

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
Физико-технологический институт
Кафедра физических методов и приборов контроля качества

На правах рукописи

Киряков Арсений Николаевич

**ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПРОЗРАЧНОЙ НАНОКЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
Кандидат технических наук, доцент,
Зацепин Анатолий Федорович

Екатеринбург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ПРОЗРАЧНАЯ ОКСИДНАЯ КЕРАМИКА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	14
1.1 Оптические среды на основе керамики	14
1.1.1 Синтез оксидных керамик	15
1.1.2 Керамики простых оксидов	16
1.1.3 Многокомпонентные керамики	17
1.1.4 Микро- и нанокерамики алюмомагниево-шпинели	18
1.2. Атомная и энергетическая структура алюмомагниево-шпинели	21
1.2.1 Электронная структура $MgAl_2O_4$	22
1.2.2 Фононный спектр	24
1.3 Дефектные состояния	24
1.3.1 Собственные дефекты $MgAl_2O_4$	26
1.3.2 Примесные дефекты $MgAl_2O_4$	28
1.3.3 Анти-сайт дефекты	32
1.4 Воздействие высокоэнергетических излучений на структуру и свойства керамики $MgAl_2O_4$	33
1.4.1 Быстрые нейтроны	34
1.4.2 Ионное облучение	35
1.4.3 Ускоренные электроны	36
1.5 Оптические свойства керамики $MgAl_2O_4$	36
1.5.1 Оптическое поглощение	36
1.5.2 Люминесценция	38
1.6 Постановка цели и задач работы	43
ГЛАВА 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ	45
2.1 Объекты исследования и методы их получения	45
2.1.1 Синтез нанокерамик	45
2.1.2 Эталонные образцы	46
2.2 Экспериментальные методики аттестации и исследования образцов	47
2.2.1 Рентгеновский и рентгеноструктурный анализ	47
2.2.2 Рамановская спектроскопия	48
2.2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	48
2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия	48

2.2.5 Оптическая абсорбционная спектроскопия и расчет концентрации оптически-активных центров	48
2.2.6 ЭПР спектроскопия	49
2.2.7 Расчет силы осциллятора оптически-активных центров.....	50
2.2.8 Фотолюминесцентная спектроскопия	51
2.2.9 Дополнительные методики и статистическая обработка экспериментальных данных	52
2.3 Выводы.....	54
ГЛАВА 3. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЗРАЧНОЙ НАНОКЕРАМИКИ $MgAl_2O_4$, СИНТЕЗИРОВАННОЙ В ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	56
3.1 Кристаллографические параметры и микронапряжения	56
3.2 Микроструктура по данным электронной микроскопии	58
3.3 Рамановская спектроскопия	59
3.4 Влияние нестехиометрии и примесных ионов марганца	61
3.5 Выводы.....	68
ГЛАВА 4. ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ $MgAl_2O_4$	70
4.1 Дефекты в структурах с различной размерностью (моно-, микро- и наносостояние).70	
4.1.1 Парамагнитные центры, индуцированные термобарическим синтезом.....	71
4.1.2 Парамагнитные центры, сформированные в результате электронного облучения	72
4.2 Стехиометрические и концентрационные эффекты в ЭПР	75
4.2.1 Роль нарушения стехиометрии	75
4.2.2 Влияние малых концентраций марганца	77
4.3 Парамагнитные Mn^{2+} анти-сайт дефекты	80
4.3.1 Сверхтонкое расщепление ЭПР спектров ионов Mn^{2+}	80
4.3.2 Релаксационные свойства парамагнитных Mn анти-сайт дефектов	81
4.3.3 Механизм зарядовой компенсации и модели $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}/([Al^{3+}]_{Mg^{2+}})$ и $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}/(F^+)$ анти-сайт дефектов.....	84
4.4 Выводы.....	86
ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКЕРАМИКИ $MgAl_2O_4$	88
5.1 Абсорбционная спектроскопия.....	89
5.1.1 Эффекты рассеяния в спектрах поглощения	89
5.1.2 Абсорбционные анти-сайт центры в легированных $MgAl_2O_4:Mn$ керамиках	90
5.1.3 Особенности оптического поглощения нестехиометрических керамик	92

5.2 Радиационные эффекты под действием электронного пучка.....	94
5.2.1 Формирование вакансионных дефектов	94
5.2.2 Спектроскопические параметры F^+ центров	96
5.3 Фотолюминесценция дефектных центров	98
5.3.1 Анти-сайт марганцевые центры.....	98
5.3.2 Микропримесные Cr^{3+} центры	104
5.4 Люминесценция при высокоэнергетическом синхротронном и ВУФ возбуждении	107
5.3.1 Спектры рентгенолюминесценции	107
5.3.2 Кинетика рентгенолюминесценции.....	109
5.3.3 Экситонная люминесценция	111
5.5 Выводы.....	112
ГЛАВА 6. ПЛАЗМОННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ В ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ	
$MgAl_2O_4$	114
6.1 Аттестация имплантированных керамик.....	114
6.1.1 РФА анализ	114
6.1.2 Расчет профиля распределения Cu^{2+} ионов в матрице шпинели.....	116
6.1.3 Рамановская спектроскопия и эффект усиления Рамановских мод	117
6.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	119
6.2.1 Кислородный $O 1s$ уровень	119
6.2.2 Медные $Cu 2p$ состояния	120
6.2.3 Валентная полоса	122
6.3 Парамагнитные свойства имплантированных керамик	122
6.4 Рост и эволюция наночастиц металла (Cu) в твердой фазе и концепция «перемежаемости» (intermittency)	124
6.5 Спектроскопия оптического поглощения. Плазмонные наноструктуры меди.	126
6.6 Выводы.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Прозрачные среды на основе широкозонных оксидных диэлектриков широко применяются в устройствах оптоэлектроники и фотоники в качестве оптических элементов, источников света, резонаторов оптических квантовых генераторов. Одними из ключевых требований к таким материалам является высокая прозрачность в широком диапазоне энергий, механическая, химическая и радиационная стойкость.

Особенности синтеза, радиационные воздействия, а также финальная механообработка матрицы широкозонных диэлектриков приводят к формированию микро- и макроскопических дефектов, что в свою очередь находит отражение в локальных искажениях кристаллической решетки. В результате, электронно-оптические свойства матрицы претерпевают изменения.

Наиболее распространёнными оптическими материалами, удовлетворяющими условиям жёстких эксплуатационных характеристик, являются монокристаллы широкозонных оксидов. Однако существует ряд негативных факторов, ограничивающих их эксплуатацию как оптических матриц. Прежде всего высокая стоимость роста монокристаллов, а кроме того низкая прочность в определенных кристаллографических направлениях. Существует также проблема роста сложных оксидных монокристаллов, связанная с инконгруэнтным плавлением. В связи с этим, актуальной задачей является разработка новых методов получения оптических материалов на основе широкозонных оксидных диэлектриков.

Появление современных методов прессования позволяет синтезировать прозрачные керамики из широкого спектра оксидных соединений, в том числе и из сложных оксидов. Керамики типа Y_2O_3 , ZrO_2 , YAG (алюмоиттриевый гранат) обладают повышенными прочностными характеристиками, а также широким окном оптического пропускания. Особое внимание привлекают керамики алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) благодаря её высокой радиационной стойкости, оптическому пропусканию в диапазоне 0,2-5,5 мкм, отсутствию двулучепреломления, высокой механической прочности. Указанные особенности позволяют использовать материалы, изготовленные из керамик алюмомагниевого шпинели, в качестве защитных куполов самонаводящихся ракет, окон реакторов, матриц для твердотельных лазеров, экранов люминесцентной диагностики плазмы [1; 2]. Синтез таких микрокерамик возможен при добавлении в качестве связующего вещества LiF и нагреве до температур порядка 1600 °C, что позволяет избавиться от излишней пористости и обеспечить рост зерен до размеров, при которых эффекты рассеяния на границах зерен будут малы.

В отличие от большинства классических функциональных широкозонных оксидов (Al_2O_3 , MgO , SiO_2) в которых имеется один сорт катионов, матрица алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) формируется двумя сортами катионов, с характерным октаэдрическим (для Al^{3+}) и

тетраэдрическим (для Mg^{2+}) окружением ионами кислорода. В идеальном кристалле шпинели все катионы алюминия и магния распределены по соответствующим позициям. Однако в синтезированной шпинели формируются анти-сайт дефекты, характеризующиеся ионом алюминия в положении магния ($Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$) и наоборот. Катионное перемешивание ($i = Mg(\text{моль})/Al(\text{моль})$) может являться следствием различных видов высокоэнергетического воздействия на шпинель, таких как ионная или нейтронная бомбардировка, термическая и термобарическая обработка, и оказывать сильное влияние на структурные и энергетические особенности матрицы. В результате указанных видов воздействий параметр i может достигать 30% и даже выше [3].

Нанокерамики являются одним из перспективных направлений разработки новых фотонных функциональных материалов. Нанокерамики изготавливаются в условиях колоссальных давлений при относительно небольших температурах. Как следствие, высокая степень уплотнения и отсутствие роста зерен приводят к малому Релеевскому рассеянию на границах зерен и порах, в результате чего достигается прозрачность в широком спектральном диапазоне. Кроме того, в нанокерамиках развитая сеть межзеренных границ кристаллитов ведет к росту внутренней энергии, что обуславливает изменение фундаментальных характеристик как матрицы шпинели, так и примесных дефектов. Вместе с тем, в результате дефектности на границах зерен имеет место дополнительный вклад во внутреннюю энергию нанокристаллитов от анти-сайт дефектов [4]. Однако, влияние собственных и примесных дефектов на электронно-оптические свойства нанокерамик шпинели изучено слабо.

Высокая концентрация дефектов катионного перемешивания ведет к модификации электронно-оптических свойств матрицы, и, как следствие, к новым эффектам в абсорбционно-релаксационных механизмах. В связи с этим, понимание механизмов взаимодействия дефектов катионного перемешивания с собственными и примесными оптически-активными центрами позволит найти каналы управления оптическими свойствами прозрачных керамик. Кроме того, актуальность изучения электронно-оптических свойств прозрачных керамик шпинели, модифицированных в результате высокоэнергетических воздействий ионами и электронами определяют современные потребности в фотонных материалах, работающих в условиях сильных радиоактивных полей.

Формирование фундаментальных представлений об особенностях электронно-оптических свойств шпинели в наносостоянии позволит прогнозировать и создавать интегральные компоненты сложных оптоэлектронных устройств малых размеров на её основе.

Степень разработанности. Исследование оптических нанокерамик алюмомагниевого шпинели в настоящее время представлено несколькими работами [5–10]. Авторы [6; 10] указывают на наличие корреляций между структурными и оптическими характеристиками

матрицы. Однако, открытым остается вопрос о влиянии режимов синтеза, а также концентрации примесных ионов на структурные и оптические свойства нанокерамик.

В работах по изучению электронно-оптических свойств алюмомагниевого шпинели показано, что оптически-активные центры формируются на точечных дефектах под влиянием корпускулярного воздействия, в качестве которого может выступать пучок электронов или ионов [11; 12]. Подобные центры формируются также в результате особенностей синтеза монокристаллов [13]. Электронная структура точечных дефектов зависит от таких факторов как сила кристаллического поля, тип точечного дефекта, его локализация, взаимодействие с соседними ионами или дефектами и т.д. [14–17]. Из исследований [17] известно, например, что оптически-активный F^+ центр в монокристаллической матрице шпинели локализован на ядрах ^{27}Al . Тем не менее отсутствует детальная информация оптических характеристик собственных и примесных центров в низкоразмерной модификации шпинели. Кроме того, неясна роль наносостояния в ЭПР спектроскопии как собственных, так и примесных парамагнитных центров.

В алюмомагниевого шпинели, в результате высокоэнергетических воздействий формируются так называемые дефекты катионного перемешивания, суть которых заключается в замещении октаэдрически ориентированного Al^{3+} ионом Mg^{2+} , и наоборот тетраэдрически ориентированного Mg^{2+} ионом Al^{3+} . Катионное перемешивание может быть инициировано при нагреве монокристалла шпинели свыше $700\text{ }^\circ\text{C}$, с появлением в спектрах комбинационного рассеяния света характерных колебательных мод 380 и 740 см^{-1} [18]. В керамических образцах в результате термобарических особенностей синтеза дефекты анионной и катионных подрешеток могут наблюдаться и без высокоэнергетического воздействия. Для изучения таких дефектов используются крайне чувствительные методы фотolumинесценции, электронного парамагнитного резонанса, оптического поглощения [19–21]. Вместе с тем, роль наносостояния шпинели в эффекте катионного перемешивания требует дополнительного исследования. Помимо этого, остается неясным влияние катионного перемешивания на спектроскопические особенности собственных и примесных центров в наномодификации шпинели.

Электронные свойства шпинели изучались в работах [22–24], где методами компьютерного моделирования было установлено, что валентные состояния формируются преимущественно за счет $O\ 2p$ состояний, гибридных с $\text{Al}\ 3p$ и $\text{Mg}\ 3s$ состояниями. В формировании зоны проводимости вклад $\text{Al}\ 3p$ и $\text{Mg}\ 3s$ состояний значительно выше. Экспериментально электронные состояния поликристаллической шпинели основных уровней ионов и валентные состояния изучались методом РФЭС в работе [25–27]. Однако, информация об изучении электронной структуры модифицированных керамик MgAl_2O_4 в результате ионной имплантации отсутствует.

Цель и задачи работы. Цель диссертационной работы – комплексное исследование структурно-морфологических особенностей, механизмов дефектообразования и электронно-оптических свойств прозрачных нанокерамиках $MgAl_2O_4$.

Для достижения цели настоящей работы решались следующие задачи:

1. Осуществить синтез нанокерамики методом термобарической закалки нанопорошка. Проанализировать кристаллографические параметры, морфологию и комбинационное рассеяние света нанокерамики $MgAl_2O_4$, полученной в результате различных условий синтеза и концентрации примесного марганца.

2. Провести анализ парамагнитных состояний собственных и примесных дефектов нанокерамики $MgAl_2O_4$, сформированных при различных типах высокоэнергетического воздействия (электронная бомбардировка, термобарический синтез).

3. Исследовать фотонно-абсорбционные эффекты, а также закономерности и механизмы оптического возбуждения-релаксации в прозрачной керамике шпинели.

4. Исследовать модификацию микроструктуры и электронно-оптических свойств оптической керамики шпинели импульсной ионной имплантацией меди и провести анализ электронно-оптических свойств матрицы.

Научная новизна:

1. Впервые выполнен термобарический синтез и проведена аттестация оптических нанокерамик из легированных марганцем нанопорошков. Показано, что режимы синтеза, а также концентрация марганца оказывают влияние на прозрачность керамик. Изменение прозрачности обусловлено формированием собственных дефектов анионных вакансий, а также анти-сайт дефектов. Кроме того, установлен особый вклад марганцевых анти-сайт дефектов в формирование электронно-оптических свойств нанокерамик.

2. Впервые обнаружено нерадиационное формирование F^+ центров в нанокерамике $MgAl_2O_4$, реализуемое в экстремальных условиях термобарического синтеза. Данный процесс воссоздает состояние системы (высокие температуры и давления), имеющее место под действием импульсных пучков ускоренных частиц в локальных областях термических пиков. Обнаружено влияние размерного фактора на силу осциллятора F^+ центра.

3. Впервые найдено, что в спектре ЭПР нанокерамики константа сверхтонкой структуры примесного иона Mn^{2+} имеет аномальное значение, обусловленное эффектом «сжатия» кристаллической решетки и соответствующим изменением распределения спиновой плотности в наносостоянии.

4. Впервые показано, что в нанокристаллической керамике люминесцентная полоса в УФ спектральном диапазоне с максимумом при 5.2 эВ при комнатной температуре обусловлена свечением связанных на анти-сайт дефекте экситонов.

5. Впервые осуществлена импульсная модификация ионами Cu^{2+} прозрачной керамики алюмомагниево-шпинели. Обнаружен эффект резонансного поглощения энергии оптического излучения плазмонными наночастицами меди. Установлено, что плазмонный резонанс сопровождается усилением колебательных мод частично окисленных частиц меди.

6. Предложена оригинальная модель формирования плазмонных наночастиц меди. Методами РФЭС, ЭПР и КР подтверждено, что в процессе имплантации в тонком приповерхностном слое нанокерамики формируются структуры типа «ядро-оболочка».

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Полученные результаты расширяют представления о механизмах формирования дефектной структуры и углубляют понимание физики электронно-оптических явлений в оксидных нанокерамических материалах. Установленные закономерности представляют собой научную основу для создания новых функциональных устройств оптоэлектроники и нанофотоники на базе шпинелеподобных структур.

2. Предложенная на основе результатов оптической и ЭПР спектроскопии модель марганцевых анти-сайт дефектов представляет интерес для детального анализа и математического моделирования аналогичных дефектов в материалах со структурой шпинели.

3. Эффект усиления колебательных мод в керамике, содержащей плазмонные наночастицы меди, представляет интерес для конверсии лазерного излучения, что может быть использовано в наносенсорах и фотодетекторах нового поколения.

4. Высокая радиационно-оптическая стойкость нанокерамик MgAl_2O_4 обеспечивает возможность их использования в фотоэлектронных и фотонных устройствах, функционирующих в интенсивных радиационных полях.

Методология и методы исследования. Для анализа морфологии и структурных характеристик были использованы методы сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп SIGMAVP, Carl Zeiss, Germany оснащенный детектором вторичных электронов (In-lens). Ускоряющее напряжение электронов составляло 3кВ), рентгеновской дифракции (дифрактометр STADI-P (Stoe), оснащенный линейным мини-PSD-детектором с использованием излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ в диапазоне 2θ от 5° до 120° с шагом $0,02^\circ$), комбинационного рассеяния света (конфокальный спектрометр LabRam HR800 Evolution, Horiba). Электронно-оптические свойства прозрачных керамик были исследованы при комнатной температуре методами оптического поглощения (Lambda 35, PerkinElmer) и электронного парамагнитного резонанса (ELEXSYS 580, Bruker).

