

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

**САМООРГАНИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛА
ШПИНЕЛИ $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$ И САМОРАСПРЕ-
ДЕЛЕНИЕ В НЕМ ИОНОВ МАРГАНЦА Mn^{2+}**

**Докладчик – ведущий научный сотрудник,
доктор физико-математических наук
ШАПОВАЛОВ ВЛАДИМИР
АНТОНОВИЧ**

**Содокладчики - Шаповалов В.В.,
Коледов В.В., Шавров В.Г.,
Вальков В.И., Каманцев А.П.**



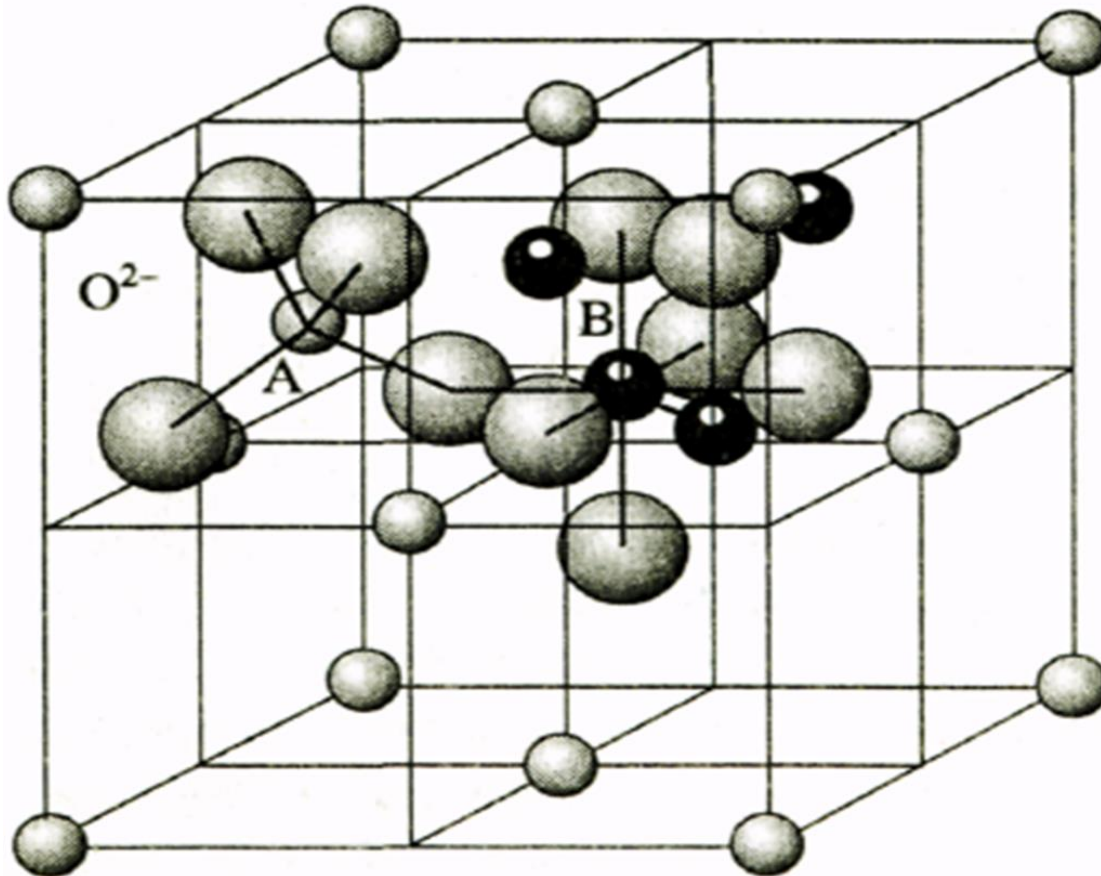
Цель

работы

исследование самоорганизации элементарной ячейки монокристалла шпинели и равномерного самораспределения допируемых магнитных ионов марганца по неэквивалентным положениям во время роста. Самоорганизация и самораспределение обеспечивается определенной технологией и определяет свойства веществ, как монокристаллических, так и нанокристаллических.

