

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

В.А. Шаповалов

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС  
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА  $Cr^{3+}$  В МОНОКРИСТАЛЛАХ  
ЛИТИЙ-ГАЛЛИЕВОЙ ШПИНЕЛИ  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$

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

Статья поступила в редакцию 27 февраля 2018 года

*Изучены структурная и магнитная неэквивалентности ионов хрома  $Cr^{3+}$  в монокристаллах литий-галлиевой шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Показано распределение ионов по подрешеткам и структурно-неэквивалентным положениям в элементарной ячейке кристаллической решетки монокристалла  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ .*

**Ключевые слова:** монокристалл шпинели, комплексы с магнитными ионами, спектроскопия, низкие температуры,  $3d^n$ -ионы

## 1. Введение

До настоящего времени в материаловедении не обращалось достаточного внимания на то, что магнитные оси иона в элементарной ячейке решетки материала ориентируются определенным образом по отношению к кристаллографическим осям комплекса с магнитным ионом. Причем магнитные оси иона могут иметь различную ориентацию по отношению к кристаллографическим осям комплекса. Элементарная ячейка решетки обладает несколькими такими возможностями, зависящими от особенностей структуры материала. Эти возможности появляются при наличии структурно-неэквивалентных положений в элементарной ячейке, в которых может расположиться магнитный ион. Свойства материалов определяются ориентацией магнитных осей ионов относительно кристаллографических осей комплекса, количеством возможных структурно-неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке, а также симметрией кристаллического поля в месте нахождения иона.

В настоящее время ведется активное изучение шпинелей, обусловленное их широкими научными и технологическими применениями [1–3]. В материаловедении, как правило, используются шпинели с определенными примесями, поэтому в обзоре [4] обсуждаются проблемы правильного и достоверного описания структуры химических соединений. Такие примеси располагаются в окта- и тетраэдрических узлах элементарных ячеек кристаллических решеток шпинели, которые с  $3d^n$ -ионом образуют комплексы. В этих комплексах магнитный ион находится в определенном окружении.

По катионному распределению в элементарной ячейке кристаллической решетки шпинели подразделяются на нормальные и обращенные. В работах [3,5–9] исследуется структура кристаллических решеток нормальных шпинелей. Авторы [5] отмечают, что основные свойства шпинели  $ZnCr_2O_4$  определяются локальной структурой и катионным распределением ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cr^{3+}$ .

В статье [7] обсуждаются тетра- и октаэдрические координации в наночастицах нормальной шпинели  $ZnAl_2O_4$ . Катионное упорядочение ионов и искажения решетки нормальной шпинели исследованы в работе [8].

Научный интерес к соединениям со структурой шпинели растет благодаря возможностям синтеза нанокристаллических образцов [9]. Интерпретация свойств нано- и монокристаллических материалов, имеющих одинаковый состав, представлена в [10–14].

Однако в указанных работах не учитываются свойства отдельного комплекса окта- и тетраэдрических узлов с магнитным ионом в используемых композитных материалах (моно- и нанокристаллы, полимеры и др.). Такой комплекс представляет собой часть элементарной ячейки материала. В каждом комплексе металлический ион находится в лигандном окружении, которое имеет определенную кристаллографическую симметрию. Магнитные оси  $3d^n$ -ионов располагаются, как правило, вдоль кристаллографических осей комплекса. В работах [10–14] не учитывается существование структурной неэквивалентности магнитных ионов, входящих в элементарную ячейку кристаллической решетки. Поэтому объективная информация об исследуемых соединениях затруднительна. До настоящего времени существует ряд проблем получения достоверных характеристик – определения местоположения иона, его ближайшего окружения, параметров электрического поля в месте расположения иона и др.

В данной работе проведены экспериментальные исследования по обнаружению и изучению спектров ЭПР ионов  $Cr^{3+}$  в монокристаллах шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  в интервале температур от гелиевых до комнатных. Цель работы – показать природу многоминимумности потенциала кристаллического поля в монокристаллах.

## 2. Материал и методика исследования

Для изучения комплексов окта- и тетраэдрических узлов с ионами  $Cr^{3+}$  в монокристалле шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  применяли один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений с точечными примесями – метод ЭПР [15]. Концентрация хрома составляла 0.1 wt%.

