

УДК 546.185:544.526.5

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР (Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ<sup>§</sup>© 2021 г. М. Н. Смирнова<sup>1,\*</sup>, М. А. Копьева<sup>1</sup>, Г. Е. Никифорова<sup>1</sup>, Г. Д. Нипан<sup>1</sup>, А. Д. Япрынцева<sup>1</sup>,  
К. В. Петрова<sup>1</sup>, Н. А. Короткова<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 14.09.2021 г.

Поступило 17.07.2021 г.

После доработки 08.09.2021 г.

Принято к публикации 14.09.2021 г.

Впервые экспериментально определены границы твердого раствора Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) со структурой шпинели, синтезированного методом сжигания геля, охлажденного при 1000°C и охлажденного в инерционно-термическом режиме. Образцы состава Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1, шаг x = 0.1) со структурой обращенной шпинели исследованы методом рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Обнаружено, что область твердого раствора (Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> может отклоняться от линии, связывающей стехиометрические составы MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Анализ спектров диффузного отражения шпинелей Mg<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> показал наличие интенсивной полосы поглощения, соответствующей Ni<sup>2+</sup>, в ближнем ИК-диапазоне, что представляет большой интерес для использования этого свойства в лазерной и оптоэлектронной технологиях с минимальным негативным влиянием на окружающую среду.

*Ключевые слова:* твердый раствор, материалы для оптических устройств

DOI: 10.31857/S2686953521050186

Обращенная шпинель Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — перспективный материал для широкозонных оптических усилителей и настраиваемых лазерных устройств в ближней ИК-области, наиболее безопасной для человеческого глаза [1]. Исходная шпинель MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, содержащая ионы с заполненными электронными оболочками, не взаимодействует с излучением в видимой области спектра, но катион Ni<sup>2+</sup> с 3d<sup>8</sup>-конфигурацией, подвергаясь электростатическому воздействию ионов инертной матрицы, приобретает в октаэдрических позициях шпинели новые энергетические уровни для d<sup>8</sup>-конфигурации, и, благодаря переходам между ними, возникает примесная люминесценция [2]. Оптические свойства шпинели Mg<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> зависят от степени обращенности, при которой Ni<sup>2+</sup> перемещается из тетраэдрических структурных позиций в октаэдрические. В том случае если обращенность для NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> находится на

уровне 92% Ni<sup>2+</sup>, то для Mg<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> происходит увеличение обращенности до 99% Ni<sup>2+</sup> [3].

В свою очередь, воспроизводимость оптических характеристик шпинелей M<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> связана, прежде всего, с сохранением заданного химического состава, поэтому методы синтеза, температура отжига и скорость охлаждения получаемых образцов приобретают важное значение. При твердофазном синтезе поликристаллического порошка Mg<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1300°C), для последующего выращивания монокристаллов методом зонной плавки (1200°C), неконтролируемая потеря галлия компенсировалась избытком 5 мол. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходной смеси с MgCO<sub>3</sub> и NiO [1]. Увеличение температуры до 1400°C, стехиометрическое соотношение прекурсоров MgCO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni(OH)<sub>2</sub>, а также охлаждение в печи образцов Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> после твердофазного синтеза, не позволяли заместить более 0.1% Mg без образования примеси Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2]. Снижение температуры твердофазного синтеза до 1000°C (MgO, NiO и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и закаливание образцов в жидком азоте приводили к образованию непрерывного твердого раствора Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) [3].

Граничные шпинели MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обладают собственной катионной нестехиометрией, и ретроградная растворимость Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в (Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> выше 1500°C составляет более 10 мол. % [4]. Однако при температурах ниже 1000°C изотермиче-

<sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые РАН”.

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, Россия

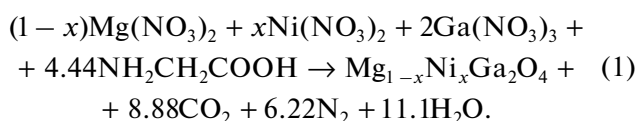
\*E-mail: smirnova\_macha1989@mail.ru

ские ноды, связывающие стехиометрические составы MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, могут выходить за пределы области гомогенности твердого раствора Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В результате закаленная при высоких температурах шпинель (Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при незначительном нагреве теряет однофазность и утрачивает оптическую активность.