Такое самораспределение магнитных ионов марганца проявляется в спектрах Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР).

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.



Электронная конфигурация двухвалентного марганца $3d^5$. Магнитная d - оболочка заполнена наполовину, орбитальный момент $L = 0$. Электронный спин $S = 5/2$. Ядерный спин $I = 5/2$. Первый этап исследований спектра ЭПР ионов марганца проводился на частоте 72 ГГц при $T=4,2\text{K}$ в порошке $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4 : 0.1\% \text{Mn}^{2+}$. Спектр представляет собой широкую линию $H = 1000$ гс, на которую наложена узкая линия шириной $H = 460$ гс с разрешенной сверхтонкой структурой. Узкая линия с разрешенной СТС является изотропной и относится к переходу $1/2-1/2$, который не зависит от угла. Последнее также подтверждает изотропность g -фактора.

Широкая линия представляет собой усредненную тонкую структуру анизотропных переходов, зависящих от угла. Максимальный размер спектра составляет 8D. Отсюда делаем оценку $D = 120$ гс. Константа сверхтонкой структуры спектра ЭПР $A = 80$ гс.

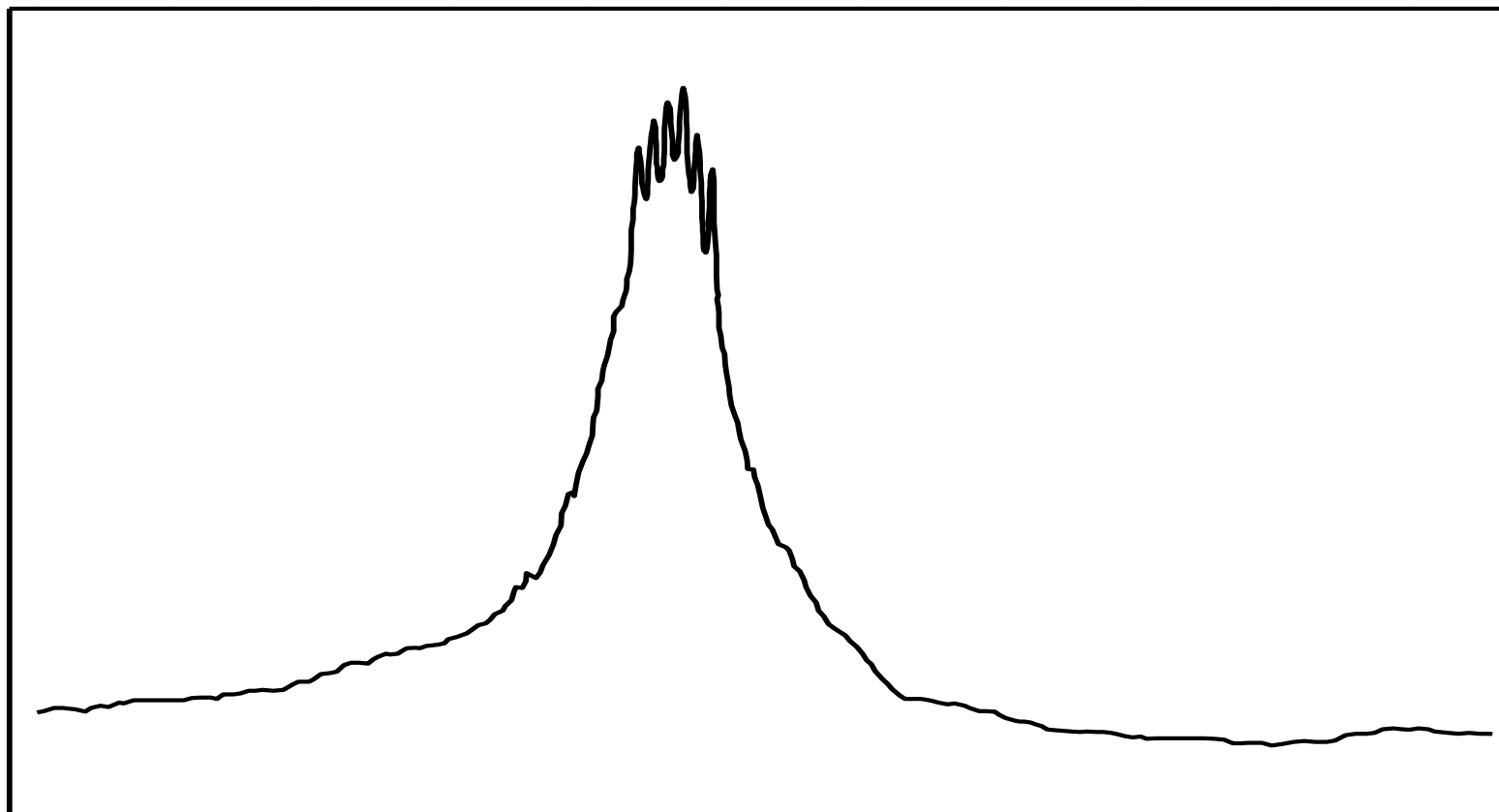
Спектр ЭПР иона Mn^{2+} описывается спиновым гамильтонианом:

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

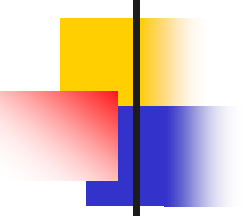
**где Электронный спин $S = 5/2$,
Ядерный спин $I = 5/2$.**



Intensity, a.u.



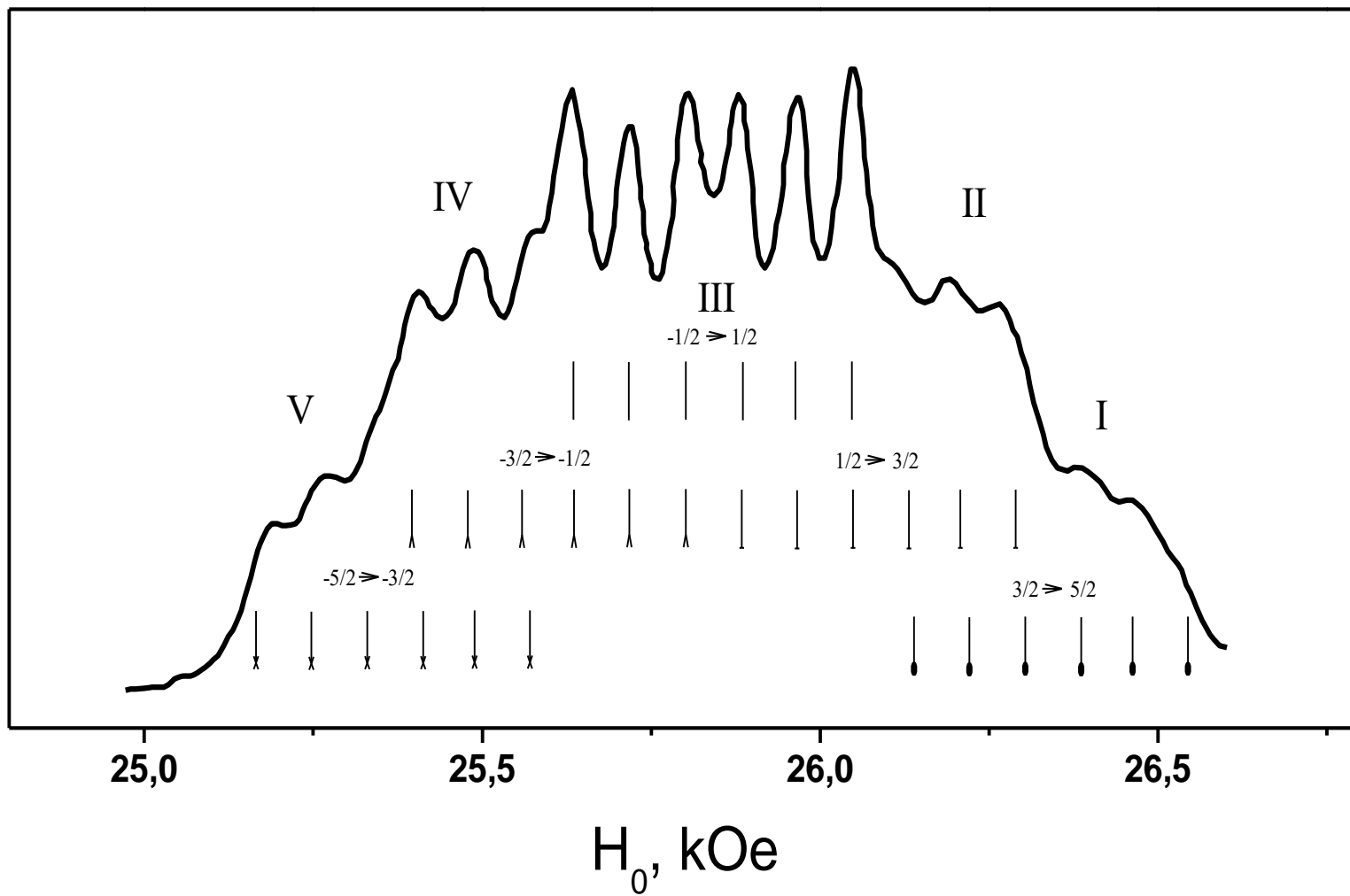
H_0 , a.u.