Трехвалентный хром имеет электронную конфигурацию  $3d^3$ . Так как  $L = 3$  и  $S = 3/2$ , основным спектроскопическим состоянием является  ${}^4F_{9/2}$ , имеющее семикратное орбитальное вырождение ( $2L + 1 = 7$ ), каждое из которых четырехкратно вырождено по спину. Кубическое поле октаэдрической симметрии снимает орбитальное вырождение, и уровень  ${}^4F_{9/2}$  расщепляется на низший синглет и два лежащих выше триплета. При воздействии кристал-

лических полей с симметрией ниже кубической и спин-орбитальной связи четырехкратное спиновое вырождение снимается, и образуются два крамеровских дублета, которые во внешнем магнитном поле расщепляются и с увеличением поля в случае аксиальной симметрии линейно расходятся.

Поскольку нижним уровнем энергии является орбитальный синглет, а расстояние до вышележащего триплетного уровня достаточно велико ( $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), то предполагали, что спектр будет наблюдаться при довольно высоких температурах, а анизотропия фактора спектроскопического расщепления будет небольшой.

Спектр ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  изучали на радиоспектрометре с частотой  $\nu = 36 \text{ GHz}$  при температурах 4.2–300 К. Угловую зависимость положения линий спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  снимали в плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  и др.

### 3. Результаты и их обсуждение

В общем случае в эксперименте наблюдали спектр, состоящий из 36 линий. Изучение угловых зависимостей позволило интерпретировать эти линии как тонкую структуру спектра ЭПР от 12 магнитно-неэквивалентных положений ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в элементарной ячейке  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  и описать каждое из них спин-гамильтонианом ромбической симметрии:

$$H = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + D\left(S_z^2 - \frac{5}{4}\right) + E(S_x^2 - S_y^2),$$

где  $\beta$  – магнетон Бора;  $g$  – фактор основного мультиплета  $S = 3/2$ ;  $H$  – магнитное поле, направленное вдоль кристаллографических осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$  – компоненты спинового оператора;  $D$ ,  $E$  – параметры начального расщепления,  $D$  характеризует поле осевой симметрии,  $E$  – ромбическую компоненту поля.

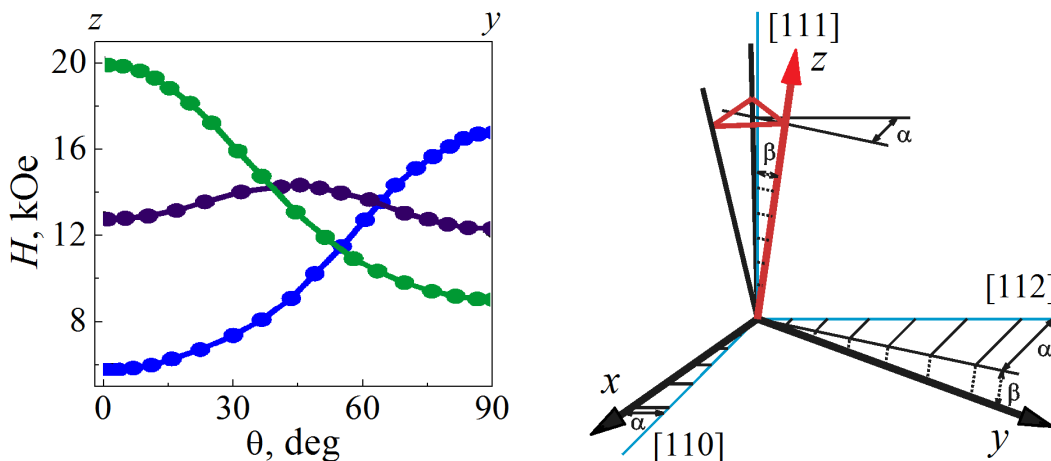
Магнитные оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  были выбраны вблизи направлений соответственно  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ .

На рис. 1 показана угловая зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в плоскости  $\{z-y\}$  для одной позиции при  $T = 290 \text{ K}$ . Как видно из рисунка, тонкая структура спектра ЭПР состоит из трех линий согласно спину  $S = 3/2$ . Две линии (высоко- и низкополевая) являются анизотропными и в случае немоннокристаллических соединений не наблюдаются.

Экспериментальные исследования показали, что оси  $z$  трех положений центра  $\text{Cr}^{3+}$  близки к направлению  $\langle 111 \rangle$  и симметрично отклонены от него на угол  $\beta = 5 \pm 1^\circ$ , отклонены и магнитные оси  $x$  и  $y$  от близлежащих кристаллографических осей  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 112 \rangle$ , что видно из рис. 2, на котором выделены одна из осей  $z$  и соответствующие ей оси  $x$  и  $y$ . Все три магнитные оси развернуты в плоскости  $\{111\}$  на угол  $\alpha = 4 \pm 1^\circ$ . Ось  $y$  отклонена от плоскости  $\{111\}$  на угол  $\beta = 5 \pm 1^\circ$ .

