

---

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА**


---

УДК 537.622:537.635

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА  $\text{Co}^{2+}$   
В МОНОКРИСТАЛЛАХ ШПИНЕЛИ  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$** 

© 2024 г. В. В. Шаповалов<sup>a</sup>, В. А. Шаповалов<sup>b,\*</sup>, Т. В. Дрокина<sup>c</sup>,  
А. М. Воротынов<sup>c</sup>, В. И. Вальков<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Организация “Математика для Америки”, Нью-Йорк, США

<sup>b</sup> ФГБНУ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
ул. Розы Люксембург, 72, Донецк, 283048 Россия

<sup>c</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Академгородок, 50/12, Красноярск, 660036 Россия

\* e-mail: vashapovalov1@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 21.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

Показано распределение ионов  $\text{Co}^{2+}$  по подрешеткам и структурно неэквивалентным положениям в элементарной ячейке кристаллической решетки монокристалла литийгаллиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . Такое распределение определяет свойства как моно-, так и нанокристаллических веществ. Распределение обеспечивается специальной технологией и проявляется в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Распределение ионов  $\text{Co}^{2+}$  зависит от структурной и магнитной неэквивалентности. Структурная и магнитная неэквивалентность формирует многоминимумность потенциала кристаллического поля в элементарных ячейках монокристаллов в местах расположения ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в комплексах с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением ионами кислорода. Обнаружены и исследованы три типа спектров ЭПР ионов  $\text{Co}^{2+}$ . Спектр  $\text{Co}^{2+}_{\text{тетр}}$  обязан иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Ga}^{3+}$ , находящийся в тетраэдрическом кислородном окружении. Спектр  $\text{Co}^{2+}_{\text{окт}}$ , находящегося в кристаллическом поле аксиальной симметрии, принадлежит иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Li}^+$ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении. Спектр  $\text{Co}^{2+}_{\text{окт}}$ , находящегося в кристаллическом поле низкой симметрии, принадлежат иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Ga}^{3+}$ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении. Ближайшее катионное окружение иона создает ромбические искажения за счет разной валентности  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ga}^{3+}$ . Исследование угловых зависимостей спектров показало наличие в элементарных ячейках по четыре и по 12 магнитно-неэквивалентных положений.

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

**DOI:** 10.31857/S0015323024010052, **EDN:** ZREKJH

## ВВЕДЕНИЕ

Активное изучение шпинелей в настоящее время обусловлено их широкими научными и технологическими применениями [1–4]. В материаловедении, как правило, используются шпинели с определенными примесями. Такие примеси располагаются в октаэдрических и тетраэдрических комплексах элементарных ячеек кристаллических решеток шпинелей. В комплексах магнитные ионы  $\text{Co}^{2+}$  находятся в кислородном окружении. Распределение ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  зависит от структурной и магнитной неэквивалентности ионов и от многоминимумности потенциала кристаллического поля в элементарных ячейках монокристаллов. От распределения ионов зависят свойства материалов, применяемых в приборах

и лечебных препаратах. Однако технология анализа отдельного комплекса в материале до сих пор не разработана. Поэтому актуальны исследования магнитного иона в элементарной ячейке монокристалла, что возможно методом электронного парамагнитного резонанса в монокристалле путем исследований угловых и температурных зависимостей спектров ЭПР магнитных ионов. В работах [5–13] подробно изучены нанокристаллы  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ , допированные кобальтом.

В настоящее время наблюдается рост научного интереса к соединениям со структурой шпинели благодаря возможностям синтеза нанокристаллических образцов [7]. Но при исследовании нанокристаллических образцов появляются затруднения, которых нет при исследовании