Облучение ускоренными электронами с энергией 10МэВ выполнено на ускорителе электронов UERL – 10С в Уральском Федеральном Университете ($E = 10 \text{ МэВ}$, флюенс $1 \cdot 10^{17}$

см⁻²). Образцы размещали в специальной камере с водным охлаждением. Температура образцов при облучении не превышала 70 °С.

Нанокерамика была облучена на импульсном электронном ускорителе РАДАН – ЭКСПЕРТ с энергией электронов 130кэВ длительностью импульса 1нс и плотностью тока 60А/см² в течение 20 импульсов. Использование электронов меньшей энергии для нанокерамики обусловлено высокой чувствительностью образцов к ускоренным электронам.

Ионная бомбардировка выполнена на импульсном ускорителе с энергией частиц Cu²⁺ равной 30кэВ, током разряда 60А, длительностью импульса 0,4мс, в диапазоне флюенсов от 5x10¹⁵ до 1x10¹⁷ см⁻².

Положения, выносимые на защиту:

1. В условиях термобарического синтеза реализуются две стадии процесса, отличающиеся проявлением *эффекта катионного перемешивания*, значениями кристаллографических параметров решетки и величиной остаточных напряжений в структуре нанокерамики MgAl₂O₄. Оптическая прозрачность нанокерамики определяется преимущественно структурно-морфологическими особенностями, а именно: сверхплотной упаковкой кристаллитов, узким распределением по их размерам, устойчивостью к трещинообразованию за счет индуцированной наноэластичности.

2. Микропримеси Mn²⁺ являются индикаторами *эффекта катионного перемешивания* с формированием анти-сайт дефектов. Микромеханизм синтеза легированной и нелегированной нанокерамики включает формирование анти-сайт дефектов [Mn²⁺]_{Al³⁺} и [Al³⁺]_{Mg²⁺} с различным механизмом зарядовой компенсации. Существуют две разновидности анти-сайт позиций [Mn²⁺]_{Al³⁺}/([Al³⁺]_{Mg²⁺}) и [Mn²⁺]_{Al³⁺}/(F⁺), отличающихся локальным окружением и характером зарядовой компенсации.

3. В нанокристаллическом состоянии *«эффект сжатия» анионной подрешетки шпинели* обеспечивает возникновение специфической разновидности F⁺ центров, отличающейся от таковых в микрокристаллическом и монокристаллических фазах: сила осциллятора f_{nano} превышает на порядок величины f_{macro} . *«Эффект сжатия» катионной подрешетки* приводит к тетрагональной и тригональной деформациям локального окружения ионов Mn²⁺_{tetra} и Cr³⁺_{octa}, что проявляется в повышении силы (Dq/B) кристаллического поля и соответствующего изменения структуры энергетических уровней оптических центров.

4. УФ люминесценция нанокристаллических керамик шпинели при комнатных температурах обусловлена свечением триплетных *экситонов*, связанных на анти-сайт дефектах (Al³⁺/_{Mg²⁺}, Mg²⁺/_{Al³⁺}). В синтезированных термобарическим методом нанокерамиках *квантовый конфайнмент* эффект обуславливает синий сдвиг экситонной люминесценции.

5. Оптическое облучение нанокристаллической керамики шпинели, имплантированной ионами Cu^{2+} , фотонами с энергией 2.1 эВ эффективно возбуждает *поверхностный плазмонный резонанс* в медных нанокластерах. Модельный механизм формирования *плазмонных наночастиц* в процессе импульсной ионной имплантации включает стадию присоединения положительно заряженного иона меди к нейтральному металлическому кластеру с последующей электронной пассивацией. Указанный модельный механизм позволяет осуществлять управление размером плазмонных наноструктур в процессе синтеза путем ионизации электронной ловушки и формирования кулоновской блокады на заряженном кластере.

Степень достоверности результатов работы определяется применением современной высокоточной техники и аттестованных методик исследования. Полученные в ходе работы данные не противоречат ранее известным результатам, полученным в независимых исследованиях подобного рода.

Апробация результатов. Основные результаты настоящей работы докладывались и обсуждались: на научных семинарах кафедры физических методов и приборов контроля качества ФТИ УРФУ, на 3 Всероссийских и 17 Международных конференциях и конгрессах.

Международные: International congress on «Energy flux and radiation effects – EFREE 2016» (Томск, Россия, 2016г.), 3rd International school and conference on «Optoelectronics, photonics, engineering and nanostructures – OPEN 2016» (Санкт-Петербург, Россия 2016 г.), III Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2016» (Екатеринбург, Россия, 2016 г.), 2nd International conference on «Composite materials and material engineering – ICCME – 2017» (Ченгду, Китай, 2017 г.), IV Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2017». (Екатеринбург, Россия, 2017 г.), V Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2018» (Екатеринбург, Россия, 2018 г.), «Association of Sino-Russian technical universities» (Екатеринбург, Россия, 2018 г.), International conference «Scanning probe microscopy and workshop Modern nanotechnology – SPM-2018» (Екатеринбург, Россия, 2018 г.), VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества – ФНМ 2018» (Суздаль, Россия, 2018 г.), V Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии-ЛаПлаз 2019» (Москва, Россия, 2019 г.), VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2018» (Екатеринбург, Россия, 2019 г.), XXIV Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП-2019, МИФИ Москва, Россия), Международная конференция по модифицированию поверхности материалов ионными пучками (SMMIB-2019, ТПУ, Томск, Россия), Международная конференция «Современные проблемы ядерной физики и ядерных технологий» (СПЯФИЯТ, 2019, Ташкент, Узбекистан), , VI Международная конференция

«Лазерные, плазменные исследования и технологии-ЛаПлаз 2020», VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации. – ФТИ 2020», International congress on «Energy flux and radiation effects – EFREE 2020» (Томск, Россия, 2020г.)

Всероссийские: Двадцать пятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных – ВНКСФ 25 (Симферополь, Россия, 2019 г.), XIX Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–19) (Екатеринбург, Россия), XX Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–20) (Екатеринбург, Россия).

Личный вклад автора. Цель работы, а также задачи исследования сформулированы научным руководителем.

Синтез и аттестация методом РФА нанокерамик выполнена в Лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН совместно с к.х.н. Дьячковой Т.В., к.х.н. Тютюнником В.П., синтез микрозернистой оптической керамики выполнен в Санкт-Петербургском политехническом университете им. Петра Великого (СПбПУ) к.х.н. Е.В. Гольевой, импульсная ионная имплантация выполнена в Лаборатории пучков частиц ИЭФ УрО РАН д.т.н., член-корр. В.Н. Гавриловым.

Экспериментальные исследования электронной структуры имплантированных керамик проведены методом РФЭС к.ф.-м.н. Зацепиным Д.А.

Экспериментальные исследования парамагнитных свойств исследуемых образцов выполнены совместно с к.ф.-м.н. Байtimiровым Д.Р., д.ф.-м.н. Важениным В.А. и к.ф.-м.н. Фокиным А.В.

Синхротронные измерения проведены в ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» на накопителе ВЭПП-3 д.ф.-м.н. Пустоваровым В.А.

Весь комплекс спектроскопических измерений осуществлен лично автором. Автор также принимал определяющее участие в интерпретации результатов, подготовке научных публикаций и докладов на конференциях.

Награды и премии.

Стипендии Президента РФ, 2018 г.

Стипендия Губернатора Свердловской области, 2018 г.

Доклад автора на международной конференции «Association of Sino-Russian technical universities, Екатеринбург, 2018 был признан лучшим среди докладов регулярных спикеров.

Публикации. Автором опубликовано 23 статьи (ВАК, Scopus, WoS) в области исследований электронно-оптических свойств алюмомагниевого шпинели и широкозонных оксидов (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2). На защиту выносятся 20 работ (8 статей и 12 тезисов,

представленных на международных и всероссийских конференциях), связанных непосредственно с электронно-оптическими свойствами прозрачных керамик $MgAl_2O_4$.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 152 страницы, включая 57 рисунков, 14 таблиц и библиографический список из 239 наименований.

ГЛАВА 1. ПРОЗРАЧНАЯ ОКСИДНАЯ КЕРАМИКА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Развитие оптоэлектронной и фотонной промышленности диктует необходимость получения новых типов дешевых и эффективных материалов, удовлетворяющих условиям эксплуатации в агрессивных средах, радиационных полях, а также возможности тонкого контроля функциональных свойств таких материалов. В современное время в устройствах фотоники, микро- и оптоэлектронике активно применяются оксидные диэлектрики благодаря их механической, коррозионной и термической стойкости. Кроме того, высокая радиационная стойкость оксидных материалов позволяет использовать устройства на их основе в атомной и космической индустрии.

Монокристаллы широкозонных оксидных диэлектриков интенсивно используются в качестве оптических сред лазеров, окон ядерных реакторов, сцинтилляторов, волноводов и подложек для микрочипов, защитного покрытия в плазменных дисплеях [28–32]. Несмотря на это, получение монокристаллов широкозонных оксидных диэлектриков затруднено ввиду высокой температуры плавления (прим: Al_2O_3 – 2300 К, MgO – 3125 К, MgAl_2O_4 – 2408 К, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – 2213 К), и как следствие высокой себестоимости.

Альтернативный подход к получению функциональных материалов на основе диэлектриков заключается в использовании технологии для синтеза поликристаллических – керамических изделий. В результате уплотнения исходного порошка до 98% и больше от теоретической плотности возможно добиться высокой (до 80%) степени прозрачности материала. Для уплотнения порошков до указанной степени плотности применяют такие технологии как: термический синтез керамики, горячее изостатическое прессование, горячее одноосное прессование, термобарическая обработка, искровое плазменное спекание [33]. Керамические изделия характеризуются повышенной механической прочностью, возможностью получения сложной геометрии изделий, масштабируемостью производства, меньшей стоимостью в сравнении с другими конструкционными и функциональными материалами.

1.1 Оптические среды на основе керамики

Оксидные керамики включают в себя широкий спектр материалов, в которых базовым анионным элементом является кислород. Оксиды зачастую крайне тугоплавки благодаря плотной кислородной упаковке. Помимо высокой тугоплавкости оксидные керамики также характеризуются низкой химической активностью и хорошими диэлектрическими свойствами, что позволяет использовать такие материалы в качестве высокоскоростных режущих инструментов, имплантов и протезов, электро- и теплоизоляции, износостойких деталей, покрытий и др. [34]

1.1.1 Синтез оксидных керамик

Изготовление керамик широкозонных оксидов начинается с получения исходного материала, в качестве которого выступает микро- либо нанопорошок. Используемые порошки должны быть высокой чистоты, чего обычно добиваются химическим осаждением в водных или спиртовых растворах. Такой метод получения порошка называется «снизу-вверх», поскольку рост зерен происходит в результате химической реакции и роста зерна из раствора. Контроль за размером полученных зерен возможен при варьировании химических параметров системы (рН, скорости смешивания и проч.) Другой способ получения порошков – размол больших объектов в порошок на специальных мельницах. Метод размола или «дезинтеграции» назван методом «сверху-вниз» ввиду того, что порошок получается из более крупных исходных материалов. Получение нанопорошка методом сверху вниз осуществляется в высокоэнергетических шаровых планетарных мельницах.

Получение керамик широкозонных оксидов проводят несколькими способами: отжиг при высоких температурах, горячее изостатическое прессования, горячее одноосное прессования, термобарическая обработка, искровое плазменное спекание. При выборе размера порошка зачастую отдают предпочтения низкоразмерным порошкам с узким распределением по размерам ввиду их высокой активности в процессе формирования керамик, что приводит к большей спекаемости и наименьшей пористости.

Термический способ получения керамики

Суть термического способа получения прозрачной керамики заключается в нагреве исходного компакта при скоростях не выше 300 °С/час до температур 1700- 1800 °С с последующей выдержкой в течение 4-6 часов. В процессе нагрева и выдержки зерна начинают увеличиваться в размере за счет слияния с соседними зернами, с появлением сначала общей границы. При последующей выдержке, благодаря диффузии вещества из одного зерна в другое происходит размытие границ и образование большего зерна. Снятие температуры выполняют также со скоростью, не превышающей 300 °С/час для исключения возникновения эффектов сильного остаточного напряжения в материале. Полученные керамики подвергаются дополнительной шлифовке и полировке. Недостатком термического получения керамик являются высокие температуры и длительные времена выдержки, приводящие к существенному увеличению цены продукции.

Горячее изостатическое прессование

Метод горячего изостатического прессования заключается в разогреве образцов, на которые действует постоянное давление, оказываемое газом в камере (в основном используют газ - аргон)

Исходный порошок формуется в цилиндрический образец, после чего загружается в камеру для горячего изостатического прессования. Давление устанавливают порядка 200-300 МПа, температура выдержки может достигать 1400-1500°C.

Комбинирование методов температурного отжига и последующего горячего изостатического прессования позволяет добиваться высоких значений плотности керамик.

Горячее одноосное прессование

В отличие от горячего изостатического прессования, при котором давление равномерно распределяется на всю поверхность образца при горячем одноосном прессовании давление прикладывается с верхней или нижней части прессформы, в которой происходит горячее прессование. Для создания давления в установках используют гидравлические прессы, с вакуумной камерой. Разогрев может быть осуществлен 2 способами: разогрев прессформы, и проведение прессования; разогрев прессформы в момент прессования. В первом случае прессформу помещают в матрицу, которая разогревается до требуемой температуры, после чего матрица перемещается в пресс и подводится давление. Второй способ – изготовление прессформы из термостойкого токопроводящего материала, например – углерода.

Термобарическая обработка

Термобарическая обработка, не смотря на схожий физический принцип обработки материала, что и при горячем изостатическом прессовании отличается тем, что в данном методе реализуются колоссальные давления, подводимые к исходному материалу, с относительно невысокой температурой. Такие условия синтеза позволяют получать нанокерамики высокой плотности с размером зерна 30-40 нм.

Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание основано на применении мощного разряда импульсного тока для быстрого и равномерного распределения энергии искровой плазмы между частицами. Установка искрового плазменного спекания позволяет обрабатывать электропроводные, неэлектропроводные и композитные материалы до любой степени плотности, включая полную плотность, с высокой однородностью и особо прочными связями между частицами.

Таким образом, в настоящее время существует большое разнообразие технологических подходов к получению керамик. Физические особенности требуемой керамики диктуют использование того или иного технологического процесса, вплоть до выбора прекурсоров при получении исходных порошков.

1.1.2 Керамики простых оксидов

Керамики простых оксидов представляют собой материал с химической формулой $A^{2+, 3+, 4+} O^{2-}$. В качестве катиона (А) может выступать широкий ряд ионов: Al, Mg, Si, Fe, Ti, V,

Cr, Mn, Y, Zr, Nb, La, Nd, Ce, Gd [35; 36]. Такие керамики применяются в современных электронных схемах, обладают повышенной радиационной стойкостью и используются в качестве сред для легирования оптически-активными ионами.

Структура прозрачной керамики простых оксидов зависит от типа катиона. Так, широко известная керамика на основе Al_2O_3 представляет собой поликристалл, в котором ионы кислорода образуют почти гексагональную плотноупакованную структуру с ионами алюминия, заполняющими две трети октаэдрических междоузлий. Каждый центр Al^{3+} является восьмигранным. С точки зрения кристаллографии, корунд принимает тригональную решетку Браве с пространственной группой $R\bar{3}c$ [37]. Керамики Al_2O_3 находят своё применение, например, в качестве полусферических концентраторов в солнечных электростанциях [37].

Керамики типа MgO является широкозонным диэлектриком (7,8 эВ) с кристаллической структурой (ГЦК). Ионы магния занимают октаэдрические центры в плотной анионной упакованной структуре. Такая керамика обладает превосходными термическими и оптическими (светопропускающими) свойствами, что связано с высокой температурой плавления (2800 °С) и изотропной кристаллической структурой (кубическая структура) [38; 39]. Применение керамики MgO находит в термолюминесцентной дозиметрии.

Диоксид титана (TiO_2) представляет собой поликристалл, в котором структура формируется октаэдрами TiO_6 , то есть каждый ион Ti^{4+} окружён шестью ионами O^{2-} , а каждый ион O^{2-} окружён тремя ионами Ti^{4+} . Октаэдры расположены таким образом, что каждый ион кислорода принадлежит трём октаэдрам. Керамики на основе TiO_2 могут быть использованы в качестве чувствительного сенсора NO_2 [40]. Поликристаллические покрытия на основе оксида титана используются для защиты изделий от загрязнений ввиду их каталитических свойств и гидрофильности [41].

1.1.3 Многокомпонентные керамики

Для улучшения физико-химических свойств керамик синтезируют многокомпонентные оксидные системы. Такой подход позволяет тонко контролировать изменение функциональных свойств, таких как ширину запрещенной зоны, поглощение в определенном спектральном диапазоне, или же люминесцентные свойства. Многокомпонентные керамики синтезируются такими методами как термический отжиг, термобарический отжиг, искро-плазменное спекание, высокотемпературный твердофазный синтез.

Многокомпонентные керамики используются в качестве сред, для их легирования различными ионами, что позволяет селективно возбуждать люминесценцию в различных спектральных диапазонах.

Керамики на основе алюмоиттриевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$ или АИГ) является поликристаллическим материалом группы гранатов. Это также одна из трех фаз иттриево-алюминиевого композита, причем две другие представляют собой иттрий-алюминий-моноклинный (YAM) и иттрий-алюминиевый перовскит (YAP). Благодаря centrosymmetric кубической кристаллической структуре оптические свойства АИГ являются изотропными [42]. Фаза АИГ используется в качестве добавки при синтезе бронезащитных композиционных материалов [43] в результате чего повышаются эксплуатационные характеристики композита.

Цирконий (ZrO_2) широко используется из-за его исключительных механических и функциональных свойств, таких как высокая ударная вязкость, высокая диффузия кислорода и низкая теплопроводность. Основываясь на этих достоинствах, прозрачные керамики ZrO_2 , особенно стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ) широко исследуются. Введение иттрия может стабилизировать кубическую или тетрагональную структуру диоксида циркония с наличием кислородных вакансий [44]. Это улучшает ионную проводимость и делает стабилизированный ZrO_2 подходящим для использования в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах.