В настоящей работе определена область гомогенности твердого раствора Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели, синтезированного методом сжигания геля, отожженного при 1000°C и охлажденного в печи в инерционно-термическом режиме. Для однофазных составов шпинели Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> исследованы оптические свойства в ИК- и УФ-видимом диапазонах.

Образцы состава Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1, шаг x = 0.1) синтезировали методом сжигания геля, который ранее был апробирован авторами данной работы [5, 6], а также использовался в работах [7, 8] для получения сложных оксидов металлов. В качестве исходных реагентов использовали металлический Mg, металлический Ga, оксид никеля Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и восстановитель — глицин NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH. Металлы и оксид никеля, взятые в стехиометрических количествах (уравнение 1), растворяли в разбавленной азотной кислоте HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O = 1 : 1 (об.), полученный раствор концентрировали, переносили в керамическую чашку и добавляли 20%-й водный раствор глицина. При дальнейшем упаривании этой реакционной смеси образовывался гель, постепенно, без возгорания, превращающийся в серо-черный крупнозернистый порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при 1000°C в течение трех часов и охлаждали в печи в инерционно-термическом режиме.

Уравнение реакции, описывающее проведенные синтезы, можно представить следующим образом:



Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK<sub>α</sub>) (Германия) в интервале углов 2θ = 10°–70° с шагом сканирования 0.0133°. Обработка результатов проводилась с помощью программного пакета DIFFRAC. EVA.

Химический анализ кристаллических порошков проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США). Образцы в твердом состоянии подвергались пробоподготовке с целью перевода в раствор для последующего анализа методом ИСП-АЭС. К навеске кристал-

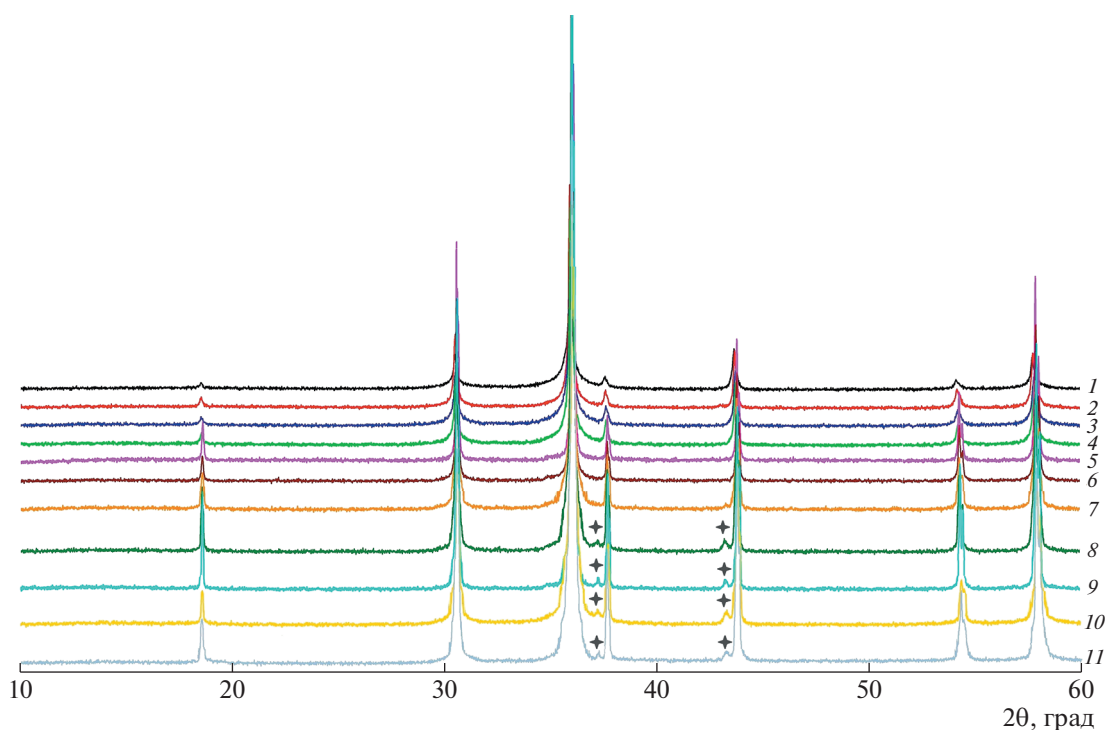
лического порошка Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> массой 0.1 г приливали 25 мл смеси кислот HNO<sub>3</sub> и HCl (1 : 3). Использованы соляная кислота марки “ос. ч.” по ГОСТ 14261, азотная кислота марки “ос. ч.” по ГОСТ 11125, деионированная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм см<sup>-1</sup>. Полученную смесь выдерживали при 250°C в течение 8 ч. После охлаждения полученный раствор доводили до объема 100 мл деионированной водой. Раствор анализировали методом ИСП-АЭС. Для проведения количественного анализа для получения градуировочных зависимостей использовали одноэлементные стандартные растворы производства Inorganic Ventures (США). Рабочие градуировочные растворы готовили из стандартных растворов последовательным разбавлением деионированной водой. Измерения проводили в режиме радиального обзора плазмы при следующих настройках спектрометра: мощность 1150 Вт, распылительный поток 0.60 л мин<sup>-1</sup>, вспомогательный поток 0.35 л мин<sup>-1</sup>, охлаждающий поток 10 л мин<sup>-1</sup>, скорость перистальтического насоса 60 об. мин<sup>-1</sup>.