монокристаллов. Наиболее характерное свойство монокристалла — анизотропия, зависимость большинства физических свойств от направления. В нанокристаллических материалах нет такой зависимости, так как в реальном соединении анизотропия свойств усредняется. Интерпретация свойств нанокристаллических и монокристаллических материалов, имеющих одинаковый состав, является актуальной задачей [8–17]. Однако в этих работах не учитываются свойства отдельного комплекса с магнитным  $3d^n$ -ионом в используемых композитных материалах (монокристаллы, нанокристаллы, полимеры и др.). В наноконтакте исследуемый металлический ион находится в лигандном окружении. Такой наноконтакт представляет собой часть элементарной ячейки материала. В каждом наноконтакте окружение иона имеет кристаллографическую симметрию, такую же, как и в монокристалле. Магнитные оси  $3d^n$ -ионов располагаются, как правило, вдоль кристаллографических осей комплекса. В работах [8–17] не учитывается существование структурной неэквивалентности вводимых магнитных ионов в элементарную ячейку кристаллической решетки. Поэтому объективная информация об исследуемых соединениях затруднительна. До сих пор имеется ряд проблем в получении достоверных характеристик — определении местоположения иона, его ближайшего окружения, параметров электрического поля в месте расположения иона и др. Анализ структуры комплекса с металлическим ионом в композитных материалах [8–18] делали без исследований параметров электрического кристаллического поля в месте нахождения металлического иона, что возможно методом ЭПР.

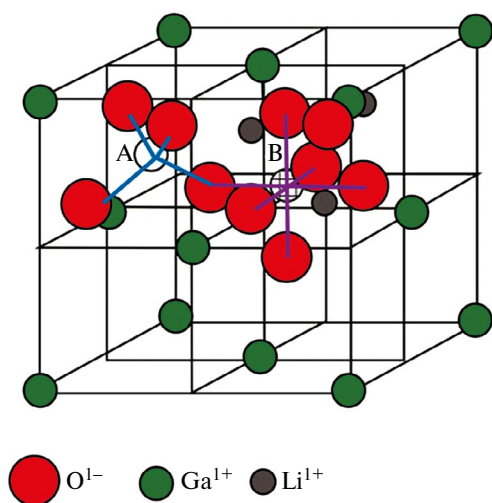


Рис. 1. Элементарная ячейка монокристалла литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . Ближайшее окружение ионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$  (позиции А, В) — кислородные тетраэдры и октаэдры.

Для исследования комплексов в монокристалле  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  с ионом кобальта мы применили один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений с точечными примесями — метод ЭПР [19]. В данной работе проведены экспериментальные исследования по обнаружению и изучению спектров ЭПР ионов  $\text{Co}^{2+}$  в монокристаллах литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в интервале температур от гелиевых до комнатных.

Элементарная ячейка монокристалла литий-галлиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  изображена на рис. 1. Элементарная ячейка содержит кислородные октаэдры и тетраэдры, внутри которых расположены магнитные зонды — ионы кобальта  $\text{Co}^{2+}$ , занимающие А (тетраэдрические позиции) и В (октаэдрические позиции).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика эксперимента и техника измерений определяется физической задачей, для успешного решения которой необходимо выполнить ряд требований, предъявленных к экспериментальной установке. Вышеизложенные факты дали основание для выбора рабочей частоты радиоспектрометра  $\nu = 37.5$  ГГц ( $\lambda = 8$  мм). Магнитные поля для выполнения условий  $g = 2$  должны быть более 13.5 кГс.

Для выполнения поставленной задачи выбран супергетеродинный тип спектрометра с отражательным резонатором, на котором возможно получение предельно высокой чувствительности и который хорошо приспособлен для работы при низких температурах. Одним из основных элементов радиоспектрометра является низкотемпературный прямоугольный резонатор отражательного типа. Подстройка частоты резонатора по диапазону клистрона осуществляется бесконтактным поршнем. Для ориентации магнитных осей в резонаторе предусмотрено устройство для вращения образцов с выведенным лимбом для отсчета углов. Кристалл наклеивается на поворотный столик, укрепленный на узкой боковой стенке резонатора в пучности микроволнового магнитного поля  $H_1$ , имеющего вертикальное направление. Так как постоянное поле при вращении магнита имеет горизонтальное направление, то всегда выполняется условие  $H_1 \perp H_0$ .