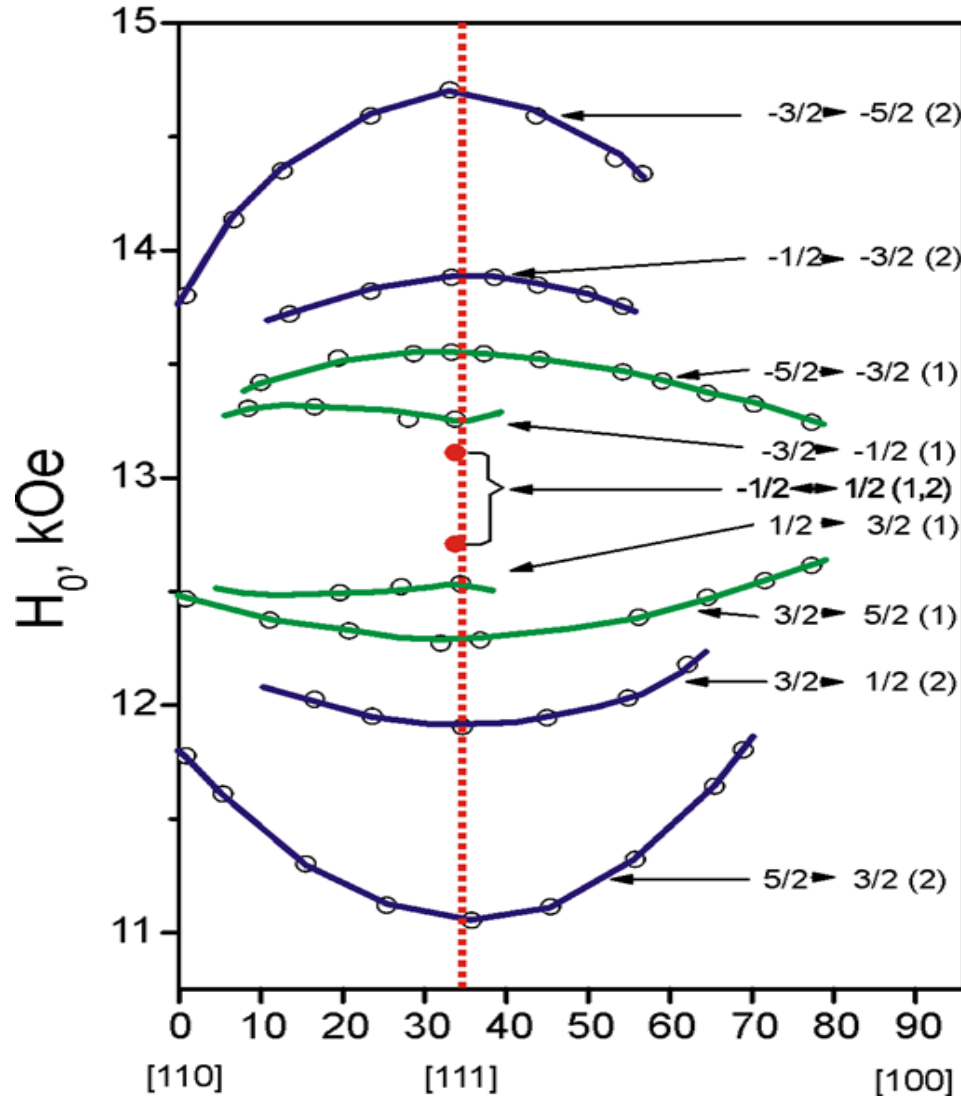
Затем на частоте 72 Гц был измерен спектр ЭПР в монокристаллах $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$: 0,1% Mn^{2+} для случая, когда $\text{H}_0 \parallel \langle 111 \rangle$. Спектр ЭПР представляет собой широкую линию, на которой видна разрешенная тонкая и СТС. На рис. указаны переходы и соответствующие им линии тонкой и сверхтонкой структур.

