

05,08

Распределение ионов марганца Mn^{2+} в монокристалле литий-галлиевой шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$

© V.V. Sharovalov¹, В.А. Шаповалов², В.Г. Шавров³, В.В. Коледов³, В.И. Вальков², А.П. Каманцев³

¹ Организация „Математика для Америки“, Нью Йорк, США

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина

³ Институт радиотехники и электроники им. А.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

E-mail: vasharovalov1@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2020 г.

Принята к публикации 1 декабря 2020 г.

Показана самоорганизация в элементарной ячейке монокристалла литий-галлиевой шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ восьми структурно- и магнитно-неэквивалентных положений ионов марганца Mn^{2+} . Эти ионы самораспределяются по таким положениям и минимумам потенциала кристаллического поля. Возникновение самоорганизованных структур происходит в процессе роста кристалла. Такое самораспределение ионов марганца проявляется и исследуется в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Ключевые слова: монокристалл шпинели, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), структурно-неэквивалентные положения ионов.

DOI: 10.21883/FTT.2021.04.50714.242

1. Введение

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. Исследование магнитного иона в элементарной ячейке возможно методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Актуальность таких исследований заключается в том, что в настоящее время ведется активное изучение шпинелей, обусловленное их широкими научными и технологическими применениями [1–7]. Наблюдается рост научного интереса к соединениям со структурой шпинели, обусловленный возможностями синтеза нанокристаллических образцов. В этих работах представлены результаты исследований с целью более глубокого понимания структуры шпинелей. В работе [1] исследованы магнитные свойства и структура шпинели Co_3O_4 . Большой интерес обусловлен особыми свойствами, которые непосредственно связаны с кристаллографическим строением структуры шпинели $MgAl_2O_4$ [2], обсуждаются проблемы правильного и достоверного описания структуры химических соединений. Нанопорошки $MgAl_2O_4$ позволяют значительно улучшить механические, оптические, люминесцентные и другие функциональные характеристики. Так, прозрачная от ультрафиолетовой до средней инфракрасной области спектра наноструктурная керамика $MgAl_2O_4$ служит превосходным бронематериалом для защиты оптико-электронных

систем, авиационной, космической и наземной техники, а также личного состава. 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 работе [7] изучается распределение введенных магнитных ионов и их локальная симметрия. Обсуждается теория и эксперимент.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В данной статье представлены результаты исследований спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в монокристалле литий-галлиевой шпинели $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$. На рис. 1 представлена элементарная ячейка монокристалла литий-галлиевой шпинели. Ближайшее окружение ионов Mn^{2+} (позиции А, В) — кислородные тетраэдры и октаэдры. Форма потенциала кристаллического поля в месте расположения магнитного иона формируется его ближайшим окружением (рис. 1).

Электронная конфигурация двухвалентного марганца $Mn^{2+}-3d^5$. Магнитная d -оболочка заполнена наполовину, орбитальный момент $L = 0$. Электронный спин $S = 5/2$. Марганец представляет собой один устойчивый изотоп с массовым числом 55, ядро которого имеет спин $I = 5/2$, d -электроны подвержены не только действию внешнего магнитного поля, но и поля яд-

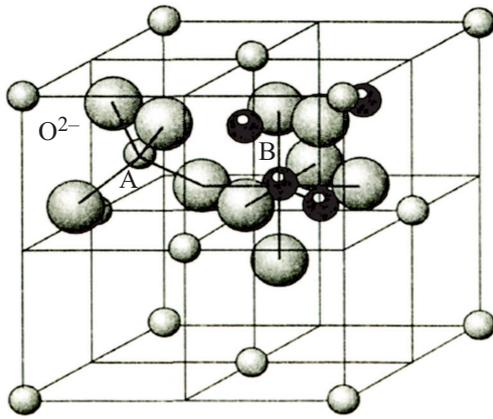


Рис. 1. Ближайшее окружение ионов Mn^{2+} (позиции А, В) — кислородные тетраэдры и октаэдры.

ра. Каждый из $2S + 1$ -уровней магнитного иона расщепится на $2I + 1$ -подуровней. Таким образом, всего имеется 36 энергетических уровней, между которыми, в силу правила отбора $\Delta M = 1, \Delta m = 0$, возможны $5 \times 6 = 30$ переходов.

В кристаллическом поле происходит снятие спинового вырождения и при выполнении условия сильного поля наблюдается тонкая структура спектра из пяти линий. Спектр представляет собой 5 групп линий, каждая из которых расщеплена на 6 сверхтонких компонент.

Спектр ЭПР в $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$, легированной 0.1% марганца, исследовался на частоте 37 GHz при температуре $T = 77$ К и частоте 72 GHz при температуре 4.2 К.