Для решения поставленной физической задачи необходимо было в широких пределах менять рабочую температуру исследуемого кристалла. Поэтому резонатор помещали в четырехстенный гелиевый сосуд Дьюара, который заканчивается трехстенным отростком — пальцем, помещенным между наконечниками магнита. Жидкий гелий обладает диэлектрической проницаемостью  $\epsilon \approx 1$

и поэтому при попадании в резонатор не изменяет существенно частоту. Однако за счет теплоподвода жидкий гелий в резонаторе кипит, что приводит к значительным помехам при измерении спектров ЭПР. Поэтому резонатор изолировали от гелиевой ванны тонкостенным сосудом из нержавеющей стали. Для изменения температуры от 4.2° вплоть до азотных  $T = 77$  К применяли нагревательную печь из константановой проволоки  $R = 200$  Ом, которую наматывали на тело резонатора. Питание печи производится от источника постоянного тока. Для уменьшения теплоотвода от резонатора применяется волноводный мост из нержавеющей стали, а резонатор вакуумируется. Аналогично повышали температуру от  $T = 77$  К до комнатной при заливке в сосуд Дьюара жидкого азота. Датчиками температуры в диапазоне температур 4.2–77 К и 55–300 К служили помещенные на внешней стенке резонатора в непосредственной близости от образца угольное и медное сопротивление. Градуировка датчиков температуры произведена по методике, описанной в литературе [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Электронная конфигурация двухвалентного кобальта  $3d^7$ ,  $L = 3$  и  $S = 3/2$ . Основным термом  $Co^{2+}$ , находящегося в свободном состоянии, согласно правилу Хунда является  $^4F_{9/2}$ . Следовательно, основное спектроскопическое состояние  $^4F_{9/2}$  семикратно вырождено по орбитальному квантовому числу  $(2L+1)$  и четырехкратно вырождено по спину  $(2S+1)$ . В чисто кубическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии вырождение частично снимается, нижним уровнем является орбитальный триплет, каждый уровень которого четырехкратно вырожден по спину. При воздействии кристаллических полей с симметрией ниже кубической и спин-орбитальной связи триплет  $\Gamma_4$  расщепляется на шесть крамеровских дублетов, расстояние между которыми порядка сотен обратных сантиметров. Поэтому из-за сильной спин-орбитальной связи спектр ЭПР  $Co^{2+}$  в октаэдрическом окружении можно наблюдать только при низких температурах на нижнем дублете с эффективным спином  $S^* = 1/2$  (истинный спин  $S = 3/2$ ). Спектр ЭПР обладает сильной анизотропией и существенным отклонением  $g$ -фактора от  $g$ -фактора для чисто спинового состояния.

Монокристаллы со структурой шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  выращиваются методом спонтанной кристаллизации из раствора окислов в расплавленных солях. Технология получения монокристаллов  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  аналогична технологии роста соответствующих ферритов [21]. При выращи-

вании использовали следующий температурный режим: нагрев до 1150°С и выдержка при этой температуре 10 ч. Охлаждение от 1150°С до 1000°С по программе 6 град/ч. При 1000°С выдержка 30 ч, охлаждение до 600°С по программе 2 град/ч, от 600°С до 400°С – 6 град/ч. При 400°С печь выключали. Такой температурный режим обеспечивает получение кристаллов в упорядоченном состоянии. Выращенные монокристаллы литийгаллиевой шпинели имели форму октаэдров с размером грани до 4 мм. Содержание вводимых парамагнитных ионов меняли в пределах 0.01–0.5 вес.%. Распределение  $Co^{2+}$  происходит в процессе роста монокристалла и обеспечивается заданием параметров роста монокристалла.

Спектр ЭПР ионов  $Co^{2+}$  исследовали на частоте 37 ГГц в интервале температур 4.2–77 К. Исследование спектра ЭПР  $Co^{2+} Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  при  $T=4.2$  К в плоскостях  $\{110\}$  и  $\{111\}$  показало наличие трех типов спектров ЭПР в кристаллическом поле аксиальной и ромбической симметрии и  $Co^{2+}$  в поле аксиальной симметрии.