Элементный CHN-анализ проводили с помощью анализатора серии EA 3000 EuroVector (Италия).

ИК-спектры регистрировали с использованием спектрометра Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR (США) в области 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>.

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200–1000 нм регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000) (США). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics, США) из политетрафторэтилена.

Дифрактограммы образцов Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1, шаг x = 0.1) представлены на рис. 1. В интервале составов MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 1, спектры 1–6) сохраняется однофазность твердого раствора со структурой обращенной шпинели, имеющей тетрагональное искажение [9]. При увеличении содержания никеля в интервале Mg<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> зарегистрированы пики при 2θ = 37.3°, 43.5°, соответствующие примеси твердого раствора со структурой галита *Fm3m* (рис. 1, спектры 7–11). В табл. 1 представлены параметры решетки шпинели в рамках кубической структуры *Fd3m* и примесного галита *Fm3m*. Полученные параметры согласуются с результатами работы [3], где образцы, синтезированные при 1000°C, закаливались в жидком азоте. Однако изменение параметра *a* для образцов Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> показывает, что при медленном охлаждении сохраняется элементарная ячейка шпинели большего объема (табл. 1). Параметр решетки галита



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ :  $x = 0$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 0.8 (9), 0.9 (10) и 1 (11).

$a = 4.189 \text{ \AA}$ , появляющегося в образце состава  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ga}_2\text{O}_4$ , близок к величине  $a$  при эквимольном соотношении Mg и Ni в  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  [10].

Спектры отдельных образцов в информативной ИК-области пропускания  $400\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  приведены на рис. 2. Для гомогенных образцов

$\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) со структурой шпинели на спектре присутствует один интенсивный пик около  $600 \text{ см}^{-1}$ , отвечающий октаэдрической колебательной моде [11, 12].

На рис. 3 приведена модель фазовой диаграммы квазитройной системы  $\text{MgO}\text{--}\text{NiO}\text{--}\text{Ga}_2\text{O}_3$  с

**Таблица 1.** Параметры решеток шпинели и примесного галита для образцов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ . Сравнение с данными работы [3]

1	2	3	4
Исходный состав	$a, \text{ \AA}$ ( $Fd\bar{3}m$ ) $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$	$a, \text{ \AA}$ ( $Fm\bar{3}m$ ) (MgNi)O	$a, \text{ \AA}$ ( $Fd\bar{3}m$ ) $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ [3]
$\text{MgGa}_2\text{O}_4$	8.292	—	8.286
$\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.286	—	
$\text{Mg}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.281	—	8.280
$\text{Mg}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.280	—	
$\text{Mg}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.281	—	8.277
$\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.273	—	
$\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.275	—	8.273
$\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.273	4.189	
$\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.268	4.184	8.267
$\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{Ga}_2\text{O}_4$	8.267	4.183	
$\text{NiGa}_2\text{O}_4$	8.264	4.182	8.261