Первый этап исследований спектра ЭПР ионов марганца проводился на частоте 72 GHz при температуре $T = 4.2$ К. Спектр ЭПР в порошке $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4:0.1\% Mn^{2+}$ представлен на (рис. 2). Спектр представляет собой линию шириной 1000 G, на которую наложена узкая линия шириной 460 G с разрешенной сверхтонкой структурой.

Спектр ЭПР описывается спин-гамильтонианом

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

где константа D — параметр начального расщепления характеризует поле осевой симметрии.

Без учета сверхтонкой структуры (СТС) в спектрах ЭПР монокристаллов при выполнении условия сильного поля наблюдается пять переходов, соответствующих $\Delta M_S = 1$:

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

Таким образом, узкая линия с разрешенной СТС относится к переходу $1/2 \rightarrow -1/2$, который не зависит от угла. Последнее также подтверждает изотропность g -фактора.

Широкая линия представляет собой усредненную тонкую структуру переходов $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2, \pm 3/2 \rightarrow 1/2$, зависящих от угла. Максимальный размер спектра, согласно (2) и рис. 2, составляет $4D$. Отсюда можем довольно грубо сделать оценку $D \approx 250$ G. Константа сверхтонкой структуры спектра ЭПР $A \approx 80$ G.

Затем на частоте 72 GHz был измерен спектр ЭПР в монокристаллах $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4:0.1\% Mn^{2+}$ для случая, когда магнитное поле H параллельно кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$ (рис. 3). Спектр ЭПР (рис. 3) представляет собой широкую линию, на которой видна разрешенная тонкая и СТС. Широкая линия представляет собой комплекс тонкой и СТС спектра ЭПР. По разрешенной тонкой и СТС спектра (рис. 3) константу D можно уточнить. Расстояние между крайними (при отсчете от $g = 2$) линиями СТС перехода $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ составляет 1250 G. Следовательно, расстояние между переходами $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$ составляет 850 G. Отсюда уточненное $D \approx 212$ G.

На рис. 3 приведен спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в монокристалле $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ при $T = 4.2$ К, частота —

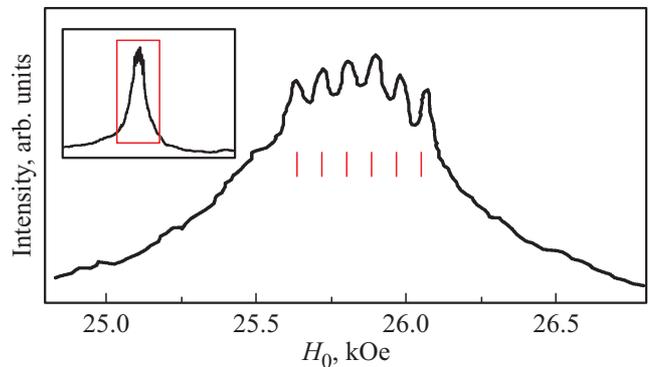


Рис. 2. Спектр ЭПР в порошке $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4:0.1\% Mn^{2+}$.

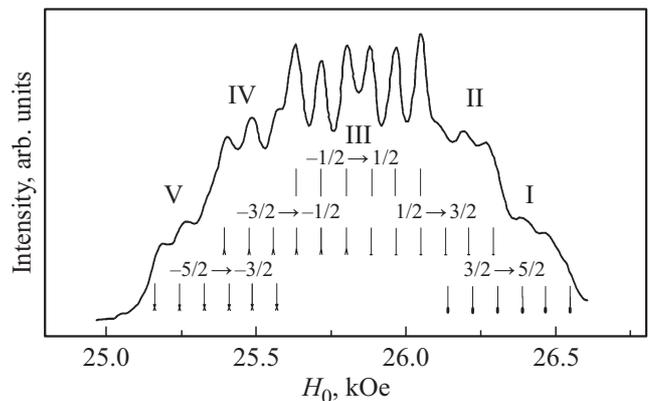


Рис. 3. Спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в монокристалле $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ при $T = 4.2$ К, частота — 72 GHz, магнитное поле $H \parallel \langle 111 \rangle$.

72 GHz, магнитное поле H параллельно кристаллографической оси $\langle 111 \rangle$. Указаны переходы и соответствующие им линии тонкой и сверхтонкой структур. Спектр представляет собой 5 групп линий, каждая из которых расщеплена на 6 сверхтонких линий. Тонкая структура переходов $\pm 5/2 \rightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \rightarrow 1/2$, $1/2 \rightarrow -1/2$, — линии I, II, III, IV, V. Сверхтонкая структура (СТС) — по 6 линий СТС на каждой линии тонкой структуры.

Второй этап исследований спектра ЭПР ионов Mn^{2+} заключается в изучении угловой зависимости положения линий спектра в плоскостях $\{110\}$, $\{111\}$ и др. на частоте 37 GHz. Основные исследования велись при $T = 77$ K, гелиевые и комнатные температуры играли вспомогательную роль.