Кристаллическая структура алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) основана на плотноупакованной кислородной подрешетке ГЦК, в которой заполнены доли октаэдрических и тетраэдрических центров. Поликристаллическая структура алюмомагниевого шпинели оптически изотропна. $MgAl_2O_4$ не претерпевает полиморфных превращений и, следовательно, лишена каких-либо термически индуцированных фазовых изменений [45]. Шпинель прозрачна для электромагнитного излучения от ультрафиолета до середины инфракрасного диапазона (0,25 – 5,5 мкм) в связи с чем имеет явное преимущество в пропускании по сравнению с сапфиром и AlON в диапазонах длин волн от 4,5 до 5,5 мкм, который имеет особое значение для ИК – искателей и электрооптических систем визуализации. Керамики шпинели являются привлекательным материалом современных приборов микро- и оптоэлектроники функционирующих в радиационных полях [46; 47]. Кроме того, благодаря высокой механической прочности, а также химической инертности материалы из прозрачных керамик шпинели используются в качестве листов бронекон в автомобилях и других агрегатах [48]. Микро- и наномодификации $MgAl_2O_4$ перспективны в качестве катализаторов, матриц лазерных сред, LED – устройств, и, кроме того, в качестве функционального материала для устройств флуоресцентных термометров, и устройств зондирования влажности [49–53].

1.1.4 Микро- и нанокерамики алюмомагниевого шпинели

При высокотемпературном спекании компонентов керамики происходит увеличение размера зерен, замещение пустот материалом керамики, и как следствие рост плотности, рисунок

1.1. При значениях плотности отличающейся на 1 - 0,5% от теоретической, рассеяние электромагнитного излучения, видимого и ИК диапазонов, минимизируется.

Наличие высокой концентрации пор также ведет к снижению прозрачности керамики. Механизмы роста зерен в керамиках алюмомагниевого шпинели и формирование пор в результате спекания изучались в работах [54; 55]. Поры могут быть межзеренными или внутризеренными. Удаление внутризеренных пор, даже если они имеют субмикронный размер, является более сложным и гораздо более длительным процессом, чем удаление закрытых межзеренных пор.

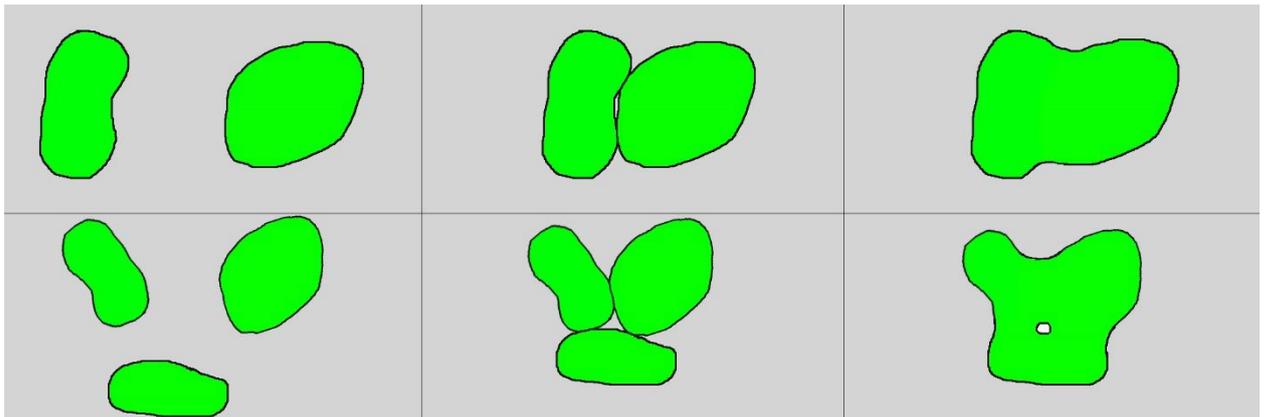


Рисунок 1.1 – Процесс роста зерна и образование пор в зерне.

Важнейшим аспектом получения прозрачной керамики является использование высокочистых исходных веществ и добавок. Прозрачность в образцах может достигаться как увеличением зерна материала (микрочермика), так и его уменьшением (наночермика). В любом случае, необходимым критерием получения прозрачных керамик является активация границ зерен при их стимуляции температурой, давлением или импульсным током.

Наиболее привлекательным радиационно-стойким материалом являются керамики алюмомагниевого шпинели. Шпинель демонстрирует высокую радиационную стойкость к нейтронному, ионному и электронному облучению. Благодаря наличию двух сортов катионов со схожими ионными радиусами [56] при радиационном воздействии на шпинель образуются стабильные анти-сайт дефекты, представляющие собой ион алюминия в тетраэдрической позиции магния и ион магния в октаэдрической позиции алюминия. Если температура при облучении не критически низкая то радиационно стимулированная диффузия ионов приводит к быстрой аннигиляции точечных дефектов в результате чего дислокационные петли не накапливаются до критических концентраций, при которых образуются пустоты в материале [57; 58]. В керамиках, дополнительная радиационная стойкость может быть связана с наличием большого количества интерфейсов и границ зерен, обеспечивая механическую прочность и сток для дефектов типа дислокационных петель.

Принимая во внимание высокую прочность и превосходные свойства пропускания вплоть до средней длины волны ИК, шпинель является очень привлекательным материалом для изготовления на её основе высокопроизводительных оптических компонентов, таких как линзы, ИК окна и купола. Высокая (до 87 %) УФ-видимая и ИК прозрачность на средней длине волны в сочетании с высокой твердостью и высокой устойчивостью к эрозии делают шпинель превосходным материалом защитных окон для авиационных, корабельных и подводных ИК-датчиков, а также для куполов ракет. Алюмомагниева шпинель также очень перспективна для применения в качестве окон или ветровых стекол для военных транспортных средств, таких как большие и пуленепробиваемые окна, благодаря своим механическим и баллистическим свойствам [1; 33].

Особенность наноструктурного состояния заключается в возникновении дополнительного размерного фактора, обуславливающего изменение электронных и оптических свойств. Известно, что при переходе от объемного состояния к наносостоянию в широкозонных оксидах происходит увеличение ширины запрещенной зоны. Вместе с тем, развитая поверхность наночастиц обуславливает дополнительный вклад во внутреннюю энергию наночастиц [59]. Кроме того, в шпинели, находящейся в наноструктурной форме, присутствует избыточная энергия, обусловленная дополнительной собственной дефектностью типа катионного перемешивания. Наличие в низкоразмерном состоянии дополнительных анти-сайт дефектов приводит к дополнительному вкладу энергии этих дефектов во внутреннюю энергию наночастицы [4]. В нанокерамиках алюмомагниева шпинели также превалирует состояние с увеличенным катионным перемешиванием, что свидетельствует о влиянии размерного фактора на её структуру [7]. Вопрос зависимости структуры наномодификации шпинели от режимов синтеза изучен слабо и требует детального исследования, поскольку структурные дефекты во многом определяют физико-химические свойства диэлектриков.

Наличие двух сортов катионов с 2+ и 3+ валентностью открывает возможности для легирования шпинели широким спектром ионов (ионы группы железа, ионы РЗЭ, благородные металлы) [7; 60–64]. Особый интерес при этом вызывают ионы с незэкранированной 3d электронной оболочкой. В кристаллическом поле матрицы энергетическая структура 3d электронов может претерпевать значительные изменения в результате расщепления энергетических состояний определенных уровней. Для таких ионов как Ti, Cr, V, Mn, Ni, Co в работе [65] представлены диаграммы энергетических состояний с учетом влияния кристаллического поля шпинели на электронную подсистему примесного иона. Стоит принять во внимание, однако, что в большинстве работ влияние собственных дефектов на спектральные характеристики примесных ионов не учитываются.

Прозрачную керамику шпинели трудно изготовить непосредственно из порошковых-прекурсоров высокой чистоты, используя обычные методы спекания без давления [66–68]. Поэтому необходимо использовать горячее прессование, горячее изостатическое прессование или искро-плазменное спекание (HP, HIP SPS) [68–71]. Более того, мелкодисперсные порошки-прекурсоры вместе со вспомогательными добавками, такими как V_2O_3 [72], CaO [67] и LiF [73], являются полезными при разработке прозрачной шпинельной керамики. Однако такие добавки ведут к образованию комплексных дефектов, структура и свойства которых имеют сложную природу [73]. Для фундаментальных исследований большой интерес представляет изучение керамики шпинели без добавок.

1.2. Атомная и энергетическая структура алюмомагниевой шпинели

Алюмомагниевая шпинель относится к классу бинарных оксидов AB_2O_4 (А-двухвалентный, В-трехвалентный катион), кристаллизуется в кубической сингонии, рисунок 1.2. В шпинели ионы магния тетраэдрически координированы с кислородом, а ионы алюминия имеют октаэдрическую координацию. Элементарная ячейка содержит 32 иона кислорода, 16 октаэдрических катионов и 8 тетраэдрических катионов.

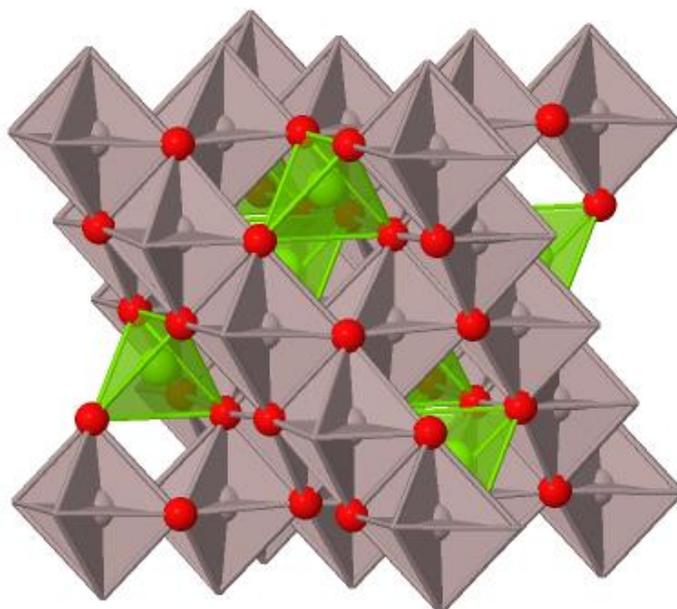


Рисунок 1.2 – Фрагмент кристаллической решетки алюмомагниевой шпинели без катионного перемешивания (нормальной). Кислородные структуры в шпинели: октаэдры AlO_6 (серым), тетраэдры MgO_4 (зеленым). Красными сферами представлены ионы кислорода [74]

Важной характеристикой структуры шпинели является распределение катионов по позициям. Если 8 тетраэдрических (обозначены далее символом IV) позиций заняты

двухвалентными катионами А, а 16 октаэдрических (обозначены V^I) позиций - катионами В, то структура шпинели относится к пространственной группе $Fd3m (O^7_h)$ и называется нормальной $IV(A)V^I(B)O_4$; если, напротив, 8 тетраэдрических позиций заняты трехвалентными катионами В, а 16 октаэдрических позиций – статистически распределенными 8 катионами А и 8 катионами В, то структура называется обращенной $IV(B)V^I(AB)O_4$. В зависимости от состава, термодинамических условий синтеза и внешних воздействий в шпинели может быть реализован промежуточный случай $IV(A_{1-\delta}B_\delta)V^I(A_\delta B_{2-\delta})O_4$, где δ - параметр степени катионного перемешивания, численно равный доле катионов А в окта-позициях структуры (для нормальной шпинели $\delta=0$, для обращенной шпинели $\delta=1$). Основными факторами, определяющими величину параметра δ , являются размеры и электронное строение катионов (в частности, для переходных металлов - расщепление d-оболочки кристаллическим полем), закономерности химической связи катион-кислород [75–77]. Известно, что при увеличении температуры синтеза и термообработках выше ~1000 К степень обращения структуры алюмомагниевого шпинели увеличивается [20]. Другим фактором, оказывающим значительное влияние на катионное перемешивание, является приложенное давление. В работах [78; 79] показано, что давление свыше 1 ГПа приводит к снижению объема элементарной ячейки в результате дополнительного катионного перемешивания.

1.2.1 Электронная структура $MgAl_2O_4$

Электронные свойства поликристаллической $MgAl_2O_4$ изучены методом фотоэлектронной спектроскопии в работе [27]. Основные электронные состояния, характерные для O $1s$, O $2s$; Al $2s$, Al $2p$; Mg $2s$, Mg $2p$ были обнаружены, с использованием Mg K_α ($E_{ex} = 1253,6$ eV). Ввиду того, что энергия O $2p$ состояний наименьшая, именно эти состояния формируют потолок валентной зоны в шпинели в РФЭС спектрах [80]. Расчёт плотностей состояний первопринципными методами показал, что валентная полоса включает в себя также состояния Mg $3s$, Al $3s$ и Al $3p$, однако их вклад незначителен, рисунок 1.3.

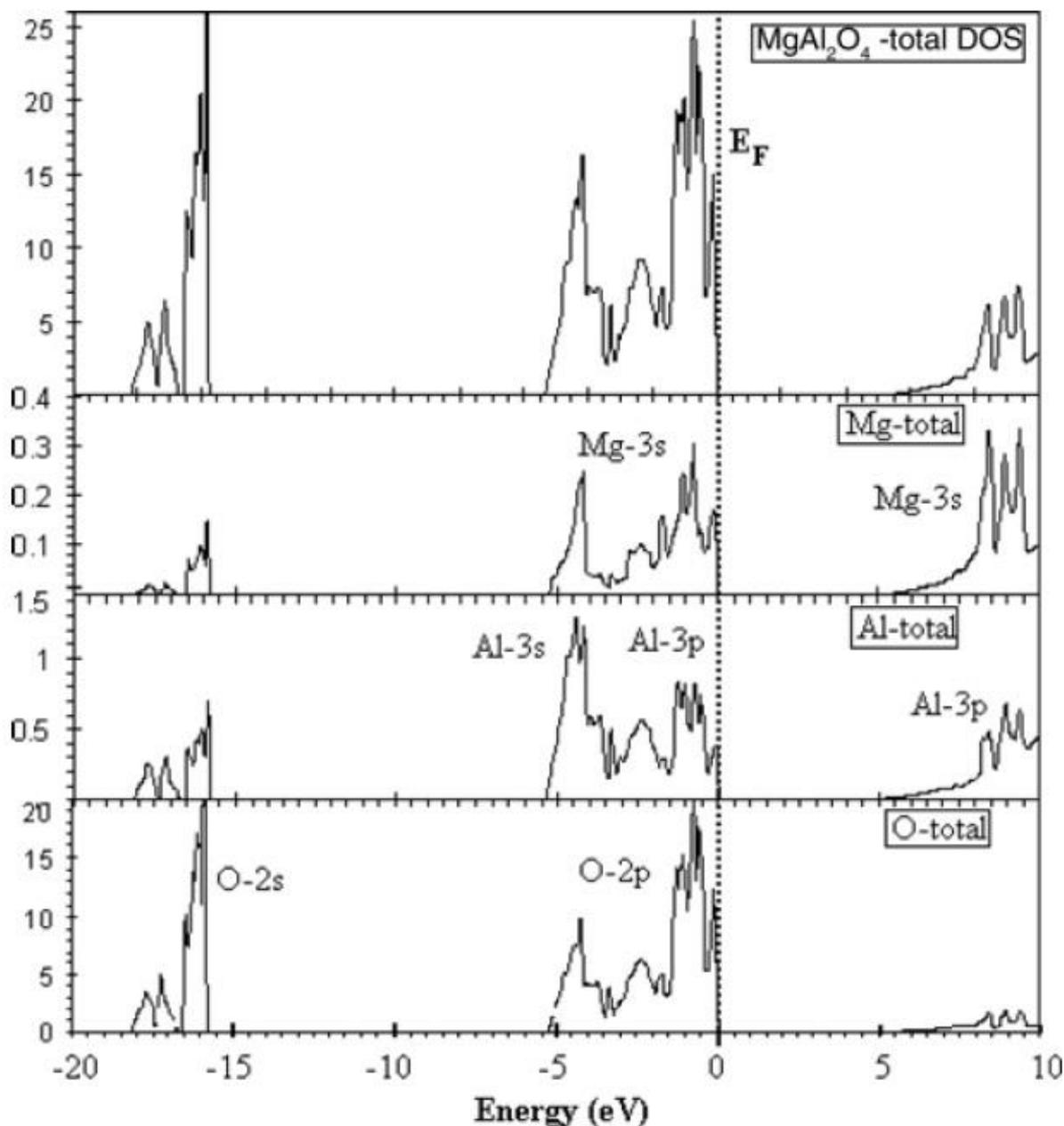


Рисунок 1.3 – общая плотность состояний в MgAl_2O_4 (вверху) и плотность электронных состояний для Mg, Al, O по отдельности.

Структура шпинели подразумевает наличие кислородных октаэдров (AlO_6) и тетраэдров (MgO_4), формирующих элементарную ячейку, рисунок 1.2. В результате корпускулярных воздействий на матрицу шпинели, в структуре октаэдров и тетраэдров происходят изменения, связанные с дефектообразованием. Вклад октаэдрических и тетраэдрических структур в формирование $\text{O } 1s$ состояний для поликристаллических модификаций шпинели без радиационного воздействия, а также облученной ускоренными ионами на данный момент не изучен.

1.2.2 Фононный спектр

Теоретико-групповым анализом при значении волнового вектора $\mathbf{k} = 0$ для шпинелей предсказаны 42 колебательные моды, из которых 3 относятся к акустическим, а 39 к оптическим:

$$A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g} + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 5F_{1u}(IR) + 2F_{2u}$$

где (R) – Раман-активные и (IR) – ИК Раман активные моды, интенсивность остальных мод крайне низкая. Моды $E_{g,u}$ и $F_{1g,2g,1u,2u}$ являются дважды и трижды вырожденными. Три акустические моды принадлежат F_{1u} колебаниям. Основные оптические моды, регистрируемые с помощью рамановских спектров, являются A_{1g} , E_g , $3F_{2g}$. Природа этих колебаний в настоящее время носит дискуссионный характер. Однако известно, что в шпинели мода E_g связана с ассиметричным изгибанием связи кислорода с тетраэдрическим катионом [81; 82], мода A_{1g} связана с симметричными валентными вибрациями трехвалентного катиона с кислородом в $A^{3+}O_6$ октаэдрах [83; 84].