Измерения спектра ЭПР  $Co^{2+}$  проведены при  $T=4.2$  К. При  $T=77$  К спектр не наблюдается. Спектр ЭПР состоит из разрешенной сверхтонкой структуры (СТС) вдоль осей  $z$  и  $x$  и не разрешен для  $H_0 // y$ . Исследование угловой зависимости спектра показало наличие двенадцати магнитно-неэквивалентных положений  $Co^{2+}$  в элементарной ячейке. Такая низкая симметрия кристаллического поля приводит к существованию трех значений  $g$ -факторов в трех главных ориентациях, а также трех значений констант  $A_{ij}$  – тензора сверхтонкого взаимодействия. Каждое положение  $Co^{2+}$  описывается спин-гамильтонианом:

$$H = g_x \beta H S_x + g_y \beta H S_y + g_z \beta H S_z + AS_z I_z + BS_x I_x + CS_y I_y \quad (1)$$

с эффективным спином  $S^* = 1/2$  и ядерным спином  $I = 7/2$ .

Ось  $z$  кристаллического поля отклонена на угол 14° от оси  $\langle 111 \rangle$ , ось  $x$  совпадает с направлением  $\langle 110 \rangle$ . Экспериментальные значения констант спин-гамильтониана в трех главных ориентациях:

$$\begin{aligned} g_z &= 6.927 \pm 0.005, A = (229.6 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_x &= 1.972 \pm 0.002, B = (30.4 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_y &= 2.855 \pm 0.005, C = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Линия ЭПР расщепляется на 8 компонент СТС.

Измерения “аксиального” спектра  $Co^{2+}$  в кислородном октаэдре проведены при  $T = 4.2$  К.

При 77 К спектр ЭПР не наблюдается. Анализ угловой зависимости спектра (рис. 2) говорит о наличии четырех магнитно-неэквивалентных положений ионов  $\text{Co}^{2+}_{\text{окт}}$  в элементарной ячейке. Спектр ЭПР в параллельной ориентации состоит из хорошо разрешенной сверхтонкой структуры из восьми линий, которая обусловлена ядерным спином  $I = 7/2$ . В перпендикулярной ориентации СТС не разрешена. Спектр разрешается при отклонении магнитного поля от перпендикулярной ориентации в плоскости {110} на угол  $\pm 6^\circ$ . Параллельная ориентация кристаллического поля совпадает с осью  $\langle 111 \rangle$ . Для проверки аксиальности спектра снимали угловую зависимость в плоскости {111}, которая является гранью октаэдра. На рис. 2 показана угловая зависимость для ионов  $\text{Co}^{2+}$ , находящихся в электрическом кристаллическом поле аксиальной симметрии в плоскости {110} при температуре  $T = 4.2$  К. Линии, обозначенные цифрами без штрихов, соответствуют первой линии СТС, со штрихами – восьмой. Кривые 1, 2 показывают угловую зависимость для ионов, параллельные ориентации которых совпадают с направлениями  $\langle 111 \rangle$ , лежащими в исследуемой плоскости {110} (рис. 3). Кривые 3, 4 и 3', 4' представляют собой спектр ЭПР от двух магнитно неэквивалентных ионов, параллельные ориентации которых находятся в плоскости, которая перпендикулярна исследуемой плоскости {110}.

Спектр каждого иона  $\text{Co}^{2+}$  описывается спин-гамильтонианом (3):

$$H = g_{//}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y) \quad (3)$$

с эффективным спином  $S^{\text{eff}} = 1/2$  и ядерным спином  $I=7/2$ .

Получены следующие экспериментальные значения констант спин-гамильтониана (4):

$$g_{//} = 7.295 \pm 0.005, A = (283 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \quad (4)$$

$$g_{\perp} = 2.311 \pm 0.002, B = 0.$$

Изучение угловых зависимостей положения линий спектра ЭПР при 4.2 К в плоскостях {110} и {111} показало наличие  $\text{Co}^{2+}_{\text{тетр}}$  в поле аксиальной симметрии.