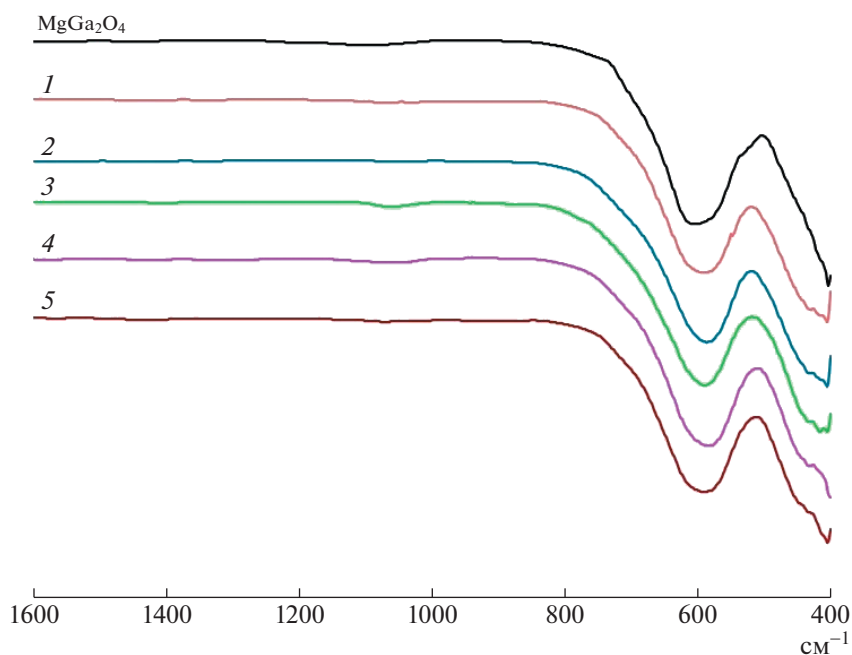


Рис. 2. ИК-спектры образцов Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: x = 0 (MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и 0.5 (5).

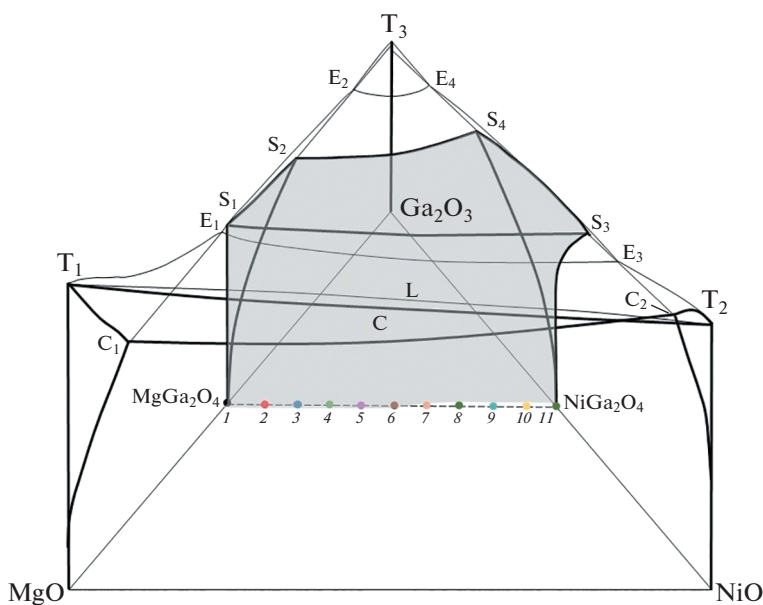


Рис. 3. Модель фазовой диаграммы квазитройной системы MgO–NiO–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с участием галита С, шпинели S, β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и расплава L (T – температуры плавления MgO, NiO и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, E – эвтектические расплавы). Цифры 1–11 на диаграмме соответствуют составам образцов, приведенным на рис. 1.