В шпинели с высокой концентрацией дефектов катионного перешивания возникают новые моды, характерные для тетраэдрического алюминия и октаэдрического магния (E_g^* , A_{1g}^*). Их интенсивность и положение свидетельствуют о степени разупорядочения катионной подрешетки [85–87]. Не следует выпускать из внимания также и тот факт, что разупорядочение, наличие вакансий и общие дефекты внутри кристаллической структуры могут привести к нарушению рамановских правил отбора и, как следствие, к активации фононных мод, не предсказанных теоретико-групповым анализом.

Таким образом, Рамановская спектроскопия представляет собой эффективный метод аттестации структуры алюмомагниевого шпинели, с возможностью идентификации и оценки катионного перемешивания.

1.3 Дефектные состояния

Прозрачность оптической керамики в значительной мере зависит от её структурных и морфологических характеристик [88]. Для керамик, состоящих из микроразмерных зерен рассеяние света в основном происходит за счет присутствия пор, неоднородностей на границе зерен или поверхности, преломлении на границе зерен. Схематично, это представлено на рисунке 1.4.

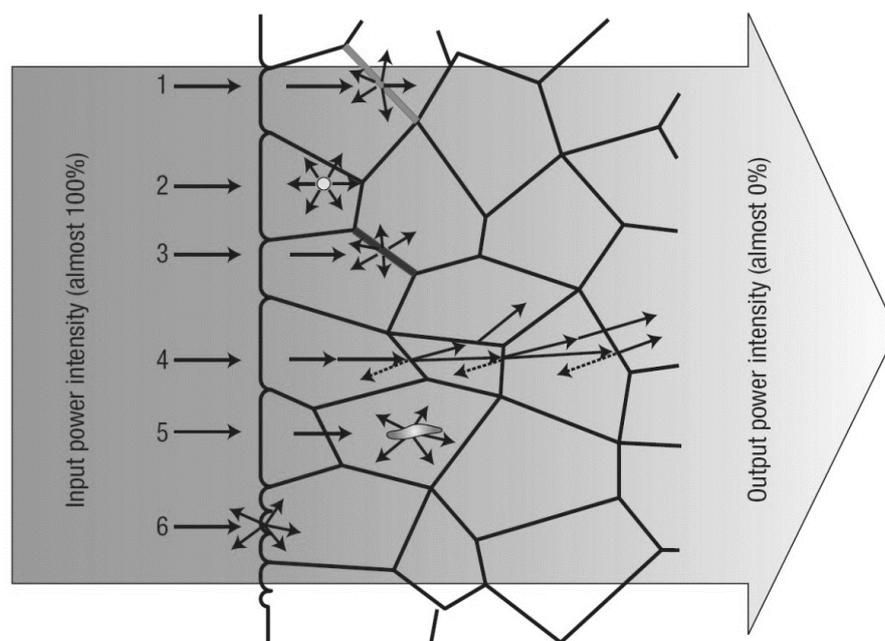


Рисунок 1.4 – Схематичное представление рассеяние света в прозрачной керамике на структурных дефектах [88]

В процессе изготовления оптических керамик решается задача минимизации пористости, с одновременным уплотнением материала.

Другой подход получения прозрачной керамики заключается в понижении размерности зерен и пор до уровня, значительно меньшего длины волны видимого света ($\lambda \sim 400\text{nm}$). Одним из таких методов получения нанокерамики является синтез в условиях высоких давлений и температур. [8]. Свойства дефектов структуры в таких керамиках изучены слабо. Неясна также роль указанных дефектов на электронно-оптические свойства керамик, полученных методом термобарической закалки.

В связи с этим, исследование морфологии и структурных свойств оптически прозрачных микро- и нанокерамик играет важную роль при определении оптимальных параметров синтеза.

Подбор метода синтеза и варьирование параметров позволяет получить оптимальные характеристики керамики, при которых будет достигаться высокая прозрачность. Наряду с этим структурные неоднородности играют важную роль при определении прозрачности керамики. Указанные неоднородности могут быть вызваны собственными или примесными дефектами в матрице шпинели, и определять фундаментальные характеристики материала, такие как диапазон прозрачности, ширину запрещенной зоны, гомогенные и негомогенные уширения полос оптического поглощения и т.д.

В прозрачных керамиках, ввиду наличия границ зерен, а также пор и интерфейсов, реализуется большое количество структурных дефектов. Такие дефекты приводят к искажению оптических свойств, в результате локальной модификации электронной плотности вблизи

дефекта. Ввиду того, что каждое отдельное зерно представляет собой микросталл с определенным направлением, в керамике, в целом наблюдается сильная анизотропия как оптических, так и электронных свойств.

Алюмомагниевая шпинель представляет собой ионный кристалл с малой долей ковалентности. Многие свойства, характеризующие дефекты и структуру дефектов в бинарных оксидах MgO и Al₂O₃, формирующих шпинель могут быть перенесены и на MgAl₂O₄. Поскольку описание дефектов в структуре бинарных оксидов алюминия и магния базируется на известных моделях для щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) типа LiF, то и в описании дефектов и дефектной структуры MgAl₂O₄ присутствуют подходы и названия, характерные для ЩГК. Несмотря на это шпинель является сложным оксидом, в котором помимо ионных взаимодействий необходимо учитывать и ковалентные, дальнедействующие взаимодействия [89]. В структуре шпинели различают два типа дефектов: собственные и примесные.

1.3.1 Собственные дефекты MgAl₂O₄

Структура алюмомагниевой шпинели включает в себя три характерные подрешетки: анионной, катионной тетраэдрической и катионной октаэдрической. В результате воздействия высокоэнергетического облучения, или особенностей синтеза в каждой из этих подрешеток можно сформировать точечные дефекты, оказывающие влияние на электронно-оптические свойства матрицы.

Анионные дефекты

В качестве анионных дефектов в алюмомагниевой шпинели выступают кислородные вакансии V²⁺_O. Образование таких вакансий может быть обусловлено нарушением стехиометрии Mg и Al при синтезе шпинели, участие восстановителя в процессе синтеза, а также высокоэнергетические воздействия, приводящие к упругим смещениям атомов из регулярных позиций решетки [21; 90; 91]. В монокристалле шпинели такие вакансии являются квантовой ямой для отрицательных носителей зарядов (электронов), причем, в зависимости от катионного окружения выделяют до 4-х видов кислородных вакансий, с различной зарядовой компенсацией [13]. Эффективный заряд вакансии обуславливает локализацию одного или двух электронов с формированием оптически активных центров F⁺ и F типа [91]. Идентификация F центров в моно- и поликристаллах шпинели выполнена методами оптического поглощения и фотолюминесценции [21; 91]. F⁺ - центры, ввиду наличия неспаренного электрона проявляют также и парамагнитные свойства, что позволяет однозначно интерпретировать такие центры в кристалле шпинели [92]. Центры F и F⁺ типа в монокристалле детально изучены в работах [21; 91; 93–95], где показаны их термолуминесцентные (ТЛ) свойства, оптически-стимулированные люминесцентные (ОСЛ) свойства, температурно- стимулированные проводящие (ТСП) свойства,

зависимость концентрации от стехиометрии. Следует отметить, что под воздействием температуры и квантов света УФ диапазона возможна фотоконверсия $F^+ \rightarrow F$ центров [96]. Подобный механизм фотоконверсии при воздействии УФ квантов известен также для бинарных оксидных систем типа MgO и Al_2O_3 [97]. Несмотря на то, что в монокристаллической модификации алюмомагниевого шпинели проведены значительные исследования анионных дефектов и оптически активных центров на их основе, работ об исследовании V_O в наномодификации шпинели нет.

Катионные дефекты

Наряду с дефектами анионной подрешетки в структуре шпинели возникают также и катионные дефекты. Так, в работах [98; 99] показано, что в монокристаллах алюмомагниевого шпинели, облученных рентгеновскими квантами наблюдается ЭПР сигнал, характерный для катионного дефекта вакансионного типа. Дополнительно, о существовании стабильных вакансионных дефектов в алюмомагниевого шпинели, облученной быстрыми нейтронами, также сообщалось и в работе [19], где было показано, что дефекты вакансионного типа наводятся в результате нейтронного облучения как в октаэдрической так и в тетраэдрической катионных подрешетках. Такие дефекты имеют отрицательный эффективный заряд, и могут локализовать положительные носители заряда (дырки). В результате дырочной локализации на вакансиях подобного типа образуется оптически активный центр, поглощающий кванты света в диапазоне энергий 3-4 эВ.

Электронный парамагнитный резонанс

В алюмомагниевого шпинели дефекты в катионных и анионной подрешетках могут формировать парамагнитный центр при захвате электрона или дырки. Ввиду того, что в центрах F^- – типа локализуется 2 электрона, их спины антипараллельны. Такой центр не проявляет парамагнитных свойств. Однако локализация одного электрона на анионной вакансии позволяет провести его детектирование методом парамагнитного резонанса [14; 92; 96]. Характерная особенность F^+ центров в алюмомагниевого шпинели заключается в том, что g - фактор такого центра близок по своему значению к g - фактору свободного электрона и составляет ~ 2.00 . Кроме того, ЭПР F^+ центра не проявляет каких-либо угловых зависимостей относительно ориентации магнитного поля, а электронная плотность такого центра в алюмомагниевого шпинели локализована на соседнем ионе алюминия ^{27}Al , что было показано в работе [17] методом ENDOR (двойной электрон-ядерный резонанс).

Для алюмомагниевого шпинели известны также ЭПР центры вакансионного типа в катионных подрешетках. Так например, в работах [99; 100] показано, что тонкая структура в ЭПР

спектрах монокристаллической $MgAl_2O_4$ облученной нейтронами и рентгеновскими квантами образуется вследствие локализации дырки на катионной вакансии в подрешетках как тетраэдрически координированных катионов, так и октаэдрические координированных. Дополнительно, указанные исследования были подтверждены и расширены в работе [19], где авторы показали, что в результате нейтронного облучения в структуре $MgAl_2O_4$ возникают центры захвата положительных носителей зарядов ($V_1: O^- - V_{Al}$, $V_2: O^- - V_{Mg}$, $V_{22}: O^- - Mg|_{Al}$ и $V_3: O^- - V_{Al} - Al|_{Mg}$), и кроме того, обсуждается возможность участия анти-сайт дефектов в формировании тонкой структуры в ЭПР спектре монокристалла. Центры подобного типа не регистрировались в керамиках, ввиду их большой угловой зависимости от ориентации магнитного поля.

Таким образом, ЭПР спектроскопия собственных дефектов структуры шпинели позволяет получать информацию об окружении парамагнитного центра. Помимо этого, в результате особенностей синтеза или высокоэнергетических воздействий таких как радиационное облучение, высокотемпературный отжиг и т.д. происходят изменения в фундаментальных параметрах ЭПР сигнала конкретных центров, что также является маркером таких воздействий.

1.3.2 Примесные дефекты $MgAl_2O_4$

Распространенным типом примесных дефектов в алюмомагниевого шпинели, модифицирующих оптические свойства, являются ионы группы железа, такие как Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni [63; 65; 101–103]. В шпинелях, содержащих ионы переходных металлов, характер снятия вырождения d -оболочки кристаллическим электрическим полем является важным фактором. Эта проблема была рассмотрена авторами работ [104; 105], которые использовали теорию гибридных связей Полинга. В работах [106; 107] проведены исследования распределения катионов переходных металлов в шпинелях и показано, что концепция предпочтительных для октаэдрической позиции энергии в шпинели может быть расширена таким образом, чтобы можно было оперировать понятиями энергии Маделунга, короткодействующими силами, а также теории кристаллического поля. На основании этого показано, что существует набор энергий, характерных для окта- и тетра- позиций, которые могут быть использованы, для прогнозирования ионного распределения в шпинели, включая переходные и не переходные ионы.

Для получения желаемых оптических свойств матрица шпинели может быть также активирована и редкоземельными ионами, такими как Ce, Eu, Tb, Yb, Dy [28; 61; 108–112]. Отличительная особенность легирования прозрачных матриц шпинели редкоземельными ионами заключается в том, что их f оболочка сильно экранирована s и p электронами. В результате, изменение кристаллического поля оказывает слабое влияние на энергетическую структуру f электронов и, как следствие, на оптические свойства РЗЭ ионов.

Как было упомянуто в главе 1.1.4, при получении оптических керамик могут быть применены специальные добавки (Li, В, Са). В результате возникают примесные дефекты, влияние которых на электронно-оптические свойства матрицы шпинели пока не установлено. Кроме того, такие элементы как Zn или Ga находятся в одном ряду с Mg и Al, могут выступать не только в качестве примесей, а также замещать один или оба катиона, при сохранении исходной кристаллической структуры [113; 114].

В матрице шпинели наиболее изученными с точки зрения электронных и оптических свойств являются ионы Mn и Cr [65; 101; 103]. Они интересны тем, что в матрице шпинели замещают как ионы Mg^{2+} так и ионы Al^{3+} , в результате чего могут выступать в качестве индикаторов кристаллического поля.

Электронный парамагнитный резонанс

Примесные центры ионов группы железа (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{3+} , Fe^{3+}) являются наиболее распространенными в природных кристаллах шпинели, ввиду чего их спектральные особенности в матрице шпинели изучены более глубоко. Парамагнитный резонанс таких ионов позволяет оценить их локальное окружение, взаимодействие с решеткой, а в некоторых случаях провести оценку степени ионности кристалла.

ЭПР Cr^{3+} в матрице $MgAl_2O_4$

Ионы Cr^{3+} локализируются в матрице $MgAl_2O_4$ в октаэдрической позиции, замещая Al^{3+} . В результате происходит искажение диагонали куба, формирующего элементарную ячейку. ЭПР спектр иона Cr^{3+} может быть объяснен аксиальным спин-Гамильтонианом вида:

$$H_S = g'_{\parallel} \beta H_{zi} S_{zi} + g'_{\perp} (\beta H_{xi} S_{xi} + \beta H_{yi} S_{yi}) + D \left[S_{zi}^2 - \frac{1}{3} S_i (S_i + 1) \right],$$

с центральными осями Z_i ; вдоль четырех $\langle 111 \rangle$ осей в соответствии с тригональной симметрией октаэдрического узла, где $S' = \frac{1}{2}$, $g'_{\parallel} = 1.986 \pm 0.002$, $g'_{\perp} = 3.924 \pm 0.002$, $D = +0.910 \pm 0.002 \text{ cm}^{-1}$ [115; 116].

В работе [117] авторами показано, что в результате взаимодействия иона Cr^{3+} с несколькими дефектами типа анти-сайт происходит снижение симметрии Cr^{3+} до орторомбической.

При высоких концентрациях Cr^{3+} в ЭПР спектре монокристаллов возникает дополнительный сигнал, связанный с образованием $Cr^{3+} - Cr^{3+}$ пар [115]. Такие пары приводят к локальному искажению в кристаллической решетке, в результате чего расщепление в нулевом поле (D) увеличивается.

Спектры ЭПР ионов Cr^{3+} в порошках трудно интерпретировать. Поскольку ионы Cr^{3+} относятся к конфигурации d^3 с ${}^4\text{A}_{2g}$ в качестве основного состояния, четырехкратное спиновое вырождение основного состояния ${}^4\text{A}_{2g}$ снимается последующим малосимметричным полем и расщепляется на два дублера Крамерса, $M_s = \pm \frac{3}{2}$ и $\pm \frac{1}{2}$ [118]. Примесные ионы хрома в низкоразмерной поликристаллической модификации локализуются в искаженной октаэдральной симметрии. Помимо ЭПР сигналов изолированного иона Cr^{3+} в поликристаллических MgAl_2O_4 присутствуют также сигналы, связанные с Cr^{3+} - Cr^{3+} парами, аналогично монокристаллу. В нанокompозитных стеклоподобных керамиках примесные ионы хрома локализуются преимущественно вблизи друг друга, в результате чего, даже при малых концентрациях ионов Cr^{3+} в спектрах ЭПР возникает полоса, соответствующая Cr^{3+} - Cr^{3+} парам [118]. Исследований примесного Cr^{3+} в прозрачной нанокерамике MgAl_2O_4 методом ЭПР не проводилось.

Парамагнитные особенности иона Cr^{3+} в матрице шпинели свидетельствуют о том, что такая примесь чувствительна к локальному искажению октаэдрических позиций и является индикатором структурных дефектов матрицы шпинели.

ЭПР Mn^{2+} в матрице MgAl_2O_4

Легирование матрицы алюмомагниевого шпинели примесными ионами Mn^{2+} дает набор характерных линий сверхтонкого расщепления (СТС) в спектрах ЭПР за счет взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядра. Поскольку спин ядра Mn^{2+} $I = \frac{5}{2}$, то под действием магнитного поля \mathbf{H} магнитный момент ядра примет $2I + 1 = 6$ значений. Таким образом, на электронный магнитный момент будут действовать шесть различных значений \mathbf{H} . В таком поле магнитный момент электрона μ_s будет обладать шестью возможными значениями энергии. В результате каждый Зеемановский электронный подуровень расщепится на шесть подуровней сверхтонкой структуры $(2S + 1)$, спин электрона для Mn^{2+} $S = \frac{5}{2}$. Результирующее количество энергетических уровней будет 36, исходя из: $(2I + 1) \times (2S + 1)$. Используя соответствующие магнитные квантовые числа для спина электрона M и спина ядра m ($-S \leq M \leq S, -I \leq m \leq I$) возможны 5 разрешенных электрон-спиновых переходов для $\Delta Ms = \pm 1; \Delta mI = 0$:

$|5/2m\rangle \leftrightarrow |3/2m\rangle, |3/2m\rangle \leftrightarrow |1/2m\rangle, |-1/2m\rangle \leftrightarrow |-3/2m\rangle, |-3/2m\rangle \leftrightarrow |-5/2m\rangle$ и $|1/2m\rangle \leftrightarrow |-1/2m\rangle$.