Наблюдались два спектра ЭПР ионов двухвалентного марганца разной интенсивности. Оба спектра наблюдались с разрешенной тонкой и сверхтонкой структурами. Пиковая интенсивность тетраэдрического спектра 1 превышает более, чем в 30 раз, пиковую интенсивность октаэдрического спектра 2. Переходы $+1/2 \rightarrow -1/2$ обоих спектров с указанной точностью совпадают.

На рис. 4 представлена угловая зависимость положения линий спектра ЭПР двух (тетраэдрического-1 и октаэдрического-2) центров ионов Mn^{2+} в плос-

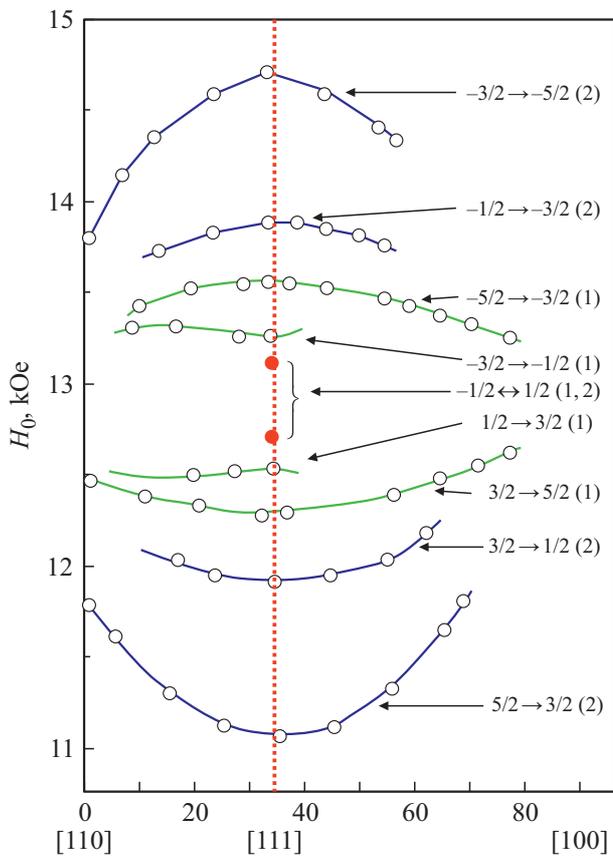


Рис. 4. Угловая зависимость положения линий спектра ЭПР двух (тетраэдрического-1 и октаэдрического-2) центров ионов Mn^{2+} в плоскости $\{110\}$ для одного положения при $T = 77$ K.

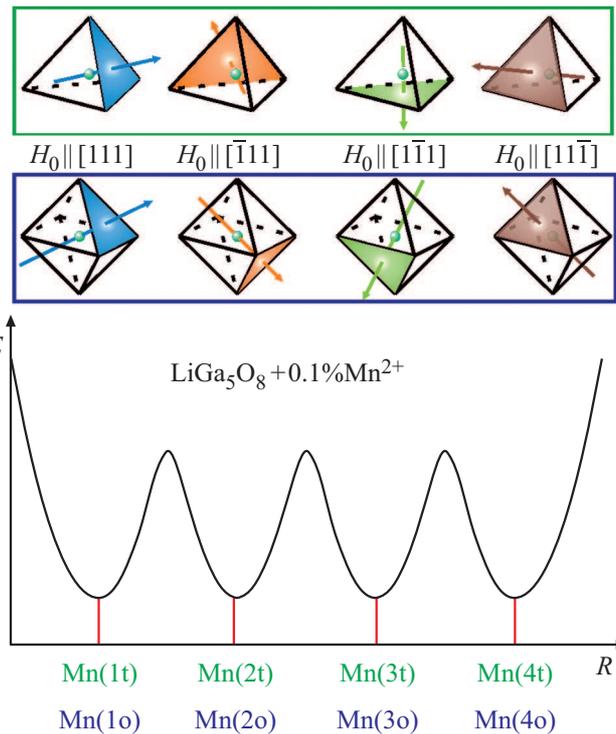


Рис. 5. Форма потенциала кристаллического поля — 4 потенциальных минимума, расположенные вдоль магнитных осей иона двухвалентного марганца и кристаллографических осей типа $[111]$ в монокристалле литий-галлиевой шпинели.

кости $\{110\}$ для одного неэквивалентного положения при $T = 77$ K. Экспериментальные точки соответствуют последней линии сверхтонкой структуры (при отсчете от $g = 2$). Указаны переходы для обоих центров (тетраэдрического-1 и октаэдрического-2). Изучение угловых зависимостей спектров ЭПР позволило определить форму потенциала кристаллического поля. Вдоль определенных кристаллографических направлений форма многоминимумного потенциала имеет несколько эквивалентных минимумов, разделенных потенциальными барьерами (рис. 5).