**Тетраэдрический  $\text{Co}^{2+}$ .** Основное спектроскопическое состояние  $^4F_{9/2}$ . В кубическом поле тетраэдрической симметрии нижним уровнем является орбитальный синглет, который отстоит от ближайшего орбитального триплета на расстоянии порядка  $10^4 \text{ см}^{-1}$  и четырехкратно вырожден по спину. Нижний орбитальный синглет расщепляется на два спиновых дублета, нижним из которых является уровень с  $S_z = \pm 1/2$ , спектр четко виден как при гелиевых, так и при азотных тем-

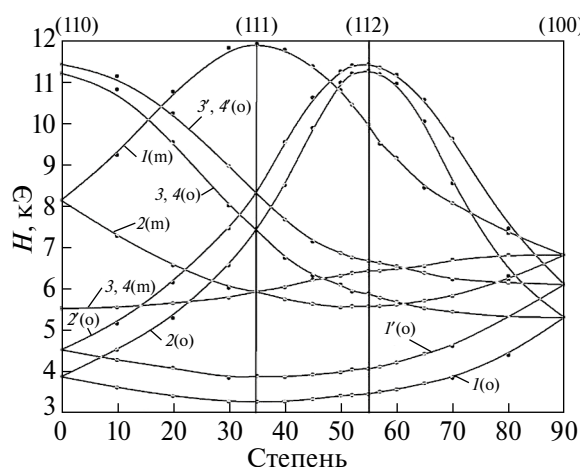


Рис. 2. Угловая зависимость положений линий спектра ЭПР для ионов  $\text{Co}^{2+}$  аксиальной симметрии в плоскости {110} при  $T = 4.2$  К [22]. Буквами **о** и **м** рядом с цифрой на линии обозначены октаэдрические и тетраэдрические позиции  $\text{Co}^{2+}$  соответственно.

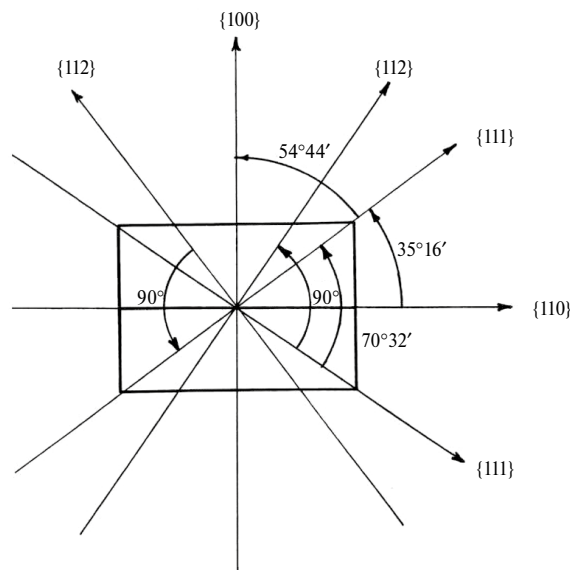


Рис. 3. Плоскость {110} правильного октаэдра.

пературах, причем интенсивность спектра при гелиевых температурах гораздо выше.

Спектр ЭПР при  $T = 4.2$  К исследован в плоскости {110} (рис. 3). Параллельная ориентация совпадает с направлением  $\langle 111 \rangle$ , сверхтонкая структура ЭПР в этой ориентации разрешена. При отклонении от параллельной ориентации на угол  $\pm 4^\circ$  СТС, состоящая из восьми компонент согласно  $I=7/2$ , исчезает. При  $T = 77$  К СТС не разрешается. Изучение угловой зависимости положения линий спектра ЭПР показало наличие четырех магнитно неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке. Спектр каждого иона описывается гамильтонианом аксиальной симметрии. Эффективный спин  $S = 1/2$ , так как мы наблюдали переход только на нижнем

уровне  $S_z = \pm 1/2$ . Константы гамильтониана при  $T = 4.2 \text{ K}$ :

$$g_{//} = 2.203 \pm 0.002, A = (30 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad (5)$$

$$g_{\perp} = 4.621 \pm 0.005, B = 0.$$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсудим экспериментальные результаты по исследованию ионов  $\text{Co}^{2+}$  в монокристалле  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . Было обнаружено и изучено два октаэдрических центра  $\text{Co}^{2+}$ , которым соответствуют спектры аксиальной и ромбической симметрии. Соотношение интенсивностей спектров октаэдрических  $\text{Co}_{\text{акс}}^{2+} : \text{Co}_{\text{ромб}}^{2+} = 2:1$  при  $T = 4.2 \text{ K}$ . Разная интенсивность спектров позволила четко их разделить.