В монокристалле ромбический спин-Гамильтониан иона Mn^{2+} в полном виде записывается:

$$\begin{aligned}
H = & g\mu_B \vec{H} \vec{S} + \frac{1}{6} a \left[S_\xi^4 + S_\eta^4 + S_\zeta^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right] \\
& + \frac{1}{180} F [35S_\zeta^4 - 30S(S+1)S_\zeta^2 + 25S_\zeta^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] \\
& + D \left[S_\zeta^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + A \vec{S} \vec{I} - g_I \mu_N \vec{H} \vec{I} + P \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]
\end{aligned}$$

где g , g_I – электронный и ядерный гиромагнитные соотношения, μ_B , μ_N – Боровский и ядерный магнетоны, a – параметр кубического нулевого расщепления, F , D аксиальные параметры нулевого расщепления, P – квадрупольный параметр, A – константа сверхтонкого расщепления [119].

Ввиду того, что a и F малы для Mn^{2+} в кубической симметрии, а g - фактор и константа сверхтонкого расщепления изотропны, спин-Гамильтониан будет иметь вид:

$$H = g\mu_B \vec{H} \vec{S} + D \left[S_\zeta^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + A \vec{S} \vec{I} - g_I \mu_N \vec{H} \vec{I} + P \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]$$

Ввиду сильной угловой зависимости переходов $|5/2m\rangle \leftrightarrow |3/2m\rangle$, $|3/2m\rangle \leftrightarrow |1/2m\rangle$, $| - 1/2m\rangle \leftrightarrow | - 3/2m\rangle$, $| - 3/2m\rangle \leftrightarrow | - 5/2m\rangle$ как в порошковых образцах, так и в керамиках возможно зарегистрировать лишь $|1/2m\rangle \leftrightarrow | - 1/2m\rangle$ электронный переход [120]. Негомогенное уширение ЭПР сигнала Mn^{2+} в матрице шпинели связано с анти-сайт дефектами вблизи примесного Mn^{2+} , образованными в результате особенностей синтеза [121].

В работе [120] авторы показали, что в спектре ЭПР примесного Mn^{2+} в матрице $MgAl_2O_4$ помимо линий сверхтонкого расщепления наблюдаются также десять линий запрещенных переходов, а также широкий сигнал, связанный с эффектом D тензора на $M_s \leftrightarrow M'_s$ переходы.

Известно, что константа СТС линий марганца крайне чувствительна к параметрам решетки [122]. Одним из возможных факторов, оказывающих значительное влияние на параметры решетки алюмомагнетической шпинели, является метод её получения и размер кристаллитов. Несмотря на это исследований парамагнитных свойств нанокерамик алюмомагнетической шпинели, легированных ионами марганца, не проводилось.

ЭПР Ti^{3+} в матрице $MgAl_2O_4$

В разных матрицах значение g - фактора парамагнитного Ti^{3+} - центра может варьироваться. Однако вне зависимости от типа матрицы симметрия Ti^{3+} центров остается аксиальной [123]. Спиновый гамильтониан иона Ti^{3+} $S = 1/2$ описывается только эффектом Зеемана без влияния кристаллического поля, наблюдаемого для парамагнитных частиц с электронным спином, строго превышающим $1/2$, как ионы Mn^{2+} [119]. Ионы титана замещают в структуре шпинели ионы Al^{3+} в результате чего, локализуются в октаэдрической координации. В работе [124] было проведено спектроскопическое исследование методом ЭПР примесных Ti^{3+}

центров в монокристалле шпинели, и установлено, что с ростом концентрации ионов Ti^{3+} возникает дополнительный парамагнитный центр, связанный с вакансией в катионной подрешетке вблизи примесного иона титана.

Несмотря на значительное количество работ по исследованию парамагнитных Ti^{3+} центров в таких соединениях как Al_2O_3 , TiO_2 , в керамике $MgAl_2O_4$ указанный тип парамагнитных центров изучен слабо.

1.3.3 Анти-сайт дефекты

Другой тип катионных дефектов – анти-сайт дефекты ионов алюминия и магния. Такие точечные дефекты известны для монокристаллической и поликристаллической алюмомагниевого шпинели и заключаются в локализации иона алюминия в тетраэдрической позиции магния или иона магния в октаэдрической позиции алюминия: $Al_{tetra}^{3+}Mg_{2+}$ или $Mg_{oct}^{2+}Al_{3+}$. Такие дефекты в алюмомагниевого шпинели возможны ввиду близких ионных радиусов алюминия и магния 0,53 Å, 0,58 Å соответственно [56]. В исходном монокристалле, с минимальной долей анти-сайт дефектов их генерация может быть инициирована путем термостимулирования до 700-750 °C [125]. Обратный процесс, при котором возможно уменьшение концентрации анти-сайт дефектов, сводится к быстрому охлаждению кристалла до температур окружающей среды, в результате которого ионам алюминия и магния термодинамически выгоднее занимать их «правильные» структурные узлы [126]. Известно, также, что в поликристаллической шпинели в результате синтеза при высокой температуре с приложенным давлением происходит катионное перемешивание до $\delta \sim 0.3$ [85]. Синтез керамики алюмомагниевого шпинели в условиях высокого давления индуцирует дефекты катионного перемешивания до 70%, рисунок 1.5 [79].

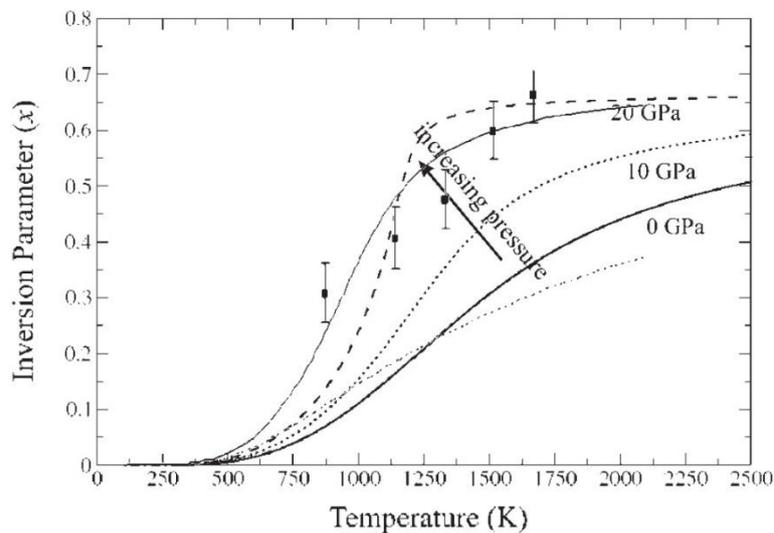


Рисунок 1.5 – Изменение катионного перемешивания шпинели от температуры и давления [79]

Поскольку ионы алюминия и магния являются «соседями» по атомному номеру, а количество нуклонов в их ядрах относительно небольшое, то провести оценку степени катионного перемешивания методами рентгеновской дифракции затруднительно. Оценка концентрации анти-сайт дефектов в матрице шпинели можно дать с помощью оптических и нейтронных методов [85; 125; 126]. Известно, что в результате роста концентрации анти-сайт дефектов, в спектрах рамановского рассеяния, помимо предсказанных теоретико-групповым анализом мод, характерных для шпинели с нормальным распределением катионов по позициям, наблюдаются моды, характерные для анти-сайт дефектов [126]. Спектры фотолюминесценции примесных дефектов также чувствительны к наличию анти-сайт дефектов [125]. Поскольку коэффициенты рассеяния рентгеновского излучения для Mg и Al близки, заселенность катионов по позициям не может быть определена непосредственно рентгеновскими методами, а вместо этого приводится интерпретация изменений средних координационных радиусов с точки зрения изменений в занятости катионов по позициям. Таким образом, изменения длины связей были определены из РФА в работе [127], а мониторинг изменения среды алюминия (в результате обмена между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями) выполнен методом ЯМР ^{27}Al [128–131]. Исходя из немногочисленных высокотемпературных структурных исследований [132] следует отметить, что наблюдаемое с помощью дифракции рентгеновских лучей изменение в координатах атома кислорода и тепловое расширение, может быть объяснено с точки зрения катионного беспорядка.

Метод нейтронографии в отличие от рентгеновской дифракции более чувствителен к легким элементам, благодаря чему можно провести оценку заселенности позиций алюминия и магния [79].

Однако, несмотря на возможные решения с точки зрения анализа катионного перемешивания, на сегодняшний день открытым остается вопрос о возможности контроля дефектов подобного типа в поликристаллической алюмомагниево-шпинели.

1.4 Воздействие высокоэнергетических излучений на структуру и свойства керамики MgAl_2O_4

Наличие сложной элементарной ячейки, кубической кислородной упаковки, а также двух сортов катионов с малым отличием в ионных радиусах приводит к сильному ингибированию роста концентрации точечных дефектов в результате возникновения анти-сайт дефектов в MgAl_2O_4 при высокоэнергетическом воздействии. На рисунке 1.6 показаны кривые объемного набухания образцов MgAl_2O_4 и Al_2O_3 в зависимости от дозы имплантации ионами Ag^+ [133].

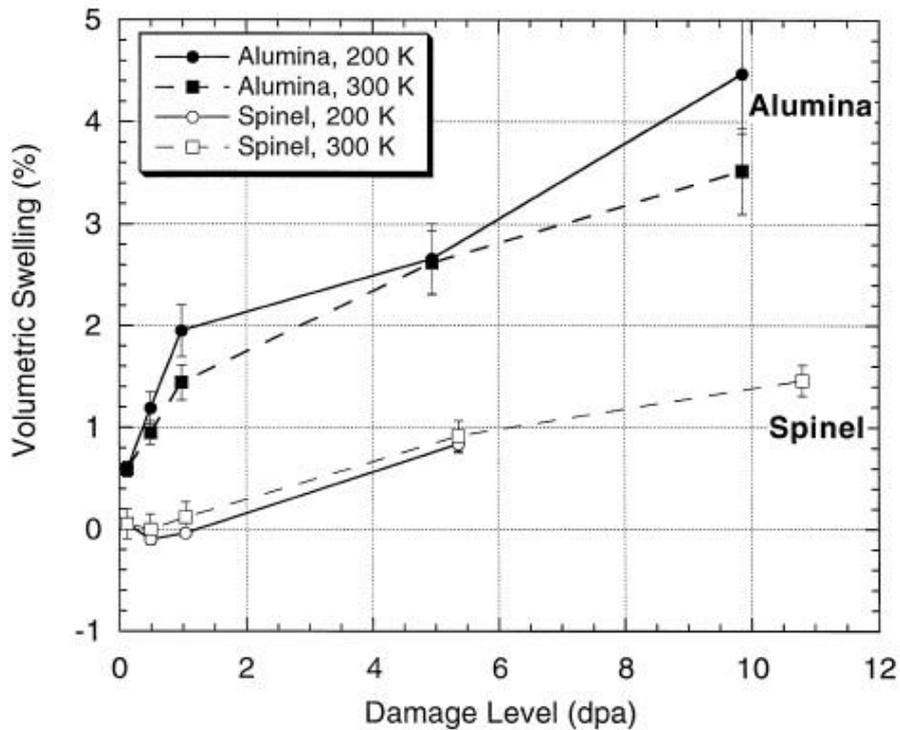


Рисунок 1.6 – Зависимость объемного распухания алюмомагниевого шпинели и оксида алюминия при различном уровне повреждений [133]

Другой важный механизм торможения роста радиационных дефектов заключается в высокой подвижности междоузельных дефектов в шпинели, что ведет к схлопыванию дислокационных петель.

1.4.1 Быстрые нейтроны

Вопрос о причинах замедленного роста образования дислокационных петель и распухания алюмомагниевого шпинели при нейтронном облучении достаточно полно изучен в работах [57], где показано, что в результате возникновения собственных дефектов матрицы при нейтронном облучении, типа дефектов катионного перемешивания происходит схлопывание дислокационных петель. Такой механизм собственного дефектообразования в шпинели препятствует росту радиационно-стимулированных макродефектов, типа трещин или полостей.

Другая важная особенность нейтронного воздействия на шпинель заключается в формировании точечных дефектов в анионной подрешетке. В работах [91; 96] показано, что в результате нейтронного облучения в матрице шпинели формируются F и F⁺ центры, с характерным сигналом в спектрах ЭПР и оптического поглощения. Интересно, однако, что при комбинированном гамма и нейтронном облучении наблюдается радиационный отжиг F и F⁺ центров [134]. Результаты исследования нейтронных воздействий на матрицу шпинели

интересны также с той точки зрения, что само по себе нейтронное облучение является «стерильным» то есть не инициирующим дополнительных примесных дефектов.

1.4.2 Ионное облучение

В отличие от нейтронов, пробег которых в матрице шпинели достаточно большой, бомбардировка ионами стимулирует значительное количество дефектов матрицы в приповерхностном слое. Исследования спектров Резерфордского рассеяния показали, что в кристаллах $MgAl_2O_4$ при ионной бомбардировке (2 – 2,9 МэВ 4He) наиболее устойчивые к смещению, являются ионы Mg^{2+} [135]. Ионы алюминия и кислорода, в отличие от Mg^{2+} демонстрируют линейный рост разупорядочения в зависимости от уровня повреждений ускоренными ионами. Эффект стабильности магниевой подрешетки предположительно связан с тем, что атомы магния формируют ключевые узлы элементарной ячейки, в результате, под воздействием больших доз имплантации происходит разупорядочение внутри элементарной ячейки, но при этом лишь 20% ионов магния также смещается из своих позиций.

Важной особенностью ионной имплантации кристалла алюмомагниевого шпинели является легирование примесным ионом приповерхностного слоя. В зависимости от сорта ионов в нестехиометрических кристаллах шпинели можно проводить ионную модификацию оптических свойств. В результате бомбардировки ионами Mn^{2+} [11] возникают примесные дефекты, оптические характеристики которых (положение и ширина линии фотолюминесценции примесного иона) не проявляют значительных отличий от таковых при допирование матрицы примесными ионами в процессе синтеза. Указанные особенности связаны с высокими локальными температурами (термические пики), возникающими в процессе ионной имплантации.

Ионная бомбардировка нестехиометрических кристаллов ионами Cu^+ исследовалась в ряде работ [136; 137]. Установлено, что при преодолении некоторой пороговой концентрации (путем увеличения дозы имплантации) в приповерхностном слое образуются наночастицы металлической меди. Особенность матрицы шпинели в данном случае проявляется в том, что по сравнению с SiO_2 , в которой размер таких наночастиц достигает 20-30 нм, в шпинели, при таких же дозах имплантации наблюдается сильное ингибирование роста металлического кластера, на порядок величины. Наблюдаемый эффект предположительно связан с высокой радиационной стойкостью алюмомагниевого шпинели, в результате чего мобильность примесных ионов значительно ниже, чем в случае с SiO_2 .

Металлические наночастицы меди в матрице $MgAl_2O_4$ проявляют поглощение электромагнитной энергии с образованием локализованного поверхностного плазмона. Помимо этого, установлено, что электрическое поле, генерируемое диполем металлической наночастицы

при поглощении в пик поверхностного плазмона, приводит к нелинейным оптическим эффектам [136]. Указанные эффекты при бомбардировке ионами меди требуют объяснения механизма кластерообразования металлических наночастиц в матрице шпинели. Также представляет интерес исследование каналов релаксации энергии, поглощенной металлическими наночастицами меди. Кроме этого, исследование температурной стабильности таких наночастиц в матрице шпинели также не изучено.

Другой, характерный для ионной имплантации оксидных диэлектриков, эффект заключается в распространении упругих ударных волн с последующим смещением наименее стабильных ионов из регулярных позиций решетки [136]. Влияние указанного эффекта на матрицу шпинели при ионной имплантации также не исследовалось.

1.4.3 Ускоренные электроны

Глубина проникновения ускоренных электронов гораздо выше ионов, в результате, электронное облучение ведет к формированию дефектов как в приповерхностном слое, так и в объеме материала. Исследований ускоренных электронов на матрицу шпинели немного, но из имеющихся источников известно, что в результате электронной бомбардировки эффективно образуются оптически-активные F^+ и F центры. Используя расчеты по сечениям смещения при упругих столкновениях определена энергия порогового смещения атомов кислорода (130 эВ), эти результаты согласуются с очень большой пороговой энергией смещения (200 эВ) для атомов кислорода при комнатной температуре [12].

1.5 Оптические свойства керамики $MgAl_2O_4$

Ввиду того, что шпинель представляет собой широкозонный диэлектрик с шириной щели приблизительно $E_g \sim 8$ эВ, одним из важных функциональных свойств является оптическая прозрачность. Кроме того, большое значение энергии запрещенной зоны и наличие двух сортов катионов обуславливает перспективность легирования алюмомагниевого шпинели широким спектром ионов, формирующих в запрещенной зоне локальные уровни. Анализ таких уровней и изменений в энергии щели удобно проводить методами оптического поглощения и фотолюминесценции.

1.5.1 Оптическое поглощение

Отсутствие взаимодействия матрицы широкозонных диэлектриков с фотонами, энергия которых лежит в диапазоне $E_{зп} < E_{\text{фотона}} < E_{вз}$ обусловлено наличием запрещенных состояний электронов в таких материалах, которые возникают в результате взаимодействия электронов проводимости с ионными остовами кристалла. Материал ведет себя как диэлектрик если число

электронов проводимости в нем таково, что разрешенные энергетические зоны либо заполнены целиком, либо пусты, поскольку в этом случае электроны не могут перемещаться под действием электрического поля [138].

Расчёт ширины запрещенной зоны в алюмомагниево-шпинели выполнен в работах [22–24]. Авторами [22] было показано, что при расчёте электронной зонной структуры, распределения плотности электронного заряда и оптических свойств MgAl_2O_4 необходимо учитывать линейную дополненную плоскую волну с полным потенциалом. Расчёт ширины ЗЗ в Γ точке зоны Бриллюэна с применением необходимых поправок позволил установить, что $E_{g \text{ теор}} = 7,8$ эВ. Полученный результат сходится с экспериментально определенным значением ($E_{g \text{ exp}} = 7,8$ эВ).