Полученные результаты являются неожиданными, поскольку структура типа «шпинель» рассматривается как кубическая плотная упаковка ионов кис-

лорода ( $r = 1.32 \text{ \AA}$ ) с металлическими ионами, имеющими радиусы  $0.4\text{--}1.0 \text{ \AA}$  и координирующимися в тетра- и октаэдрические положения. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  занимают октаэдрические узлы, в которых они замещают ионы  $\text{Ga}^{3+}$ . В элементарной ячейке шпинели ожидалось 4 магнитно-неэквивалентных положения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  соответственно 4 структурно-неэквивалентным положениям.

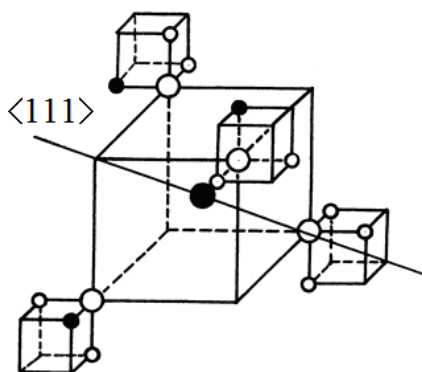


**Рис. 1.** Угловая зависимость спектра ЭПР иона  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$  в плоскости  $\{z-y\}$  для одной позиции при  $T = 290 \text{ K}$ ,  $\nu = 36200 \text{ MHz}$

**Рис. 2.** Расположение магнитных осей  $x, y, z$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  относительно кристаллографических осей типа  $[110], [112], [111]$

Рассмотрим подробнее ближайшее окружение иона  $\text{Cr}^{3+}$  в окта- и тетраэдрических узлах. В случае расположения иона в октаэдрическом узле его ближайшее окружение состоит из кислородного октаэдра, создающего поле кубической симметрии и имеющего 4 оси типа  $[111]$ . Катионное окружение кислорода является неравноценным и состоит из ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$ . Это приводит к наличию 12 магнитно-неэквивалентных позиций ионов.

На рис. 3 приведено ближайшее окружение иона  $\text{Cr}^{3+}$ , находящегося в тетраэдрическом узле шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ . Оно состоит из кислородного тет-



**Рис. 3.** Первое и второе окружения иона  $\text{Cr}^{3+}$ , находящегося в тетраэдрическом узле шпинели  $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ :  $\circ$  – ионы  $\text{O}$ ,  $\odot$  – ионы  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\bullet$  – ионы  $\text{Li}^+$ . Аксиальное искажение расположено вдоль обозначенного направления  $\langle 111 \rangle$  (масштаб кубов второго окружения уменьшен)

раэдра, создающего поле кубической симметрии, в которое вносятся аксиальные искажения за счет неравноценного катионного окружения, состоящего из 9 ионов  $Ga^{3+}$  и 3 ионов  $Li^+$ . Аксиальные искажения направлены вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ , вокруг которой расположены только 3 иона  $Ga^{3+}$ , в остальных направлениях типа  $[111]$  расположено по 2 иона  $Ga^{3+}$  и 1 иону  $Li^+$ .

Полученные результаты экспериментов обработаны с помощью спин-гамильтониана ромбической симметрии и представлены в таблице.

Таблица

Константы спин-гамильтониана ромбической симметрии

Константы	T, K		
	4.2	77	290
$g_z$	$1.9831 \pm 0.0005$	$1.9795 \pm 0.0005$	$1.9796 \pm 0.0005$
$g_x \approx g_y$	$1.9814 \pm 0.0005$	$1.9809 \pm 0.0005$	$1.9803 \pm 0.0005$
$D$ , GHz	$9.751 \pm 0.005$	$9.757 \pm 0.005$	$9.881 \pm 0.005$
$E$ , GHz	$0.447 \pm 0.005$	$0.455 \pm 0.005$	$0.515 \pm 0.005$
$E/D$	0.0458	0.0466	0.0521

Знак константы  $D$  был определен из сравнения интенсивностей первой и третьей линий тонкой структуры для  $H_0 \parallel z$  при комнатной ( $T = 290$  К) и гелиевой ( $T = 4.2$  К) температурах. При  $T = 290$  К интенсивности линий одинаковы. При  $T = 4.2$  К интенсивность третьей линии вдвое больше интенсивности первой линии, что свидетельствует о положительном знаке константы  $D$ .