Анализ угловых зависимостей спектров обоих центров показал, что в элементарной ячейке имеются по четыре магнитно-неэквивалентных положения для каждого центра ионов Mn^{2+} (рис. 5).

Показаны тетраэдрические — $Mn(1t)$, $Mn(2t)$, $Mn(3t)$, $Mn(4t)$ и октаэдрические — $Mn(1o)$, $Mn(2o)$, $Mn(3o)$, $Mn(4o)$ неэквивалентные положения ионов марганца. Главные магнитные оси ионов марганца совпадают с кристаллографическими осями типа $[111]$.

Спектр ЭПР иона Mn^{2+} описывается спиновым гамма-тонном

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

где $S = 5/2$ и $I = 5/2$.

Измерения спектров при $T = 77$ К показали, что константы спин-гамилтониана имеют следующие значения: для тетраэдрического-1 спектра ЭПР ионов Mn^{2+} :

$$g = 2.001 \pm 0.003; \quad b_2^0 = (92 \pm 9) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1};$$

$$b_4^0 = (4.7 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1};$$

$$A = (76.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1};$$

для октаэдрического-2 спектра ионов Mn^{2+} :

$$g = 2.001 \pm 0.004; \quad b_2^0 = (368 \pm 7) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1};$$

$$b_4^0 = (6 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}; \quad A = (82 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Спектр иона Mn^{2+} как для первого (для одного положения), так и для второго (для одного положения) центров состоит из 30 линий. Расчет вероятностей переходов между уровнями энергий позволяет определить интенсивности переходов тонкой структуры спектра — 5:8:9:8:5.

Для всех положений в спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} наблюдаются 40 линий тонкой структуры и 240 линий сверхтонкой структуры (СТС). В спектрах ЭПР ионов Mn^{2+} в нанокристаллических веществах (порошки, пленки, полимеры и т.д.) наблюдается только одна линия тонкой структуры и 6 линий СТС (рис. 2).

Знак константы b_2^0 второго спектра определен из изменений интенсивности первой и пятой линий при температурах 300 и 4.2 К. При понижении температуры от 300 до 4.2 К интенсивность первой линии по сравнению с пятой возрастает на порядок, что свидетельствует о том, что знак константы b_2^0 отрицателен. Знак константы b_2^0 первого спектра определен аналогично.

Исследованные два типа спектров позволяют сделать вывод о существовании в монокристаллах $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4:Mn^{2+}$ двух центров (рис. 3–5). В элементарной ячейке монокристалла допированные ионы марганца имеют различные предпочтительные возможности для самораспределения в четырех тетраэдрах, замещающие ионы Ga^{3+} , и в четырех октаэдрах, замещающие ионы Li^+ .

3. Заключение

Изучена структурная и магнитная неэквивалентность ионов марганца в монокристаллах литий-галлиевой шпинели методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В методике рассматривается энергетический спектр. Переходы между энергетическими уровнями стимулируются с помощью ЭПР. Методика применима с хорошей точностью при допировании магнитными зондами до 0.1 весовых %. Рассмотрена детальная картина электрического потенциала в месте расположения ионов марганца Mn^{2+} . Возникновение самоорганизованных структур происходит в процессе роста кристалла в результате предпочтения иона занимать определенное положение в элементарной ячейке относительно кристаллографических осей. В результате имеются, как

минимум, восемь возможностей получения новых материалов с определенной позицией ионов марганца, так как в элементарной ячейке монокристалла допированные ионы марганца имеют различные предпочтительные возможности для самораспределения в четырех тетраэдрах, замещающие ионы Ga^{3+} , и в четырех октаэдрах, замещающие ионы Li^+ .

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность руководящему и преподавательскому составу организации „Математика для Америки“ (Math for America), в особенности проф. Джону Эвингу (Prof. John Ewing) как вдохновителю, мисс Кортни Эллисон (Ms. Courtney Allison) и мистеру Майклу Дрискиллу (Mr. Michael Driskill) за поддержку.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [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 Comp. **654**, 32 (2016).
- [3] S.J. Yoon, D.A. Hakeem, K. Park. Ceram. Int. **42**, 1261 (2016).
- [4] A. Saelee, S. Jiemsirilers, S. Jinawath, K. Serivalsatit. Key Eng. Mater. **690**, 224 (2016).
- [5] 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. Патент России. № 2589137. Бюл. № 1 (2016).
- [6] E.V. Gol'eva, M.D. Mikhailov, A.A. Dunaev, B.A. Ignatenkov. J. Opt. Technol. **83**, 127 (2016).
- [7] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, N. Pathak, A. Arya, V. Natarajan. RSC Adv. **6**, 42923 (2016).

Редактор К.В. Емцев