Наличие в матрице шпинели дефектов (собственных или примесных) приводит к формированию в спектре поглощения локальных уровней (оптически-активных центров, центров окраски). Из работ [91; 96] известно, что в результате нейтронного облучения в матрице шпинели возникают вакансии в анионной подрешетке, а сопутствующее гамма-излучение «выбрасывает» электрон из валентной зоны, в результате чего происходит локализация одного или двух электронов на анионной вакансии с образованием F^+ или F центров соответственно. Такие центры являются оптически-активными, и в спектре поглощения характеризуются широкой полосой с энергией максимума при 4,75 эВ и 5,3 эВ соответственно [91]. Несмотря на то, что свечение сформированных в результате нейтронного облучения F и F^+ центров сильно подавлено, они приводят к другому интересному эффекту – увеличению силы осциллятора примесного Cr^{3+} иона на три порядка. Такой значительный прирост вызван снятием запрета на некоторые запрещенные по спину d переходы в результате обменного взаимодействия F центров и иона активатора [15]. Чувствительность F и F^+ центров к температуре исследовалась в монокристаллах в работах [91], где установлено, что в результате нагрева в температурном диапазоне от 100 до 330 °С происходит обесцвечивание наблюдаемого поглощения. Оптическое поглощение F и F^+ центров в керамиках шпинели также изучалось [139; 140]. Несмотря на это, об исследовании центров подобного типа в нанокерамике MgAl_2O_4 не известно. Открытым остается также вопрос о влиянии размерности и режимов синтеза на фундаментальные параметры F и F^+ центров.

Другим распространенным оптически-активным центром является дефект типа анти-сайт, выступающий в качестве ловушки электрона или дырки, в зависимости от типа дефекта ($\text{Mg}|_{\text{Al}^{3+}}$ или $\text{Al}|_{\text{Mg}^{2+}}$). В монокристаллах, дефекты данного типа изучались в работах [13; 15; 141], где было показано, что анти-сайт дефекты образуют оптически-активные центры с энергиями максимумов 3,7 эВ, 4,15 эВ под действием рентгеновского излучения. Стоит отметить, что интенсивность оптически-активных центров на анти-сайт дефектах на порядок меньше таковой для F и F^+

центров. Ввиду этого, в работе [12] предполагается, что широкий пик поглощения при 3 эВ и больше связан с кислородными вакансиями V^{2+}_O – центрами, или агрегатными центрами типа F_2 , или F_2^+ (по аналогии с Al_2O_3 [142])

Известно, также, что в результате поглощения в матрице шпинели на краю запрещенной зоны имеет место возникновение электрон-дырочной пары – экситона [143]. В работе [144] такое поглощение сравнивалось со случаем в простых оксидах (Al_2O_3 , MgO) и $MgAl_2O_4$, и было показано, что поглощение на краю запрещенной зоны в алюмомагниевого шпинели связано с экситонными состояниями. Однако вопрос о каналах релаксации этого возбуждения в $MgAl_2O_4$ остается открытым.

Кроме собственных оптически активных центров в результате легирования $MgAl_2O_4$ металлами группы железа или редкими землями происходит модификация оптических свойств примесными центрами, энергетические уровни которых формируются за счет взаимодействия иона примеси с кубическим кристаллическим полем матрицы шпинели [65]. Расщепление электронных состояний примесных ионов металлов с $3d$ незаполненной оболочкой в кубическом поле шпинели ведет к формированию характерных полос поглощения. При наведении в матрице шпинели методами высокоэнергетического облучения собственных дефектов характер расщепления электронных состояний оптически-активных центров претерпевает изменения.

В керамиках шпинели одним из возможных механизмов влияния на спектроскопические параметры примесных ионов является наведение сильной дефектности при синтезе. Применение сверхвысоких давлений, а также регулировки температурных режимов отжига ведут к изменению размеров кристаллитов, и как следствие, к изменению концентрации поверхностных дефектов. Тем не менее, в керамиках алюмомагниевого шпинели роль собственных дефектов в электронно-оптических свойствах примесных центров изучена слабо.

1.5.2 Люминесценция

Люминесценция – процесс стимулированного испускания квантов света веществом. Люминесценция подразделяется по типу стимуляции, по времени протекания процесса, по участвующим в процессе люминесценции дефектам. Ввиду того, что матрица $MgAl_2O_4$ является подходящей для её легирования широким спектром примесных люминесцентных ионов, и кроме этого характеризуется собственными центрами свечения, удобно разделить свечение собственных дефектов матрицы и примесных люминесцентных центров.

Собственные люминесцентные центры в $MgAl_2O_4$

В качестве собственных люминесцентных центров матрицы $MgAl_2O_4$ следует выделить свечение F и F^+ центров, свечение анти-сайт дефектов, оптические центры экситонного поглощения. В предыдущем параграфе рассматривалось поглощение F и F^+ центров, однако не затрагивался вопрос о том, куда трансформируется поглощенная энергия. Авторами работы [145] установлено, что при высокой концентрации F и F^+ центров наблюдается фотостимулированное свечение с энергией максимума 2,7 эВ, связанное с излучательным каналом переноса энергии с возбужденного на стационарный уровни F и F^+ центров. Однако, в отличие от образующих шпинель оксидов Al_2O_3 и MgO , в которых свечение нейтронно- индуцированных F и F^+ центров достаточно интенсивно, в поликристаллической шпинели процесс люминесценции центров подобного типа сильно подавлен [15; 146; 147]. Тем не менее, синтез шпинели в неравновесных условиях (высокие скорости нагрева и охлаждения, восстановительные условия синтеза) приводят к формированию F и F^+ центров достаточной концентрации, в результате чего регистрируется высокая эффективность люминесценции [21]. Кроме того, установлено, что свечение при 2,7 эВ преимущественно стимулируется при поглощении F^+ центрами, с, вероятно, большим количеством дефектов в первой и второй координационных сферах.

Возбуждение рентгенолюминесценции в кристаллах $MgAl_2O_4$ приводит к свечению широкой неомогенной полосы, в диапазоне 3,15- 4,2 эВ. Авторами [19] предполагается, что за указанный диапазон люминесценции ответственны анти-сайт дефекты. Однако требуются дополнительные исследования для подтверждения этого предположения.

Пожалуй, одним из наиболее спорных, до настоящего времени, моментов в спектрах люминесценции $MgAl_2O_4$ остается полоса, с максимумом при 5,3 эВ. В разных работах при возбуждении люминесценции рентгеновскими квантами регистрировалось свечение, интенсивность которого в значительной степени зависит как от концентрации собственных дефектов, так и примесных [140; 148; 149]. Несмотря на это природа этой полосы не установлена.

Структурные и оптические свойства Cr^{3+} в матрице $MgAl_2O_4$

Хром относится к побочной подгруппе шестой группы четвертого периода периодической таблицы элементов. Электронная структура хрома: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$. В результате взаимодействия электронов d - оболочки с кубическим кристаллическим полем, энергетические уровни свободного иона претерпевают расщепление, формируя локальные уровни в запрещенной зоне оксидных диэлектриков [150; 151], рисунок 1.7.

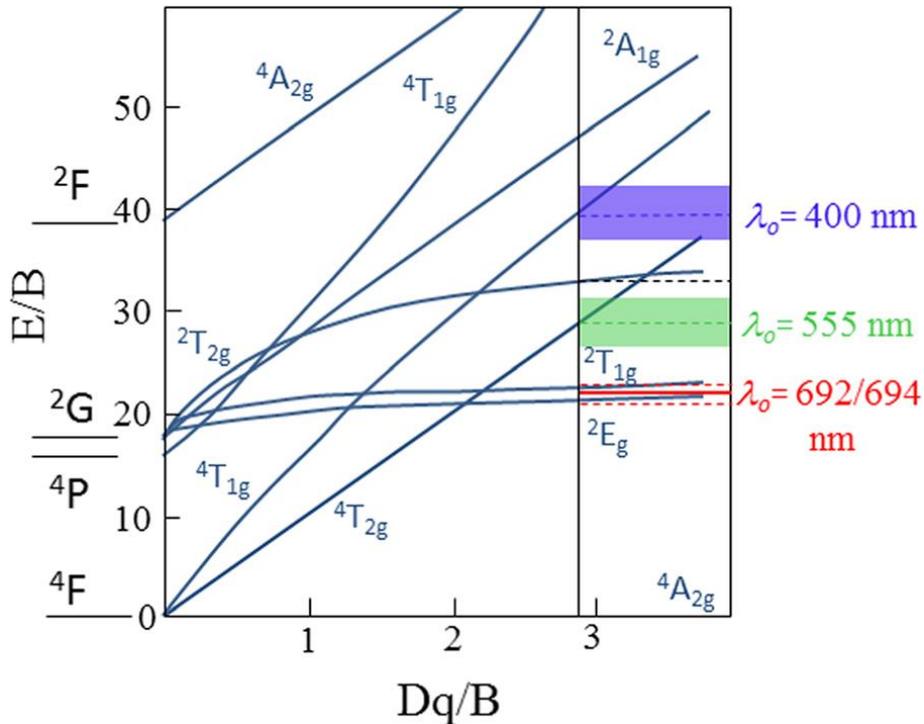


Рисунок 1.7 – Диаграмма энергетических уровней Танабе-Сугано, показывающая расщепление уровней свободных ионов Cr^{3+} (показано слева) в октаэдрическом кристаллическом поле. Сплошная вертикальная черная линия соответствует $Dq / B \sim 2,8$ для рубина, где $B = 918 \text{ см}^{-1}$. Цветными полосами выделены 3 доминирующие полосы поглощения (фиолетовая, зеленая и красная) с центрами около 400, 555 и 692/694 нм соответственно. Красная линия на самом деле состоит из 2 очень близко расположенных линий (расстояние составляет 29 см^{-1}). Красная полоса также является основным излучением (R-линии) для рубина [150]

В идеальном кристалле MgAl_2O_4 ионы Cr^{3+} замещают октаэдрически-координированный ион Al^{3+} (координационное число 6), как и в случае с рубином [150], вследствие чего в электронной d – оболочке остается неспаренный электрон, проявляющий парамагнитные свойства [116]. Расчёт силы кристаллического поля Cr^{3+} в алюмомагниевого шпинели выполнен в работе [101], и показано, что $Dq / B \sim 2,3$, вследствие чего существуют явные отличия спектральных характеристик легированной хромом шпинели и рубина (для последнего $Dq / B \sim 2,8$). Установлено, также, что спектральные характеристики ионов Cr^{3+} крайне чувствительны к изменениям в ближнем окружении (первая, вторая координационная сфера). Такие нарушения приводят к изменениям силы кристаллического поля, вследствие чего происходит смещение максимумов энергии оптических переходов ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{2g}$ [101]. Ионный радиус Cr^{3+} больше таковых для алюминия или магния и составляет порядка $0,61 \text{ \AA}$ [85]. В работах [152; 153] установлено, что при легировании шпинели хромом до 1 масс% происходит рост параметра

решетки. Кроме того, показано, что в результате синтеза стеклоподобных керамик шпинели при концентрации оксида хрома свыше 2 вес% происходит значительный рост зерен при синтезе.

Другая структурная особенность примесных ионов Cr^{3+} заключается в концентрационном тушении фотолюминесценции при концентрациях свыше 5 масс% [154], вследствие излучательно-реабсорбционного переноса энергии между Cr-Cr ионами. Флюоресценция излучательного перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ поглощается другими ионами Cr^{3+} в результате обратного перехода с поглощением ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ [155].

Чувствительность люминесцентных характеристик примесных ионов Cr^{3+} в алюмомагниевого шпинели к структурным флуктуациям или дефектам в первой и второй координационной сфере изучалась в работах [156; 157], где показано, что в результате колебательных переходов (релаксации терма в минимум энергии) в спектрах люминесценции Cr^{3+} может проявляться структура фоннных колебаний. Дефекты в катионной подрешетке вблизи изолированных ионов Cr^{3+} приводят к уширению полос излучательных переходов [51] и проявлению дополнительных максимумов в спектрах фоннных повторений [156]. При высоких концентрациях Cr^{3+} в спектрах люминесценции возникают новые оптические переходы, характерные для Cr-Cr пар, в результате сильного тригонального искажения октаэдрической позиции [156].

В работах [51; 101] проведено исследование кинетики излучательных переходов Cr^{3+} в матрицах алюмомагниевого шпинели. Установлено, что излучательный переход в результате которого наблюдается свечение R линий Cr^{3+} осуществляется в основном за счет спин-запрещенных переходов ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$. Авторами работы [158] показано, что в спектре фотолюминесценции Cr^{3+} в матрице MgAl_2O_4 существует также короткоживущая K – полоса свечения (15500 cm^{-1}), близкая по энергии к R линии. Такое свечение вызвано электрически дипольным переходом иона ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$.

Как было показано выше, изолированные ионы Cr^{3+} являются структурно-чувствительными индикаторами в матрице MgAl_2O_4 . Несмотря на значительную работу по исследованию Cr^{3+} в матрице кристаллической алюмомагниевого шпинели, исследование прозрачных нанокерамик со следовыми примесями хрома отсутствуют.

Структурные и оптические свойства Mn^{2+} в матрице MgAl_2O_4

Примесные ионы марганца занимают в структуре шпинели преимущественное тетраэдрические позиции $\text{Mg}^{2+}_{\text{tet}}$, однако, в отличие от Cr^{3+} могут локализоваться и в сформированных кислородными ионами октаэдрах. Таким образом, примесь Mn^{2+} изоморфно замещает Mg^{2+} . Марганец, в отличие от хрома, в своей электронной 4s оболочке имеет два спаренных электрона. В результате, в матрице шпинели Mn^{2+} имеет электронную конфигурацию:

$1s_2, 2s_2, 2p_6, 3s_2, 3p_6, 3d_5$. Энергетические уровни иона Mn^{2+} в свободном состоянии и в кристаллическом поле показаны на рисунке 1.8.

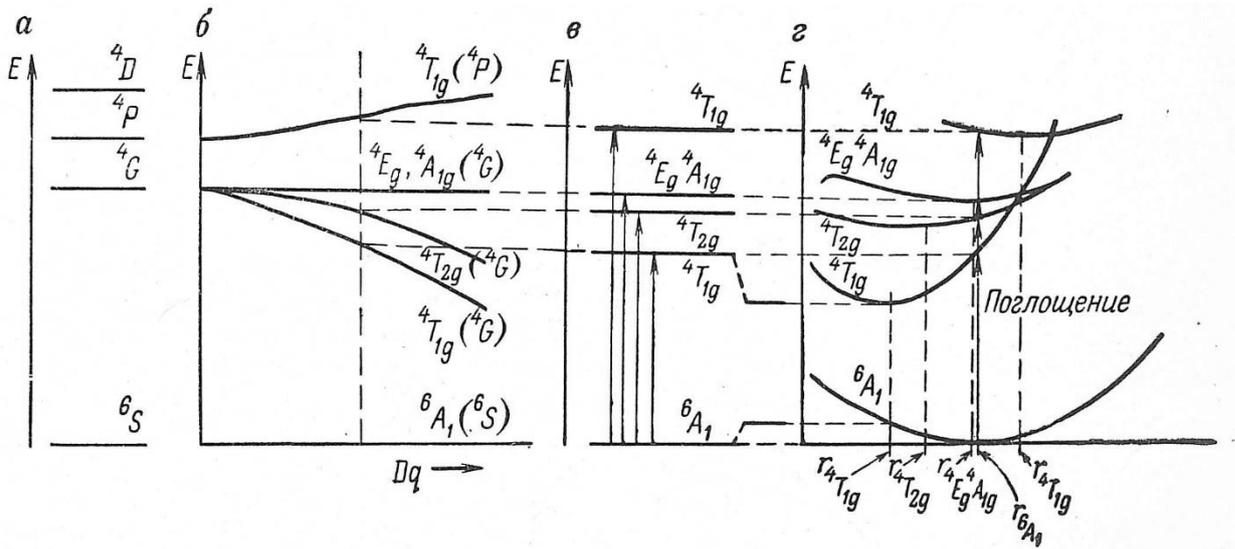


Рисунок 1.8 – Конфигурационные кривые иона Mn^{2+} . Свободный ион Mn^{2+} – а, уровни иона Mn^{2+} в кристалле в зависимости от силы кристаллического поля Dq – б, уровни иона Mn^{2+} при определенном Dq – в, изменение энергии электронных состояний в зависимости от расстояния r $Mn - O$ в разных состояниях – г [155]

В результате воздействия кристаллического поля на ион Mn^{2+} энергетические уровни расщепляются, и как следствие, возникает ряд характерных полос поглощения. В монокристалле с низкой концентрацией дефектов спектр фотолюминесценции примесного Mn^{2+} в $MgAl_2O_4$ характеризуется узкими линиями, в результате расщепления симметрией меньшей, чем тетраэдрическая. Однако дефекты в катионных подрешетках приводят к неомогенному уширению спектральных линий [159]. Как видно из рисунка 1.8 б, спектральные характеристики примесного Mn^{2+} в различном кристаллическом поле могут значительно отличаться. В шпинели главными структурными позициями Mn^{2+} являются тетраэдрические и октаэдрические. Поскольку, согласно [155] сила кристаллического поля Dq для тетраэдрической позиции отличается от октаэдрической приблизительно: $Dq_{tet} = 4/9 Dq_{oct}$, то при переходе из октаэдрической позиции в тетраэдрическую будет наблюдаться характерный сдвиг полос поглощения и люминесценции из красной в зеленую область спектра.

Другая структурная особенность примесного марганца заключается в возможности его локализации в некоторых соединениях типа $Mn(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$ в трехвалентном состоянии. При этом марганец имеет октаэдрическое окружение, а спектр поглощения в видимой части характеризуется широкой линией с максимумом при 470 нм.

Интересной особенностью трехвалентного марганца является выраженный дихроизм в результате расщепления термина 5T_2 в тригональном поле, одновременно с эффектом Яна-Теллера [160–162]. О стабильном Mn^{3+} в матрице $MgAl_2O_4$ в литературе информация отсутствует, однако в работе [163] свечение примесного марганца в красной области связывают с переносом заряда метастабильного Mn^{3+} на Mn^{2+} в результате излучательного перехода.