Широкая линия представляет собой комплекс тонкой и СТС спектра ЭПР. По разрешенной тонкой и СТС спектра константа D уточняется. Расстояние между крайними (при отсчете от $g = 2$) линиями СТС перехода $5/2 - 3/2$ составляет 1250 гс. Следовательно, расстояние между переходами $5/2 - 3/2$ составляет 850 гс. Отсюда уточненное $D = 106$ гс.

Intensity, a.u.



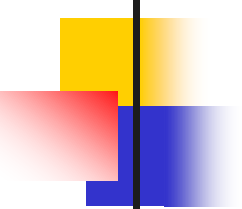
Второй этап исследований спектра ЭПР ионов Mn^{2+} 9
 заключается в изучении угловой зависимости
 положения линий спектра в плоскостях $\{110\}$, $\{111\}$ и
 др. на частоте 37 Гц при $T=77K$.



Наблюдались два типа спектров ЭПР ионов Mn^{2+} двухвалентного марганца с разрешенной тонкой и сверхтонкой структурами. На рис. представлена угловая зависимость положения линий спектра ЭПР двух (тетраэдрического-1 и октаэдрического-2) центров ионов Mn^{2+} в плоскости $\{110\}$ для одного неэквивалентного положения при $T=77K$.

Главная ось кристаллического поля в обоих случаях направлена вдоль $\langle 111 \rangle$. Спектр иона Mn^{2+} как для первого (для одного положения), так и для второго (для одного положения) центров состоит из 30 линий (5 линий тонкой структуры, каждая из которых имеет 6 линий сверхтонкой структуры).

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



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.