Третий тип спектров обязан иону  $\text{Co}^{2+}$ , находящемуся в тетраэдрическом окружении. Основанием для этого предположения послужили следующие факты:

1. Спектр ЭПР  $\text{Co}_{\text{тетр}}^{2+}$  наблюдали не только при температурах жидкого гелия, но и при  $T = 77 \text{ K}$ , что исключено для  $\text{Co}_{\text{окт}}^{2+}$ .

2. Угловая зависимость (рис. 2) показывает, что спектр  $\text{Co}_{\text{тетр}}^{2+}$  является как бы обратным спектру  $\text{Co}_{\text{окт}}^{2+}$ , что находится в соответствии со знаками потенциальных функций для этих случаев.

3. Константа СТС для  $\text{Co}_{\text{тетр}}^{2+}$  в несколько раз меньше, чем для  $\text{Co}_{\text{окт}}^{2+}$ , так как орбитальный момент для основного состояния в поле октаэдрической симметрии не заморожен и дает вклад первого порядка в величину  $A$ .

Обнаруженные и исследованные три типа спектров ЭПР позволяют сделать следующие заключения:

1. При введении в матрицу упорядоченной литийгаллиевой шпинели примеси кобальта последний замещает ионы  $\text{Ga}^{3+}$  как в А, так и В-позициях, и ионы  $\text{Li}^+$ , находящиеся в В-позиции.

2. Спектр  $\text{Co}_{\text{тетр}}^{2+}$  обязан иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Ga}^{3+}$ , находящийся в тетраэдрическом кислородном окружении (А-позиция).

3. Спектр находящейся в кристаллическом поле аксиальной симметрии принадлежит иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Li}^+$ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении (В-позиция). Ближайшее катионное окружение исследуемого иона создает только аксиальные искажения вдоль осей  $\langle 111 \rangle$ .

4. Спектр “октаэдрического  $\text{Co}^{2+}$ ”, находящегося в кристаллическом поле низкой симметрии, принадлежит иону  $\text{Co}^{2+}$ , замещающему ион  $\text{Ga}^{3+}$ , находящийся в В-позиции. Ближайшее катионное окружение иона создает ромбические искажения за счет разной валентности  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ga}^{3+}$ .

5. Соотношение интенсивностей спектров октаэдрических  $\text{Co}_{\text{акс}}^{2+} : \text{Co}_{\text{ромб}}^{2+} = 2:1$  позволяет го-

ворить о том, что ионы  $\text{Co}^{2+}$  в кислородных октаэдрах литийгаллиевой шпинели более предпочтительно замещают ионы  $\text{Li}^+$ , чем ионы  $\text{Ga}^{3+}$ . Это обстоятельство можно объяснить тем, что характеристические расстояния анион – катион для ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  с координационным числом 6 равны 2.135, 1.993, 2.126 соответственно, т. е. ионам  $\text{Co}^{2+}$  энергетически более выгодно замещать ионы  $\text{Li}^+$ , чем ионы  $\text{Ga}^{3+}$ .

6. Сравнение констант спингамильтониана для октаэдрических  $\text{Co}^{2+}$  позволяет предположить, что в случае замещения октаэдрического  $\text{Ga}^{3+}$  ковалентность выше, так как орбитальные вклады в величину  $g$ -фактора и константы СТС  $A$  меньше, чем в случае замещения ионом  $\text{Co}^{2+}$  октаэдрического  $\text{Li}^+$ . Это обстоятельство подтверждается также соответствующими характеристическими расстояниями анион – катион.

