второго (слабого) спектров ЭПР ионов Mn^{2+} при $T = 77$ К и обработка их по вышеизложенной методике показали, что константы спин-гамильтониана имеют следующие значения:

– для основного спектра:

$$\begin{aligned}
 g &= 2.001 \pm 0.003, \\
 b_2^0 &= (92 \pm 9) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
 b_4^0 &= (4.7 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
 A &= (76.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1};
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

– для второго спектра:

$$\begin{aligned}
 g &= 2.001 \pm 0.004, \\
 b_2^0 &= (368 \pm 7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
 b_4^0 &= (6 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\
 A &= (82 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Главная ось кристаллического поля в обоих случаях направлена вдоль кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$.

В силу того, что недиагональные матричные элементы равны нулю, уровни энергии относятся к чистым состояниям и характеризуются волновой функцией $\Psi_{M,m}$ с $M = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$ и $m = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$.

Спектр иона Mn^{2+} в одном структурно неэквивалентном положении для обоих центров состоит из 30 линий.

В случае, когда микроволновое поле направлено вдоль магнитной оси x , учитывая, что

$$\hat{S}_x |M\rangle = (\hat{S}_+ |M\rangle + \hat{S}_- |M\rangle),$$

где

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ |M\rangle &= [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} |M+1\rangle, \\ \hat{S}_- |M\rangle &= [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} |M-1\rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

вероятности переходов между уровнями энергий запишем в виде

$$\begin{aligned} W_{-5/2} \leftrightarrow W_{-3/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{5}{2} \left| \hat{S} \right| -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{5}}{2} g_x \beta H, \\ W_{-3/2} \leftrightarrow W_{-1/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{3}{2} \left| \hat{S} \right| -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{8}}{2} g_x \beta H, \\ W_{-1/2} \leftrightarrow W_{1/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle -\frac{1}{2} \left| \hat{S} \right| \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{9}}{2} g_x \beta H, \\ W_{1/2} \leftrightarrow W_{3/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \frac{1}{2} \left| \hat{S} \right| \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{8}}{2} g_x \beta H, \\ W_{3/2} \leftrightarrow W_{5/2} &: \frac{1}{2} g_x \beta H \left\langle \frac{3}{2} \left| \hat{S} \right| \frac{5}{2} \right\rangle = \frac{\sqrt{5}}{2} g_x \beta H. \end{aligned} \quad (13)$$

Интенсивности переходов тонкой структуры спектра будут соответственно $5 : 8 : 9 : 8 : 5$, а сверхтонкой структуры в пределах каждой линии тонкой структуры будут одинаковы (см. рис. 4) ввиду того, что уровни энергии относятся к чистым состояниям и недиагональные матричные элементы равны нулю.

Знак константы b_2^0 второго спектра определен из измерений интенсивностей линий I и V при температурах 300 и 4.2 К. При понижении температуры от 300 до 4.2 К интенсивность линии I по сравнению с линией V возрастает на порядок, что свидетельствует о том, что знак отрицателен.

Знак константы b_2^0 первого спектра определен аналогично. При понижении температуры от комнатной до гелиевой интенсивности линий IV и V растут по сравнению с интенсивностями линий I и II соответственно. Из рис. 4 видно, что при $T = 4.2$ К интенсивности линий IV и V больше интенсивностей линий I и II спектра. Поэтому для основного спектра знак b_2^0 положителен.

3. Обсуждение результатов

В проведенных экспериментальных исследованиях наблюдали два типа спектров ЭПР ионов Mn^{2+} с разрешенными тонкой и сверхтонкой структу-

рами. Спектр одного (из четырех) структурно неэквивалентного положения для тетра- и октацентров состоит из 30 линий (пять линий тонкой структуры (см. рис. 2)), каждая из которых состоит из 6 линий сверхтонкой структуры (рис. 4). Таким образом, в спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} в монокристаллах наблюдаются 40 линий тонкой структуры и 240 линий сверхтонкой структуры, а в нанокристаллических материалах (порошки, пленки, полимеры и т.д.) – только одна линия тонкой структуры и 6 линий сверхтонкой структуры.

Изучение этих спектров позволило сделать вывод о существовании в монокристаллах $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4: Mn^{2+}$ двух центров – тетра- и октаэдрического. Различие пиковых интенсивностей линий более чем в 30 раз свидетельствует о преимущественном образовании ионами Mn^{2+} тетраэдрического типа центров, где начальные расщепления согласно полученным константам в 4 раза меньше, чем в октаэдрическом центре. Это объясняется тем, что в принятой нами модели кристаллического поля величина потенциала кубического кристаллического поля тетраэдрической симметрии составляет $4/9$ от величины потенциала поля октаэдрической симметрии [24]. Поэтому схема расщепления энергетических уровней иона, находящегося в тетраэдрическом поле, будет обращенной, а величина расщепления заметно меньше по сравнению с ионами в октаэдрическом поле. Знаки констант b_2^0 для тетра- и октаположений будут противоположными.