Таким образом, можно заключить, что примесный ион марганца, по аналогии с ионом хрома является структурно-чувствительным индикатором в матрице $MgAl_2O_4$, причем, в отличие от ионов хрома, марганец может локализоваться как в тетраэдрических, так и в октаэдрических позициях. Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию структурных и оптических свойств монокристаллической шпинели, легированной примесными ионами Mn отсутствует информация о подобных исследованиях примесного Mn в прозрачных нанокерамиках шпинели.

1.6 Постановка цели и задач работы

Как следует из приведенного обзора, оптическая керамика алюмомагниевого шпинели является перспективным функциональным материалом фотоники, оптоэлектроники и лазерной техники. Выбор метода синтеза прозрачной керамики определяет ряд структурных особенностей, таких как размер зерен, их кристалличность, остаточные микронапряжения. Вместе с тем, анализ литературных данных показывает, что требуется детальное исследование фундаментальных физических закономерностей чистых прозрачных керамик $MgAl_2O_4$, поскольку добавки при синтезе могут приводить к росту концентрации агрегатных дефектов.

Радиационное воздействие приводит к значительным изменениям в электронно-оптических свойствах стехиометрических и нестехиометрических кристаллах алюмомагниевого шпинели. Однако в керамической модификации шпинели исследования влияния синтеза и ионизирующего излучения на матрицу представлены не полно. Таким образом, интерпретация процессов радиационно-индуцированного дефектообразования, а также процессов образования дефектов в результате различных методов получения керамик затруднительна.

Собственные и примесные дефекты алюмомагниевого шпинели, возникающие в результате синтеза, а также интенсивной радиации, свидетельствуют о большой стабильности матрицы шпинели к высокоэнергетическим процессам. Эволюция указанных дефектов, а также их фундаментальные электронно-оптические характеристики напрямую зависят от электронной структуры шпинели, однако информация об исследовании электронно-оптических свойств собственных и примесных дефектов в прозрачных керамиках $MgAl_2O_4$ носит не полный характер и требует детального изучения для выяснения природы и процессов, протекающих с их участием.

Наличие двух типов катионных позиций в алюмомагниево-шпинели открывает возможности для модификации электронно-оптических свойств широким рядом примесных оптически-активных ионов. Вместе с тем, возможность локализации собственных и примесных катионов в анти-сайт позициях модифицирует энергетическую структуру дефектов. Процессы образования и диссипации анти-сайт дефектов в керамической $MgAl_2O_4$ представляют интерес, поскольку такие дефекты в значительной мере определяют электронные и оптические свойства матрицы.

Основываясь на анализе литературных данных о современном состоянии проблемы прозрачных оксидных керамик были сформулированы цель и задачи исследования. Цель настоящей диссертационной работы – комплексное исследование структурно-морфологических особенностей, механизмов дефектообразования и электронно-оптических свойств прозрачных нанокерамик $MgAl_2O_4$.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Осуществить синтез нанокерамики методом термобарической закалки нанопорошка. Проанализировать кристаллографические параметры, морфологию и комбинационное рассеяние света нанокерамики $MgAl_2O_4$, полученной в результате различных условий синтеза и концентрации примесного марганца.
2. Провести анализ парамагнитных состояний собственных и примесных дефектов нанокерамики $MgAl_2O_4$, сформированных при различных типах высокоэнергетического воздействия (электронная бомбардировка, термобарический синтез).
3. Исследовать фотонно-абсорбционные эффекты, а также закономерности и механизмы оптического возбуждения-релаксации в прозрачной керамике шпинели.
4. Исследовать модификацию микроструктуры и электронно-оптических свойств оптической керамики шпинели импульсной ионной имплантацией меди и провести анализ электронно-оптических свойств матрицы.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1 Объекты исследования и методы их получения

Настоящая работа посвящена исследованию прозрачной керамики алюмомагниево-шпинели в наномодификации. В качестве эталонов были выбраны микрокристаллические керамики и природные монокристаллы $MgAl_2O_4$ с микропримесями Mn^{2+} и Cr^{3+} .

2.1.1 Синтез нанокерамик

Нанопорошок $MgAl_2O_4$ шпинели был синтезирован методом соосаждения из растворов нитратов магния и алюминия марки ОСЧ (особо чистых для анализа) [164; 165] при контролируемом pH. После осаждения полученный гель высушивался при температуре 150 °С в течение суток с образованием золя. Дальнейший отжиг золя при 1000 °С проводился на воздухе, в течение двух часов.

Для получения прозрачной керамики использовали метод закалки под давлением. Эксперименты проводили на гидравлическом прессе в стандартной камере высокого давления типа «тороид». Предварительно прокаленный в вакуумной печи нанопорошок исходной шпинели ($T=500$ °С, 3 часа) плотно набивали в графитовый стаканчик, служащий одновременно нагревателем, и помещали в контейнер из литографского камня – природного минерала, состоящего в основном из карбоната кальция $CaCO_3$. Для предотвращения загрязнения углеродом внутренние стенки графитового нагревателя изолировали платиновой фольгой. Образец подвергали сжатию между наковальнями прессы до необходимого давления, а затем повышали температуру. После выдержки при заданной температуре в течение 10 минут образец, находящийся под давлением, закалывали путем резкого снижения температуры, а затем давления. Давление измеряли по калибровочным кривым Vi и Sn . Температуру контролировали по мощности тока, проходящего через графитовый нагреватель. Полученную компактную таблетку диаметром 4 мм и высотой 6 мм извлекали для дальнейших измерений.

Режимы синтеза нанокерамики, используемые в настоящей работе, представлены в таблице 2.1. Температура синтеза во всех случаях составляла 600 °С. Аттестация полученных образцов выполнена с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии.

Таблица 2.1 – Режимы синтеза нанокерамики

Давление, ГПа	Время выдержки, мин.	Состав нанопорошка	Краткое обозначение
4	30	$MgAl_2O_4:Gd$	АГД1
5	30	$MgAl_2O_4:Gd$	АГД2
0	0	$Mg_{0,655}Al_{2,230}O_4$	А1
2	10	$Mg_{0,655}Al_{2,230}O_4$	А2
4	10	$Mg_{0,655}Al_{2,230}O_4$	А3
6	10	$Mg_{0,655}Al_{2,230}O_4$	А4
8	10	$Mg_{0,655}Al_{2,230}O_4$	А5
9	10 (без нагрева!)	$Mg_{0,655}Al_{2,230}O_4$	А6
5	30	$MgAl_2O_4$	АМШ
0	0	$Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$	АМХ1
2	10	$Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$	АМХ2
4	10	$Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$	АМХ3
6	10	$Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$	АМХ4
8	10	$Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$	АМХ5
9	10	$Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$	АМХ6
0	0	$Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$	АМЛ1
2	10	$Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$	АМЛ2
4	10	$Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$	АМЛ3
6	10	$Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$	АМЛ4
8	10	$Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$	АМЛ5

2.1.2 Эталонные образцы

Эталонные образцы микрзернистой керамики со следовыми примесями хрома и марганца получены методом горячего одноосного прессования нанопорошка $MgAl_2O_4$ в графитовой пресс-форме. Температура синтеза составляла 1550 °С, время выдержки 1 час, давление составляло 35 МПа [166]. Средний размер зерен прозрачной микрокерамики составляет 5 мкм.

В качестве эталона монокристалла был использован природный монокристалл с примесями Cr^{3+} и Mn^{2+} .

2.2 Экспериментальные методики аттестации и исследования образцов

Аттестация и исследование образцов выполнено на современном оборудовании, с использованием стандартных методик.

2.2.1 Рентгеновский и рентгеноструктурный анализ

Фазовый состав промежуточных и конечных продуктов синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа. Все рентгенограммы были сняты на дифрактометре STADI-P (STOE), оснащенный линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемка проводилась в $\text{Cu K}\alpha_1$ -излучении в интервале углов 2θ 5° – 120° с шагом 0.02° . В качестве внешнего либо внутреннего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки $a = 5.43075(5)$ Å. Идентификация дифракционных данных проводилась с использованием базы данных PDF2 (Powder Diffraction Files, Release 2009, International Center for Diffraction Data, США).

Дальнейшее уточнение кристаллической структуры проведено методом полнопрофильного анализа порошковых рентгеновских дифракционных данных. Модель кристаллической структуры MgAl_2O_4 определяли прямым методом на основе пакета программ EXPO 2009 [167] и далее проводили ее уточнение методом Ритвельда [168] с использованием программы GSAS [169; 170]. Программа основана на подгонке модельной дифрактограммы к экспериментальной при варьировании аппаратурных (вид функции, описывающей профиль линий, коэффициенты фона, полуширины линий) и структурных (параметры кристаллической решетки, координаты атомов, заселенность позиций, тепловые факторы) параметров. Критериями расшифровки служили факторы сходимости: R_{wp} , R_p , $R_{(F^2)}$ и χ^2 , величины которых должны быть минимальными на окончательном этапе уточнения кристаллической структуры [171]. Профили пиков описывались с использованием функции псевдо-Войта (2.1):

$$I(2\theta) = x * L(2\theta) + (1-x) * G(2\theta) \quad (2.1),$$

где L и G компоненты функции Лоренца и Гаусса, соответственно.

Угловая зависимость ширины пика (2.2) задавалась следующим соотношением:

$$(\text{FWHM})^2 = U \text{tg} 2\theta + V \text{tg} \theta + W \quad (2.2),$$

где FWHM – ширина линии на полувысоте, U и V – нормировочные кривые, относящиеся к параллельным и антипараллельным позиции коллиматора рентгеновского излучения, W – аппаратная функция.

Фон описывали полиномом Чебышева максимального тридцать шестого порядка.

2.2.2 Рамановская спектроскопия

Дополнительным методом анализа структуры алюмомагниевого шпинели является исследование фононных колебаний оптической ветви методом Рамановской спектроскопии.

Рамановская спектроскопия выполнена на конфокальном спектрометре LabRam HR800 Evolution, Horiba, оснащенным 488, 520 и 633 нм лазерными диодами, криостоликом с возможностью установки температуры в диапазоне от 70 до 300 К, а также SSD камерой высокого разрешения. Вычитание люминесцентного фона осуществлялось посредством постройкой базовой фоновой линии в предположении экспоненциальной зависимости полосы люминесценции.

2.2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования электронных состояний материала носят фундаментальный характер, поскольку позволяют провести физико-химическую оценку реализуемых электронных связей. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно также провести оценку вклада электронных состояний отдельных ионов в формирование валентной полосы. Ввиду того, что пробег электрона крайне мал, информация об электронных состояниях аккумулируется с тонкого приповерхностного слоя (5-10 нм). Таким образом, РФЭС является мощным методом изучения электронных особенностей как основных уровней, так и валентных состояний материалов.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной эмиссии сняты на спектрометре Thermo Scientific K-Alpha+ XPS. Для измерений использовался монохроматизированный источник рентгеновского излучения Al K α с диаметром зонда 400 мкм при давлении 5×10^{-6} Па. Калибровка спектров осуществлялась по положению *1s* – линии углерода $E = 285,0$ эВ.

2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Анализ поверхности нанокерамик выполнен на сканирующем электронном микроскопе SIGMAVP (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении электронов 3 кэВ. Детектирование отраженных электронов выполнено посредством детектора вторично-отраженных электронов (In-less) в условиях высокого вакуума.

Анализ полученных микрофотографий выполнен в графической среде Photoshop.

2.2.5 Оптическая абсорбционная спектроскопия и расчет концентрации оптически-активных центров

Оптическая спектроскопия является эффективным методом исследования природы собственных и примесных дефектов структуры, а также зонных особенностей полупроводников и диэлектриков. Метод оптической абсорбционной спектроскопии заключается в измерении падения интенсивности монохроматического излучения, прошедшего через оптическую среду.

Падение интенсивности прошедшего через оптическую среду монохроматического света в общем виде подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера: $I(l) = I_0 e^{-k_\lambda l}$, где $I(l)$ – интенсивность света, прошедшего через слой вещества толщиной l , I_0 – интенсивность света на входе в вещество, k_λ – показатель поглощения.

В алюмомагнетитовой шпинели указанное падение может быть обусловлено рядом факторов:

- Поглощением локализованных зонных состояний;
- Упругое рассеяние на макроскопических дефектах типа пор, границ зерен, интерфейсов;
- Поглощение собственных дефектов структуры, формирующих локальные уровни в запрещенной зоне матрицы
- Поглощение примесными центрами.

Количество оптически-активных центров пропорционально интенсивности их поглощения. Используя выражение Смакулы-Декстера (2.3) можно определить концентрацию оптически-активных центров.

$$n = 0,87 \times 10^{17} [a_0 / (a_0^2 + 2)] (\Delta E / f) \times k_0 \quad (2.3),$$

где n – концентрация центров поглощения, a_0 – показатель преломления вблизи максимума поглощения (1,72 для монокристалла АМШ [172]), ΔE – полуширина на половине высоты, f – сила осциллятора, k_0 – коэффициент поглощения в точке максимума.

Измерение оптического поглощения выполнено на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer) с одним монохроматором. Минимальная установка шага монохроматора 0,1 нм, в монохроматоре применена оптическая схема Черни-Тернера. Спектрофотометр оснащен двумя детекторами-фотодиодами с расширенным динамическим диапазоном, переменной шириной выходной щели монохроматора (0,5; 1; 2; 4 нм) диапазон измерений от 1100 до 190 нм. Спектрофотометр также оснащен двумя автоматически переключающимися источниками излучения – дейтериевой лампой, работающей в диапазоне длин волн 200-350 нм и галогенной лампой накаливания, работающей в области длин волн 350-1100 нм. Прибор производит запись оптической плотности, которая соотносится с коэффициентом поглощения: $\alpha = 2,3 \times D \times l$; где D – оптическая плотность, l – толщина образца.

2.2.6 ЭПР спектроскопия

Метод электронного парамагнитного резонанса позволяет исследовать структурные и магниточувствительные свойства дефектов, с локализованным неспаренным электроном. В результате приложения внешнего магнитного поля \mathbf{H} спин такого электрона начнет прецессировать в направлении вектора этого поля, а для энергетических уровней электрона

снимется вырождение. Дополнительная стимуляция электрона электромагнитным излучением инициирует переходы электрона в возбужденные состояния. Условие резонанса, при котором осуществляются такие переходы записывается как $h\nu = g\beta H$. Развертка магнитного поля в заданном диапазоне при постоянной энергии электромагнитного возбуждения позволяет получать ЭПР спектры. Поглощение энергии СВЧ поля наблюдается в том случае, если между уровнями существует разность заселенностей. В равновесном состоянии разность заселенностей определяется бoльцмановским распределением $\frac{N_+}{N_-} = \exp(g\beta H/kT)$. Отсутствие роста ЭПР сигнала с увеличением мощности СВЧ излучения свидетельствует о насыщении. Характер кривой насыщения отражает элементарные спин-спиновые и спин-решеточные взаимодействия метод оценки которых приведен в [173]. Ввиду технологических особенностей, запись спектров ЭПР проводится при фиксированном значении электромагнитного излучения, с разверткой магнитного поля [174].

В настоящей работе для исследования спектров ЭПР использовался спектрометр ELEXSYS 580 (Bruker) с резонансной частотой 9,87 GHz (X - band). Измерения выполнялись комнатной температуре. Сигнал кварцевой пробирка фирмы Bruker учтен в результате вычитания. Проведена нормировка ЭПР сигнала на массу образцов.

Для определения концентрации парамагнитных центров использовался стандартный образец УКМВ с количеством парамагнитных центров $5 \times 10^{17} \pm 5\%$, ширина линии поглощения 6,45 Гаусс, g-фактор линии составляет 2,0085.

2.2.7 Расчет силы осциллятора оптически-активных центров

Одним из фундаментальных параметров оптически-активных центров является сила осциллятора. Оптические методы определения силы осциллятора описаны в работе [175]. Однако, в случае, когда оптически-активным центром является парамагнитный дефект его сила осциллятора может быть рассчитана исходя из указанного выше выражения (2.3). Оценка концентрации оптически-активных центров дается исходя из анализа ЭПР спектров, после чего сила осциллятора рассчитывается из 2.4:

$$f = 0.87 \times 10^{17} \left[\frac{a_0}{(a_0^2 + 2)2} \right] \left(\frac{\Delta E}{n} \right) \times k_0 \quad (2.4),$$

Полное описание переменных дано в пункте 2.2.5.

2.2.8 Фотолюминесцентная спектроскопия

В запрещенной зоне алюмомагнетитовой шпинели собственные и примесные оптически-активные центры формируют набор дискретных уровней поглощения. Оптическая абсорбционная спектроскопия позволяет идентифицировать эти уровни по характерным экстремумам. Дальнейшее исследование таких возбужденных состояний может быть реализовано с применением люминесцентных методов. Таким образом, задачи люминесцентной спектроскопии заключаются в изучении механизмов релаксации энергии ионов и дефектов при переходе из возбужденного в стационарные состояния.

В настоящей работе для исследования возбужденных состояний керамики были использованы три типа люминесцентной спектроскопии: рентгенолюминесценция, вакуумная ультрафиолетовая (ВУФ) люминесценция, люминесцентная спектроскопия ближнего УФ и видимого диапазона.

Рентгенолюминесцентная спектроскопия

Рентгенолюминесценция измерялась с использованием синхротронного излучения на накопителе ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Спектры построены с учетом спектральной чувствительности ФЭУ. Фоновое свечения держателя образцов учтено. Это же оборудование использовалось для записи кинетики полос рентгенолюминесценции.

ВУФ люминесцентная спектроскопия

Температурные зависимости спектров поглощения и люминесценции были получены при помощи спектроскопического комплекса McPherson VuVAS 1000 PL. Установка оснащена высокопроизводительными вакуумными монохроматорами The Model 225, сфокусированным дейтериевым источником света, камерой для образцов с возможной фиксацией нескольких объектов, набором детекторов и системой турбомолекулярных насосов, обеспечивающей вакуум на уровне 10^{-4} Па.