Объяснение распределения  $\text{Co}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  представлены на рис. 4. Показана зависимость потенциала кристаллического поля  $E$  от расстояния  $R$  в относительных единицах. Расстояние  $R$  отложено в относительных единицах, т. к. концентрация ионов  $\text{Co}^{2+}$  мала и расстояния между ионами в элементарных ячейках различны.

Изучение угловых зависимостей спектров ЭПР позволило определить форму потенциала кристаллического поля в месте расположения ионов  $\text{Co}^{2+}$ .

Вдоль кристаллографических направлений типа  $[111]$  форма многоминимумного потен-

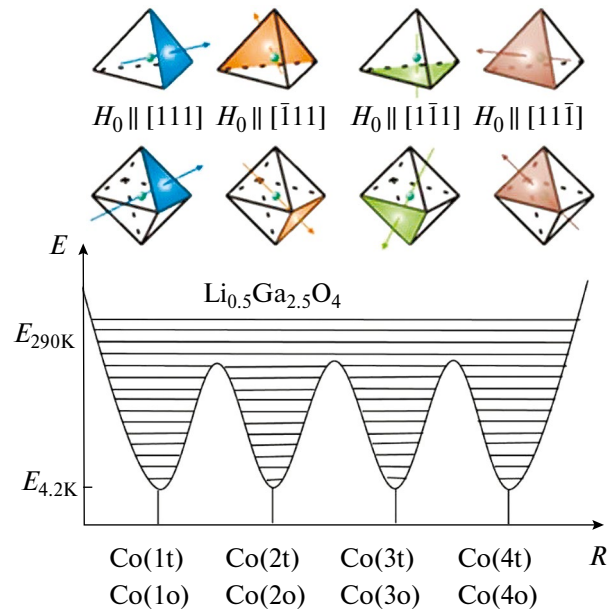


Рис. 4. Зависимость потенциала кристаллического поля  $E$  от расстояния  $R$ . Минимумы расположены вдоль осей типа  $[111]$ . Показаны тетраэдрические (t) и октаэдрические (o) узлы с ионами  $\text{Co}^{2+}$  в элементарной ячейке.



циала имеет эквивалентные минимумы, разделенные потенциальными барьерами. На рис. 4 стрелками показаны направления  $\langle 111 \rangle$ . Эти направления перпендикулярны плоскостям (111) октаэдров и тетраэдров. Приведены четыре минимума. Магнитное поле  $H_0$  параллельно главной магнитной оси  $z$  иона  $\text{Co}^{2+}$ , направление показано стрелкой. В элементарной ячейке имеются магнитно неэквивалентные положения ионов  $\text{Co}^{2+}$ , расположенные в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении. Показаны такие комплексы в виде октаэдров и тетраэдров. Положения ионов  $\text{Co}^{2+}$  обозначены буквами o и t. Показаны тетраэдрические – Co(1t), Co(2t), Co(3t), Co(4t) и октаэдрические – Co(1o), Co(2o), Co(3o), Co(4o) неэквивалентные положения ионов кобальта.