Результаты эксперимента позволяют предположить, что первый спектр обязан центру Mn^{2+} , занимающему тетраузел. Второй же спектр принадлежит иону Mn^{2+} , занимающему октаузел. Это предположение основано на таких фактах:

- 1) величины констант b_2^0 и b_4^0 первого спектра меньше соответствующих констант второго спектра;
- 2) знак b_2^0 первого спектра противоположен знаку b_4^0 второго спектра;
- 3) константы A сверхтонкой структуры первого спектра меньше, чем второго.

Октаузлы в матрице $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ характеризуются наличием либо Li^+ , либо Ga^{3+} . Наиболее вероятно, что ионы октаэдрического Mn^{2+} замещают ионы Li^+ по следующим соображениям:

1. Наблюдаемый спектр имеет аксиальную симметрию, что характерно для октаузла Li^+ .
2. Характеристические расстояния анион–катион составляют 2.135 для Li^+ , 1.993 – для Ga^{3+} , 2.220 – для Mn^{2+} . Поэтому иону Mn^{2+} энергетически более выгодно заместить ион Li^+ , чем Ga^{3+} .
3. Благодаря наличию наполовину заполненной электронной оболочки и небольшого положительного заряда ионы Mn^{2+} не проявляют тенденции к образованию ковалентных комплексов. Как свидетельствуют наши исследования спектра ЭПР ионов Co^{2+} , ковалентность октаузла Ga^{3+} выше, чем октаузла Li^+ .

В спектрах ЭПР ионов марганца в монокристаллах шпинелей $ZnAl_2O_4$ и $MgAl_2O_4$ ионы Mn^{2+} склонны к тетраэдрической концентрации [25–27]. В исследованной нами литий-галлиевой шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ ионы Mn^{2+} находятся в окта- и тетраэдрах. Однако интенсивность спектра ЭПР в тетраэдрах в 30 раз больше. К такому же выводу приходят и авторы работы [28].

Заключение

Установлено, что существует возможность получения, как минимум, восьми типов материалов литий-галлиевой шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$, допированной ионами Mn^{2+} с заданными свойствами. Достижение такого результата может быть обеспечено с помощью определенной технологии изготовления как моно-, так и нанокристаллических материалов. Это объясняется тем, что в элементарной ячейке исследованной шпинели ионы Mn^{2+} имеют различные предпочтительные возможности для распределения в четырех тетраэдрах, замещая ионы Ga^{3+} , и в четырех октаэдрах, замещая ионы Li^+ . В случае смешанного распределения ионов Mn^{2+} возможно получение гораздо большего числа новых типов материалов.

Результаты исследования могут быть использованы при анализе свойств немонокристаллических материалов, а также для разрешения одной из основных проблем современных молекулярных нанотехнологий и супрамолекулярной химии – определения условий возникновения самоорганизованных наноконструкций.

Выражаем глубокую благодарность руководящему и преподавательскому составу организации «Математика для Америки» (Math for America), в особенности профессору Джону Эвингу (Prof. John Ewing) как вдохновителю, мисс Кортни Эллисон (Ms. Courtney Allison) и мистеру Майклу Дрискилли (Mr. Michael Driskill) за поддержку.

1. *A.H. Hashim, O.H. Zayed, S.M. Zain, V.S. Lee, S.M. Said*, Appl. Surf. Sci. **427**, 1090 (2018).
2. *I.E. Kolesnikov, E.V. Golyeva, A.V. Kurochkin, M.D. Mikhailov*, J. Alloys Compd. **654**, 32 (2016).
3. *B. Yildirim*, Spectroscopic and Structural Investigations of Transition Metal Ion Doped Nanocrystalline $LiGa_5O_8$, Ph. D. thesis (2013); <http://handle.unsw.edu.au/1959.4/52631>.
4. *S.J. Yoon, D.A. Hakeem, K. Park*, Ceram. Int. **42**, 1261 (2016).
5. *A. Saelee, S. Jiemsirilert, S. Jinawath, K. Serivalsatit*, Key Eng. Mater. **690**, 224 (2016).
6. Патент РФ № 2014116226/03, 22.04. Способ получения прозрачной алюмомагнетитовой шпинели, Патент России № 2589137. 2016. Бюл. № 1. Е.А. Гарибин, П.Е. Гусев, А.А. Демиденко, М.А. Крутов, С.С. Балабанов, Е.М. Гавришук, В.В. Дроботенко, Д.А. Пермин, Д.А. Степанов.
7. *E.V. Gol'eva, M.D. Mikhailov, A.A. Dunaev, B.A. Ignatenkov*, J. Opt. Technol. **83**, 127 (2016).