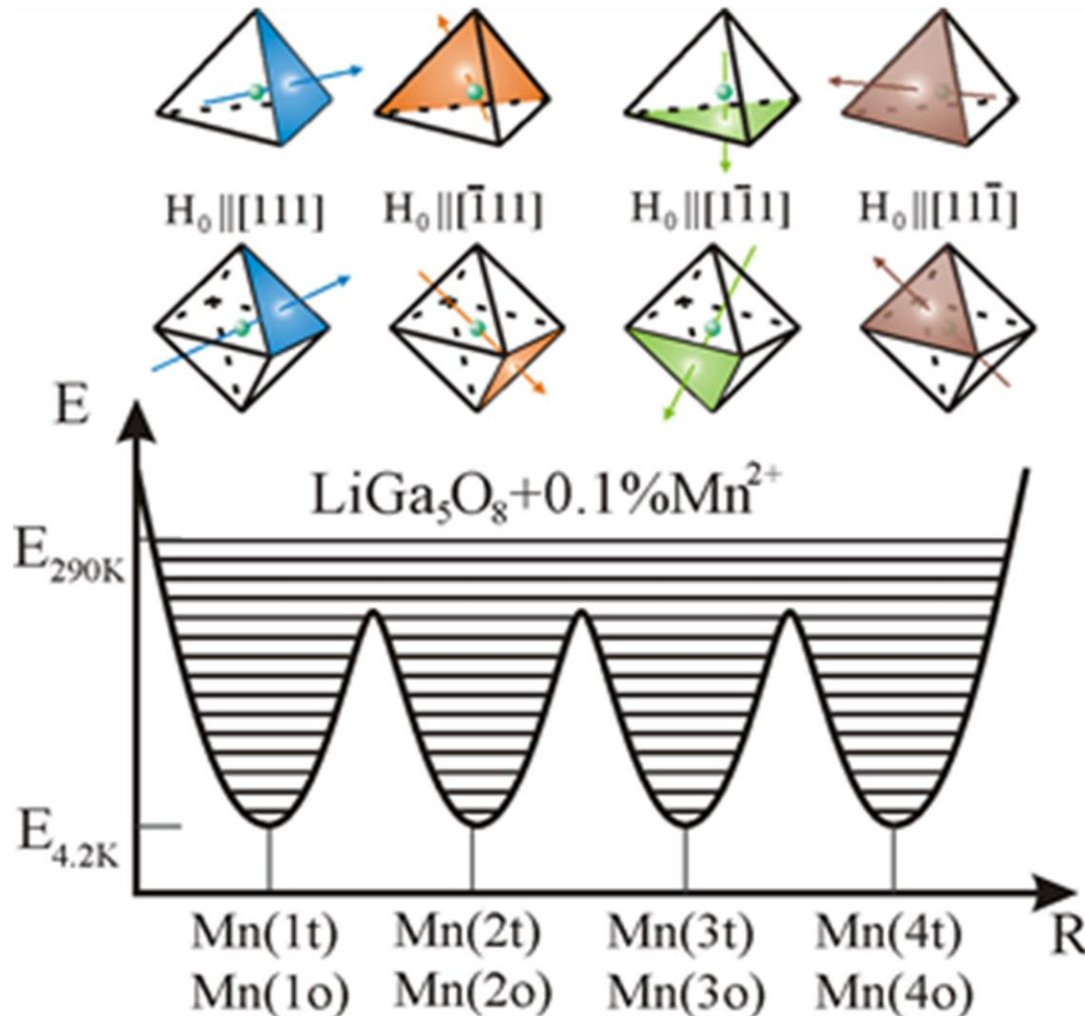
Анализ угловых зависимостей спектров обоих центров показал, что в элементарной ячейке имеются по четыре магнитно-неэквивалентных положения для каждого центра ионов Mn^{2+} . Показаны тетраэдрические – $Mn(1t)$, $Mn(2t)$, $Mn(3t)$, $Mn(4t)$ и октаэдрические - $Mn(1o)$, $Mn(2o)$, $Mn(3o)$, $Mn(4o)$ неэквивалентные положения ионов марганца.

Форма потенциала

12

кристаллического поля –

4 потенциальных минимума, расположенные вдоль магнитных осей иона двухвалентного марганца в монокристалле литий - галлиевой шпинели.



Таким образом, имеется возможность получения как минимум восьми новых типов материалов с определенной позицией ионов марганца, так как в элементарной ячейке монокристалла допированные ионы марганца имеют различные предпочтительные возможности для самораспределения в четырех тетра - узлах, замещая ионы Ga^{3+} , и в четырех окта - узлах, замещая ионы Li^+ . В случае смешанного самораспределения имеется возможность получения гораздо большего числа новых типов материалов с определенной позицией ионов марганца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена структурная и магнитная неэквивалентность магнитных ионов марганца в монокристаллах литий – галлиевой шпинели методом Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР). В методике рассматривается энергетический спектр. Переходы между энергетическими уровнями стимулируются с помощью Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР). Методика работает 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.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-19-00-745.



Спасибо за внимание !