### ВЫВОДЫ

В элементарной ячейке монокристалла  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  допированные ионы кобальта  $\text{Co}^{2+}$  имеют различные предпочтительные возможности для распределения в четырех тетраэдрах, замещающих ионы  $\text{Ga}^{3+}$ , четырех октаэдрах аксиальной симметрии, замещающих ионы  $\text{Li}^+$ , и в двенадцати октаэдрах низкой симметрии, замещающих ионы  $\text{Ga}^{3+}$ . Такое распределение ионов кобальта определяет свойства веществ, как монокристаллических, так и нанокристаллических. Таким образом, существует возможность получения как минимум двадцати типов материалов литийгаллиевой шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ , допированной ионами  $\text{Co}^{2+}$ , с заданными свойствами. Достижение такого результата может быть обеспечено с помощью определенной технологии изготовления как моно-, так и нанокристаллических материалов. В случае смешанного распределения ионов  $\text{Co}^{2+}$  возможно получение гораздо большего числа новых типов материалов.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета институтов и организации. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsurkan V., Nidda H., Deisenhofer J., Lunkenheimer P., Loidl A.* On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states // *Phys. Reports.* 2021. V. 926. P. 1–86.
2. *Maigny L., Dupont M.* Spinel: Occurrences, Physical Properties and Applications / Nova Sci. Publishers. Inc: New York. USA. 2013.
3. *Ganesh I.A.* Review on Magnesium Aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) Spinel: Synthesis, Processing and Applications // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58. P. 63–112.
4. *Zou Y., Gréaux S., Irifune T., Li B., Higo Y.* Unusual Pressure Effect on the Shear Modulus in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel // *J. Phys. Chem. C* 2013. V. 117. P. 24518–24526.
5. *Riesen H., Yildirim B.* Persistent spectral hole-burning in diffuse reflection: application to nanocrystalline  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ :  $\text{Co}^{2+}$  // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 2380–2384.
6. *Yildirim B.* Spectroscopic and Structural Investigations of Transition Metal Ion Doped Nanocrystalline  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ . <http://handle.unsw.edu.au/1959.4/52631>
7. *Sickafus K.E., Wills J.M.* Spinel Compounds: Structure and Property Relations // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. P. 3279–3292.
8. *Macfarlane R.M., Vial J.C.* Photon-gated spectral hole burning in  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ :  $\text{Co}^{2+}$  // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. P. 1–4.
9. *Malyarevich A.M., Yumashev K.V.* Saturable absorbers based on tetrahedrally coordinated transition-metal ions in crystals // *J. Appl. Spectr.* 2009. V. 76. P. 1–43.
10. *Donegan J.F., Anderson F.G., Bergin F.J., Glynn T.J., Imbusch G.F.* Optical and magnetic-circular-dichroism optically-detected-magnetic-resonance study of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$  // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 563–573.
11. *Ishihara T., Tanaka K., Hirao K., Soga N.* Synthesis and optical properties of transparent  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$ :  $\text{Co}^{2+}$  films by the sol-gel method // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1997. V. 70. P. 1347–1351.
12. *Lever A.B.P.* Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier Science Publisher: Amsterdam, 1984. P. 863.
13. *Riesen H., Badek K., Stevens-Kalceff M.* Correlation between inhomogeneous width and crystallite size:  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  luminescence of Co(II) in nanocrystalline  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 501. P. 103–107.
14. *Burda C., Chen X.B., Narayanan R., El-Sayed M.A.* Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 1025–1102.
15. *Talapin D.V., Lee J.S., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V.* Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 389–458.
16. *Träger F.* Editorial: Optical properties of nanoparticles // *Appl. Phys. B.* 2001. V. 73. P. 291.
17. *Jaramillo T.F., Baeck S.H., Kleiman-Shwarsstein A., Choi K.S., Stucky G.D., McFarland E.W.* Automated electrochemical synthesis and photoelectrochemical characterization of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  thin films for solar hydrogen production // *J. Combinat. Chem.* 2005. V. 7. P. 264–271.
18. *Huppertz H., Hering S.A., Zvoriste C.E., Lauterbach S., Oeckler O., Riedel R., Kinski I.* High-Pressure Synthesis, Electron Energy-Loss Spectroscopy Investigations, and

- Single Crystal Structure Determination of a Spinel-Type Gallium Oxonitride  $\text{Ga}_{2.79\Box_{0.21}}(\text{O}_{3.05}\text{N}_{0.76\Box_{0.19}})$ // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 2101–2107.
19. *Abragam A., Bleaney B.* Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon press: Oxford, U.K. 1970. P. 928.
20. *Уайт Т.К.* Экспериментальная техника в физике низких температур. М.: Физматгиз, 1961.
21. *Селезнев В.Н., Пухов И.К., Дрокин А.К., Шаповалов В.А.* Магнитная кристаллографическая анизотропия монокристаллов литиевого и литий-цинкового ферритов с малыми добавками кобальта // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 3. С. 885–891.
22. *Кожухарь А.Ю., Селезнев В.Н., Цинцадзе Г.А., Шаповалов В.А.* Электронный парамагнитный резонанс ионов  $\text{Co}^{2+}$  в литий-галлиевой шпинели // ФТТ. 1973. Т. 15. Вып. 3. С. 706–709.