8. *S.K. Gupta, P.S. Ghosh, N. Pathak, A. Arya, V. Natarajan*, RSC Adv. **6**, 42923 (2016).
9. *R.M. Macfarlane, J.C. Vial*, Phys. Rev. **B34**, 1 (1986).
10. *T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, A. Kleiman-Shwarscstein, K.S. Choi, G.D. Stucky, E.W. McFarland*, J. Combinat. Chem. **7**, 264 (2005).
11. *J.F. Donegan, F.G. Anderson, F.J. Bergin, T.J. Glynn, G.F. Imbusch*, Phys. Rev. **B45**, 563 (1992).
12. *T. Ishihara, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **70**, 1347 (1997).
13. *H. Riesen*, Chem. Phys. Lett. **461**, 218 (2008).
14. *J. Ahman, G. Svensson, J. Albertsson*, Acta Chem. Scand. **50**, 391 (1996).
15. *G.C. Allen, M. Paul*, Appl. Spectrosc. **49**, 451 (1995).
16. *V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A. Marini*, Mater. Chem. Phys. **91**, 180 (2005).
17. *P.B. Braun*, Nature **170**, 1123 (1952).
18. *J.M. Neto, P.H. Domingues, F. de Souza Barros, M. Guillot, V.M.T.S. Barthem, J. Phys. C* **19**, 5721 (1986).
19. *J.L. Dormann, A. Tomas, M. Noguez*, Phys. Status Solidi **A77**, 611 (1983).
20. *A.I. Gusev, A.A. Rempel*, Nanocrystalline Materials, Cambridge Int. Sci. Publ., Cambridge (2004).
21. *R.K. Datta*, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 262 (1971).
22. *K.E. Sickafus, J.M. Wills*, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 3279 (1999).
23. *А. Абрагам, Б. Блини*, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Мир, Москва (1972).
24. *М.М. Зарипов, Л.Я. Жекун*, в сб.: Параметрический резонанс, Изд-во Казанского ун-та, Казань (1964), вып. 2, с. 5.
25. *R. Stahl-Brada, W. Low*, Phys. Rev. **116**, 561 (1959).
26. *F. Waldner*, Helv. Phys. Acta **35**, 756 (1962).
27. *W.H. Kelly, V.J. Folen, M. Hass, W.N. Schreiner, G.B. Beard*, Phys. Rev. **124**, 80 (1961).
28. *M.P. Stomblor, H.A. Farch, C.P. Poole, Jr.*, Phys. Rev. **B6**, 40 (1972).

V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov, A.N. Yurasov,

V.I. Val'kov, Yu.A. Sluzhbin, T.V. Drokina, A.M. Vorotylov

DISTRIBUTION OF MAGNETIC NANOPROBES OF S-IONS OF MANGANESE AS A RESULT OF STRUCTURAL NON-EQUIVALENCE IN A SINGLE-CRYSTAL SPINEL $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$

The distribution of manganese ions Mn^{2+} over the sublattices and structurally nonequivalent positions within a unit cell of the lattice of single-crystal lithium-gallium spinel $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ is demonstrated. The distribution and the self-organization of the unit cell of a single crystal progress in the course of the crystal growth and determine the properties of both single- and nanocrystal substances. Self-organization and distribution are provided by a special technology and affect the spectra of electron paramagnetic resonance (EPR).

Keywords: electron paramagnetic resonance, single-crystal spinel, lattice unit cell, structurally non-equivalent positions of ions

Fig. 1. Unit cell of single-crystal inversed lithium-gallium spinel $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$. In two of eight sublattices, two types of the nodes for the doping manganese ions are presented: *A* –

at the center of the tetrahedron formed by four oxygen ions, B – at the center of the octahedron formed by six oxygen ions

Fig. 2. Energy levels and allowed transitions for a manganese ion Mn^{2+} in single-crystal spinel $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ with magnetic field H , parallel to the principal magnetic axis of the ion. Quantum transitions between the energy levels with the initial splitting $4D$ and $2D$ are marked by arrows. The lines of fine structure of the EPR spectrum are marked by Roman numerals

Fig. 3. EPR spectrum in the powder of nanocrystals of $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ doped by 0.1% Mn^{2+} at the frequency of 72 GHz at $T = 4.2$ K

Fig. 4. EPR spectrum of Mn^{2+} in single-crystal $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ at $T = 4.2$ K at the frequency of 72 GHz, $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$. The transitions are pointed out (see (2)) as well as the related lines of fine structure (I–V) split to 6 lines and superfine structure (\downarrow)

Fig. 5. Angular dependence of the positions of the lines of EPR spectrum of two center of the Mn^{2+} ions in plane $\{110\}$ for one position at $T = 77$ K. Experimental points are related to the last line of the superfine structure (counting from $g = 2$). The transitions for the basic site (1) and the weak one (2) are listed in brackets