участием галита С, шпинели S, β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и расплава L, построенная на основе термодинамических аппроксимаций [4]. Фазовый объем галита представлен полиэдром MgO–NiO–T<sub>2</sub>–C–T<sub>1</sub>–C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>. Поверхность T<sub>1</sub>–C–T<sub>2</sub>–C<sub>2</sub>–C<sub>1</sub> обращена к поверхности расплава T<sub>1</sub>–L–T<sub>2</sub>–E<sub>3</sub>–E<sub>1</sub>, на которой происходит первичная кристаллизация галита. Двухфазному равновесию галит–шпинель соот-

ветствуют поверхности MgO–NiO–C<sub>2</sub>–C<sub>1</sub> и MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–S<sub>3</sub>–S<sub>1</sub>. Полиэдр шпинели MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–S<sub>3</sub>–S<sub>4</sub>–S<sub>2</sub>–S<sub>1</sub> на рис. 3 окрашен в серый цвет. Первичной кристаллизации шпинели отвечает поверхность E<sub>1</sub>–E<sub>2</sub>–E<sub>4</sub>–E<sub>3</sub>. Кристаллизация β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит на поверхности T<sub>3</sub>–E<sub>2</sub>–E<sub>4</sub>. Как видно из рисунка, линия со стехиометрическими составами, окрашенными в

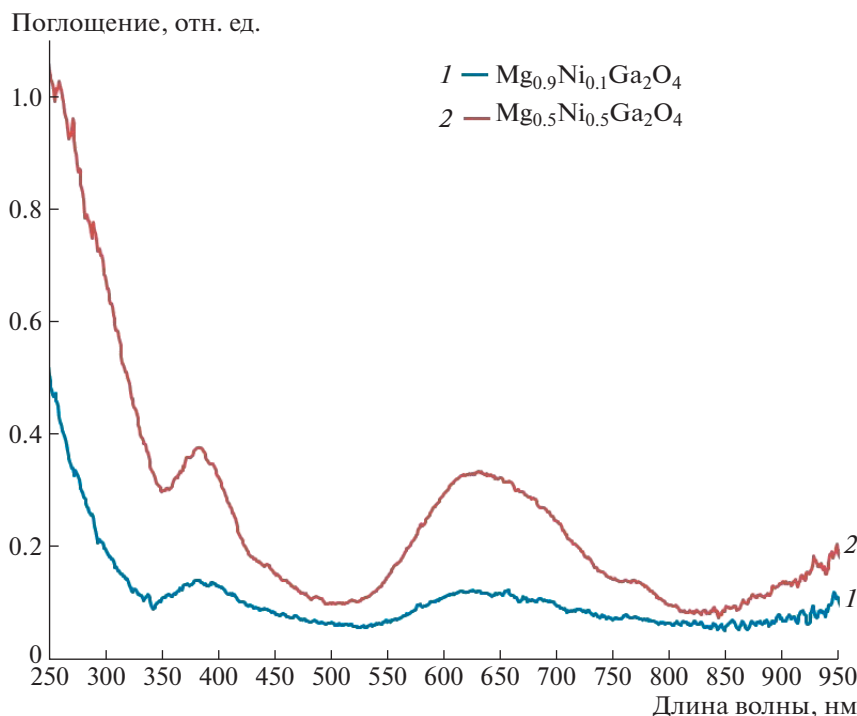


Рис. 4. Спектры поглощения образцов  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$  (1) и  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$  (2) в УФ-видимом диапазоне.

соответствии с дифрактограммами (рис. 1), при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$  выходит за пределы объема гомогенности твердого раствора со структурой шпинели S.

Результаты исследования оптических свойств образцов  $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$  в УФ-видимом диапазоне излучений представлены в виде спектров поглощения (рис. 4), полученных из спектров диффузного отражения с помощью преобразования Кубелки–Мунка [13]. На спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрических позициях, и отсутствуют полосы поглощения, соответствующие  $\text{Ni}^{2+}$  в тетраэдрических позициях. Две узких полосы (с максимумами при 380 и 630 нм) в видимой части спектра и плечо широкой полосы (с краем при 950 нм) в ближней ИК-области соответствуют  $d-d$  спин-разрешенным переходам  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ ,  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$  и  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$  для  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрических позициях соответственно. Слабые полосы поглощения с максимумами при 440 и 770 нм соответствуют спин-запрещенным переходам  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}({}^1\text{D})$  и  ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g({}^1\text{D})$  соответственно. Представленные спектры идентичны спектрам, полученным ранее для монокристаллов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.143$  и  $1.43\%$ ), выращенных методом зонной плавки [1].