### 3. Заключение

Обнаружено, что при введении примеси хрома в матрицу  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$  ионы  $Cr^{3+}$  занимают октаэдрические узлы. Это легко наблюдается при комнатной температуре. Установлено, что в октаэдрических узлах ионы  $Cr^{3+}$  замещают ионы  $Ga^{3+}$  по следующим причинам:

- 1) ионные радиусы  $Cr^{3+}$  (0.615 Å) и  $Ga^{3+}$  (0.620 Å) близки по величине;
- 2) при указанном замещении не требуется зарядовая компенсация;
- 3) симметрия электрического кристаллического поля, в котором находятся ионы  $Li^+$ , является аксиальной, а для  $Ga^{3+}$  – ромбической.

По вышеизложенным соображениям можно считать, что при замещении ионов  $Ga^{3+}$  ионами  $Cr^{3+}$  не должно происходить заметного искажения решетки и параметры кристаллического поля, в котором находится ион  $Cr^{3+}$ , довольно близки к параметрам истинного кристаллического поля в октаэдрическом узле  $Ga^{3+}$  в монокристаллах упорядоченной шпинели  $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ .

1. *L. Maigny, M. Dupont*, Spinels: Occurrences, Physical Properties and Applications, Nova Science Publishers, Inc, New York (2013).
2. *I. Ganesh*, Int. Mater. Rev. **58**, 63 (2013).
3. *Y. Zou, S. Gréaux, T. Irifune, B. Li, Y. Higo*, J. Phys. Chem. **C117**, 24518 (2013).
4. *M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi*, Chem. Rev. **114**, 1343 (2014).
5. *Shuangming Chen, Yanfei Wu, Peixin Cui, Wangsheng Chu, Xing Chen, Ziyu Wu*, J. Phys. Chem. **C117**, 25019 (2013).
6. *A. Le Nestour, M. Gaudon, G. Villeneuve, M. Daturi, R. Andriessen, A. Demourgues*, Inorg. Chem. **46**, 4067 (2007).
7. *D. Xiulan, Y. Duorong, Yu. Fapeng*, Inorg. Chem. **50**, 5460 (2011).
8. *E.-S. Lee, K.-W. Nam, E. Hu, A. Manthiram*, Chem. Mater. **24**, 3610 (2012).
9. *K.E. Sickafus, J.M. Wills*, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 3279 (1999).
10. *A.M. Malyarevich, K.V. Yumashev*, J. Appl. Spectr. **76**, 1 (2009).
11. *A.B.P. Lever*, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam (1984).
12. *C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed*, Chem. Rev. **105**, 1025 (2005).
13. *D.V. Talapin, J.S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko*, Chem. Rev. **110**, 389 (2010).
14. *F. Träger*, Appl. Phys. **B73**, 291 (2001).
15. *A. Abragam, B. Bleaney*, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon press, Oxford, UK (1970).

*V.A. Shapovalov*

## ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE OF THE TRIVALENT Cr<sup>3+</sup> ION IN SINGLE CRYSTALS OF LITHIUM-GALLIUM SPINEL Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub>

Structural and magnetic inequivalency of the Cr<sup>3+</sup> ions in single crystals of lithium-gallium spinel Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> are studied by electron paramagnetic resonance (EPR). Ion distribution over the sublattices and structurally inequivalent sites of a unit cell of single-crystal Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> is demonstrated.

**Keywords:** single-crystal spinel, complexes with magnetic ions, spectroscopy, low temperatures, 3d<sup>n</sup>-ions

**Fig. 1.** Angular dependence of the EPR spectrum of the Cr<sup>3+</sup> ion in Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> at {z-y} plane for one position at T = 290 K, ν = 36200 MGz

**Fig. 2.** Location of magnetic axes x, y, z of the Cr<sup>3+</sup> ion with respect to crystallographic axes of [110], [112], [111] type

**Fig. 3.** The first and second neighborhood of the Cr<sup>3+</sup> located at a tetrahedral site of the Li<sub>0.5</sub>Ga<sub>2.5</sub>O<sub>4</sub> spinel: ○ – ions of O, ◦ – ions of Ga<sup>3+</sup>, ● – ions of Li<sup>+</sup>. Axial distortion is positioned along the marked direction <111> (the scale of the cubes of the second neighborhood is reduced)