Химический состав образцов контролировали методом ИСП-АЭС: соотношение Mg : Ni : Ga (мас. %) в  $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$  составило 7 : 16 : 77, в  $\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Ga}_2\text{O}_4$  – 6 : 20 : 74. Элементный CHN-анализ этих образцов показал, что содержание C, H и N в них ниже 0.1%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии определены границы твердого раствора  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) со структурой обращенной шпинели, синтезированного методом сжигания геля, отожженного при  $1000^\circ\text{C}$  и охлажденного в инерционно-термическом режиме. При исследовании оптических свойств  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$  в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазонах излучений, обнаружены интенсивные полосы поглощения, связанные с переходом  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрические позиции шпинели. Полученные данные могут быть востребованы при проведении фундаментальных и прикладных работ в области создания новых материалов, перспективных для широкозонных оптических усилителей и лазерных устройств, безопасных для человека.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suzuki T., Hughes M., Ohishi Y. // *J. Lumin.* 2010. V. 130. № 1. P. 121–126.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.029>
2. Costa G.K.B., Sosman L.P., Lopez A., Cella N., Barthel R.B. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 534. № 5. P. 110–114.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.039>
3. Otero Areán C., Trobajo-Fernandez M.C. // *Phys. Status Solid A.* 1985. V. 92. № 2. P. 443–447.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210920213>
4. Zinkevich M., Geupel S., Aldinger F. // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 293. P. 154–166.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.069>
5. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П., Никифорова Г.Е., Кецко В.А. // *Журнал неорганической химии.* 2018. Т. 68. № 4. С. 411–415.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040037>
6. Смирнова М.Н., Нунан Г.Д., Никифорова Г.Е. // *ДАН.* 2018. Т. 478. С. 172–174.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565218020111>
7. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 14493–14586.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
8. Carlos E., Martins R., Fortunato E., Branquinho R. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. P. 9099–9125.  
<https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
9. Pilaian G., Kocovski V., Valdez J.A., Kreller C.R., Uberuaga B.P. // *Commun. Mater.* 2020. V. 1. № 1. P. 84.  
<https://doi.org/10.1038/s43246-020-00082-2>
10. Mukhopadhyay S., Jakob K.T. // *J. Phase Equilib.* 1995. V. 16. № 3. P. 243–253.  
<https://doi.org/10.1007/BF02667309>
11. Duan X.L., Yuan D.R., Cheng X.F., Wang L.H., Yu F.P. // *J. All. Compds.* 2007. V. 439. № 1–2. P. 355–357.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.235>
12. Wu S., Xue J., Wang R., Li J. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 585. P. 542–548.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.176>
13. Makula P., Pacia M., Macyk W. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. № 23. P. 6814–6817.  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>

(Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SOLID SOLUTION WITH SPINEL STRUCTURE

M. N. Smirnova<sup>a,\*</sup>, M. A. Kop'eva<sup>a</sup>, G. E. Nikiforova<sup>a</sup>, G. D. Nipan<sup>a</sup>, A. D. Yaprntsev<sup>a</sup>,  
K. V. Petrova<sup>a</sup>, and N. A. Korotkova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russian Federation

\*E-mail: smirnova\_macha1989@mail.ru

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 10.09.2021

For the first time, the boundaries of a Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) solid solution with a spinel structure, synthesized by burning a gel, annealed at 1000°C and cooled in an inertial-thermal mode, have been experimentally determined. Inverted spinels of the Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1, step x = 0.1) composition were studied by X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. It was found that the region of the (Mg, Ni) Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> solid solution can deviate from the line connecting the stoichiometric compositions of MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Diffuse reflectance spectroscopy of Mg<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels has shown the presence of an intense Ni<sup>2+</sup> absorbance band in the near IR-range. This is of great interest for the development of laser and optoelectronic technologies with minimal negative impact on the environment.

**Keywords:** solid solutions, optical materials