Спектральные щели входного и выходного монохроматоров составляли 0,5 нм, точность установки длины волны – 0,1 нм. Разрешающая способность составляла не менее 0,1 нм. Рабочий диапазон длин волн составлял 120-500 нм для режима оптического поглощения и 300-800 нм для режима фотолюминесценции.

Люминесцентная спектроскопия ближнего УФ и видимого диапазона

Спектры фотолюминесценции и возбуждения регистрировались при помощи спектрофлуориметра Horiba FluoroLog3. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа мощностью 450Вт. Тракт возбуждения спектрофлуориметра оснащен двойным монохроматором, спектральное разрешение которого составляет от 200 до 850 нм. Эмиссионный тракт оснащен многоканальным монохроматором с установленной турелью на 3 дифракционные решетки (1200, 600, 100 шт/мм). Спектральное разрешение эмиссионного

монохроматора составляет от 200 до 850 нм. В качестве детектора использовалась матричная CCD камера HORIBA Synapse с фотоэлементами InGaAs, обеспечивающая соотношение сигнал/шум лучше, чем 20000/1. В качестве охлаждения в Synapse используется термоэлектрическое охлаждение до -95°C , что уменьшает темной ток до минимума без жидкого азота. Разрешающая способность составляла не менее 0,1 нм. Единое программное обеспечение FluorEssence на базе Origin обеспечивало полное управление всеми модулями и аксессуарами FluoroLog 3.

2.2.9 Дополнительные методики и статистическая обработка экспериментальных данных

Облучение высокоэнергетическими 10МэВ электронами выполнено на промышленном ускорителе УЕРЛ – 10С флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Образцы во время облучения помещались на специальную водоохлаждаемую камеру. Температура при облучении не превышала 70°C .

Облучение ускоренными 130кэВ электронами выполнено на импульсном линейном ускорителе РАДАН-ЭКСПЕРТ, плотностью тока 60 A/cm^2 . Время импульса 1 нс. Флюенс при этом составил $\sim 2,4 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Импульсная-плазменная модификация выполнена ионами Cu^{2+} в атмосфере аргона флюенсом от 5×10^{15} до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Ускоряющее напряжение ионов составляло 30 кВ, время импульса 0,4 мс, ток разряда 60 А. Более детально установка для ионной имплантации описана в [176].

Симуляция распределения ускоренных ионов в приповерхностном слое матрицы керамики шпинели выполнено в программной среде SRIM2013 с использованием алгоритма Монте-Карло [177] в результате проведения 10000 симуляций.

Методики анализа воспроизводимости и ошибок результатов измерений

Проведя серию аналитических определений той или иной характеристики образца (не менее 5 параллельных определений), прежде всего необходимо выявить те из полученных результатов, которые следует признать грубо ошибочными (промахами) Для этого при объеме выборки $3 \leq n \leq 10$, как правило, используют так называемый Q–тест. С этой целью все результаты располагают в порядке возрастания их значений: $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$, т.е. представляют в виде упорядоченной выборки. Так как грубо ошибочными могут являться либо наименьшее значение x_1 , либо наибольшее x_n , либо x_1 и x_n одновременно, то для первой и последней вариант выборки необходимо рассчитать значения Q-критерия по формулам 2.5 и 2.6:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}, \quad (2.5)$$

$$Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad (2.6),$$

где $x_n - x_1$ – размах варьирования.

Полученные значения Q сравнивают с табличным значением для данного объема выборки при доверительной вероятности 90% (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Численные значения Q -критерия при доверительной вероятности P и объеме выборки n

P	n							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90%	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
95%	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
99%	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Если Q_1 или Q_n окажется больше соответствующего табличного значения при данном n , то соответственно x_1 или x_n исключается из выборки как грубо ошибочный результат. Для оставшихся $n-1$ значений повторяют Q -тест. В том случае, когда и Q_1 , и Q_n окажутся больше табличного значения, то промахами являются одновременно x_1 и x_n . После исключения их из выборки повторяют Q -тест до тех пор, пока не будут отброшены все результаты, полученные с недопустимо большими погрешностями.

После исключения промахов:

а) рассчитывают среднее арифметическое значение (\bar{x}), отклонение каждой величины от среднего значения ($x_i - \bar{x}$), квадраты отклонений $(x_i - \bar{x})^2$ (2.7, 2.8):

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2.7),$$

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (2.8),$$

б) находят стандартное отклонение выборки S (2.9);

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.9),$$

в) рассчитывают стандартное отклонение среднего $S_{\bar{x}}$ (2.10);

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.10),$$

г) находят полуширину доверительного интервала, формула 2.11;

$$\delta = \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}} = t_{p,f} S_{\bar{x}} \quad (211),$$

при доверительной вероятности $P = 95\%$ и числе степеней свободы $f = n - 1$.

Окончательный результат анализа представляется в виде доверительного интервала:
 $x = \bar{x} \mp \delta$.

Воспроизводимость определения характеризуется величиной доверительного интервала и относительным стандартным отклонением S_r . Чем меньше доверительный интервал и относительное стандартное отклонение, тем лучше воспроизводимость.

При условии отсутствия систематических погрешностей относительная (процентная) погрешность E_r вычисляется по формуле 2.12, а относительное стандартное отклонение S_r по формуле 2.13:

$$E_r = \frac{\delta}{\bar{x}} \cdot 100\% , \quad (2.12)$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% , \quad (2.13)$$

Анализ выполнен правильно, если действительное значение определяемой величины "Т" не выходит за пределы доверительного интервала, найденного для среднего результата анализа при доверительной вероятности $P = 95\%$, а относительное стандартное отклонение S_r меньше или равно 0,5%.

Если же действительное значение "Т" выходит за пределы доверительного интервала, то имеет место систематическая погрешность. Относительная (процентная) систематическая погрешность вычисляется по формуле 2.14:

$$E_r^s = \frac{|\bar{x} - T|}{T} \cdot 100\% . \quad (2.14)$$

2.3 Выводы

1. Разработана и апробирована методика получения прозрачных наноразмерных керамик $MgAl_2O_4$ различной стехиометрии и примесного состава методом термобарического синтеза.

2. Приведены методические приемы изучения концентрации оптически- и магнитоактивных дефектов, а также оценка фундаментальных спектроскопических параметров.

3. Рассмотрены методические вопросы проведения исследований с использованием ускорителя электронов, ионов и синхротронного излучения для регистрации оптического поглощения, и люминесценции образцов в видимой и УФ областях спектра.

4. Описана методика оценки воспроизводимости и ошибок измерений.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЗРАЧНОЙ НАНОКЕРАМИКИ $MgAl_2O_4$, СИНТЕЗИРОВАННОЙ В ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Керамики алюмомагниевого шпинели используются как оптические среды. Важным критерием оптической среды является структура и морфологические особенности, что в целом определяет применимость изделия. Исследования структурных характеристик стехиометрических нанокерамик с примесью Cr^{3+} выполнено в работе [10]. Тем не менее, в литературе отсутствует сравнительный анализ кристаллографических параметров нано- и микро-модификации алюмомагниевого шпинели. Вместе с тем, не исследована роль параметров термобарического синтеза в формировании макро-дефектов в нанокерамиках шпинели. Кроме того, не изучено влияние нестехиометрии и примесей на структурно-чувствительные и морфологические параметры (параметр решетки, микронапряжения и др.) шпинели.

В настоящем разделе представлены результаты исследования кристаллографических, морфологических и фоновых свойств нанокерамик алюмомагниевого шпинели, формирующихся в результате термобарического синтеза при разных давлениях. Приведен анализ влияния нестехиометрии и примеси марганца в нанокерамике на постоянную решетки, микронапряжения, а также область когерентного рассеяния.

3.1 Кристаллографические параметры и микронапряжения

Дифрактограммы исходного нанопорошка, нанокерамики, а также микрокерамического образца для сравнения показаны на рисунке 3.1.

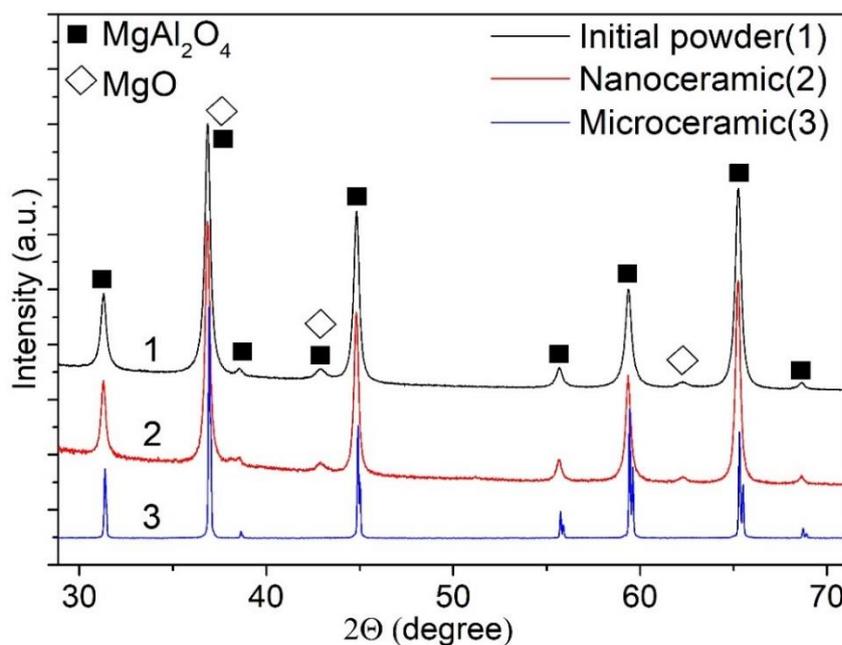


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы шпинели в разном структурном состоянии

Результаты полнопрофильного анализа дифрактограмм в программной среде GSAS приведены в таблице 1.1. Несмотря на микрозернистость эталонного образца, область когерентного рассеяния (ОКР) такого материала составляет 180 нм.

Положение рефлексов на дифрактограмме эталона и синтезированных нанокерамик полностью совпадает с кубической фазой $MgAl_2O_4$, пространственная группа $Fd\bar{3}m$. Фазовый анализ нанокерамики и нанопорошка свидетельствует о присутствии 96,7% $MgAl_2O_4$. Незначительное присутствие примесного 3,3% MgO (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) связано с применяемой в работе методикой синтеза нанопорошка, при которой прореагировал не весь оксид магния.

Таблица 3.1 – Параметры ячейки микро- и нанокерамики, а также исходного нанопорошка

Образец	Фазовый состав	Постоянная решетки, Å	Микро-напряжения, МПа	Объем элементарной ячейки, Å ³	Элементарные углы, α, β, γ	ОКР, нм
Микрокерамика (S37)	$MgAl_2O_4$ 100%	8,0857(5)	71	528,6	90 ⁰ , 90 ⁰ , 90 ⁰	180
Нанокерамика (АМШ)	$MgAl_2O_4$ (97,1%) MgO (2,9%)	8,0844 4,2126	919	528,2	90 ⁰ , 90 ⁰ , 90 ⁰	30
Исходный нанопорошок	$MgAl_2O_4$ (97,7%) MgO (2,3%)	8,08344(7) 4,2124	541	528,4	90 ⁰ , 90 ⁰ , 90 ⁰	37

Анализ таблицы 3.1 показывает, что термобарическое воздействие на нанопорошок приводит к снижению области когерентного рассеяния. Данный эффект обусловлен раздавливанием наночастиц в результате их неспособности поддерживать оказываемые давления [5; 10]. Кроме того, в результате термобарического синтеза, а также процессов закалки при синтезе нанокерамики значение микронапряжений на порядок величины превышают показатели эталона. Подобные эффекты в керамике шпинели [5] могут быть вызваны высокими значениями давления, что приводит к достижению предела текучести материала, и как следствие интенсивному распространению дислокаций.

В нанокерамике в результате термобарического синтеза происходит рост постоянной решетки a относительно исходного нанопорошка. Схожее поведение керамики шпинели наблюдалось также в работе [10], однако комментариев о причинах указанного эффекта не приведено.

Известно, что в монокристаллической алюмомагниевой шпинели при высокоэнергетических воздействиях (электронное, нейтронное, ионное облучение, нагрев свыше 1000 °С) формируются анти-сайт дефекты [21; 157; 159; 178]. Экспериментальные и расчётные работы по изучению микродефектов шпинели и кристаллографических параметров показывают, что формирование анти-сайт дефектов в результате термической стимуляции ведет к уменьшению постоянной решетки [179]. Такое поведение a обусловлено меньшим ионным радиусом алюминия в тетраэдрической координации [180]. Однако, одновременное стимулирование высокими давлениями и температурой приводит к росту постоянной решетки [79]. В данном случае имеют место конкурирующие процессы, обусловленные катионной миграцией и термическим расширением решетки. В случае относительно малых температур (до 650 К) тетраэдрические структуры уменьшаются вследствие занятия их узлов катионами Al^{3+} . При увеличении температуры происходит термическое расширение октаэдрических структур и большие по ионному радиусу катионы Mg^{2+} локализуются в узлах октаэдров. Последующая закалка резким снятием давления приводит к формированию метастабильного состояния с избыточной концентрацией анти-сайт дефектов.

Таким образом, керамики, полученные как одноосным горячим прессованием, так и термобарическим синтезом характеризуются преимущественно монофазным составом. Одноосное горячее прессование ведет к росту кристаллитов, тогда как при термобарическом методе получения керамики происходит снижение размера кристаллитов. Один из возможных механизмов уменьшения размера кристаллитов заключается в их раздавливании в результате всестороннего сжатия. Постоянная решетки a нанокерамики меньше, чем в микрокерамике, что обусловлено конкурирующими процессами катионного перемешивания и термического расширения кислородных структур в матрице шпинели.

3.2 Микроструктура по данным электронной микроскопии

Морфологические особенности нанокерамики заключаются в стабилизации низкоразмерных кристаллитов, которые формируют прозрачную керамику. Изучение морфологии нанокерамики показывает, что существует значительный вклад приложенного давления в трещинообразование рисунок 3.2. Как видно из вставок на рисунке 3.2, формируемые в результате синтеза трещины приводят к помутнению керамик, что вызвано Релеевским рассеянием света на объектах, сопоставимых с длиной волны проходящего излучения. При условиях синтеза, недостаточных для инициации эффектов пластической деформации остаточные микронапряжения приводят к трещинообразованию при закалке (быстрое охлаждение при резком снятии давления). Из этого следует, что для формирования устойчивой к

трещинообразованию нанокерамики необходимо приложить давление, обеспечивающее малые остаточные микронапряжения.

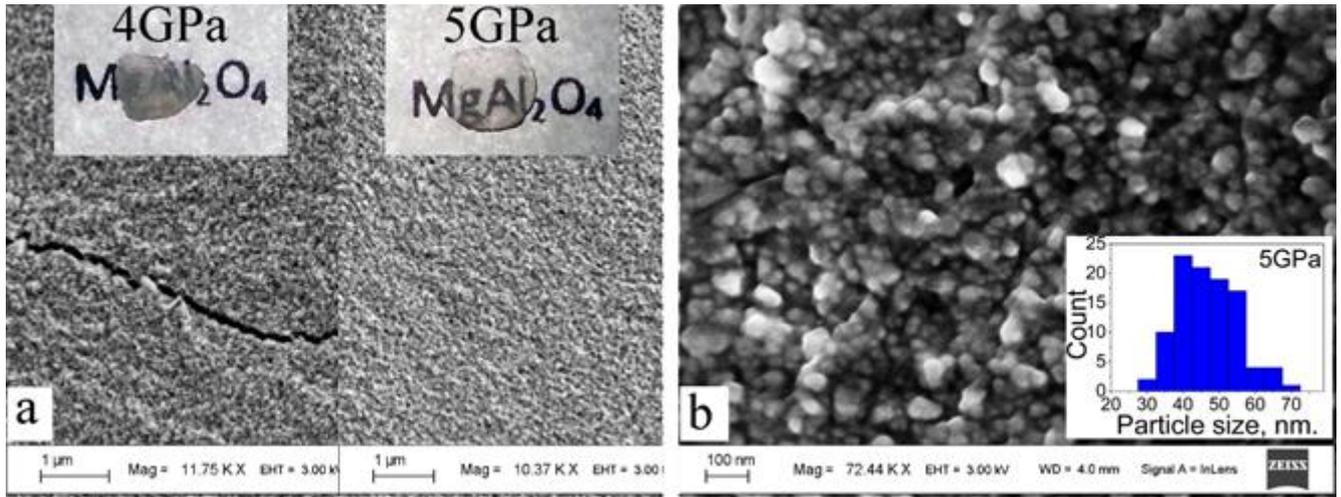


Рисунок 3.2 – СЭМ керамик, полученных при 4 и 5 ГПа (АГД1, АГД2), на вставке приведены фотоснимки соответствующих керамик – а, микрофотография участка микрокерамики АГД 2 с большим приближением – б, вставкой снизу слева показано рассчитанное по микрофотографии распределение частиц по размерам

В исследуемых нанокерамиках анализ распределения зерен по размерам показывает, что доминируют частицы с размером ~ 47 нм с узким распределением по размерам (± 15 нм). Размер ОКР указанных нанокерамик составляет 30 нм. Разница в $\sim 15\%$ в данном случае обусловлена повышенными остаточными микронапряжениями, величина которых для данного образца нанокерамики составила 919 МПа и, кроме того, аморфизацией поверхности кристаллитов.

Таким образом, прозрачность исследуемых нанокерамик формируется в результате плотной упаковки наноразмерных зерен шпинели, а отсутствие Релеевского рассеяния связано с разницей длины видимого света и размера частиц (зерен, пор, трещин) в один порядок величины длины волны видимого диапазона спектра.

3.3 Рамановская спектроскопия

Представленные на рисунке 3.3 спектры Рамановского рассеяния микро-, нанокерамики, а также монокристалла шпинели показывают, что в синтезированных керамиках наблюдается уширение и снижение интенсивности основной колебательной моды (E_g), вместе с ростом плеча в низковолновой области спектра. Такие изменения свидетельствуют о высокой степени катионного перемешивания и, соответственно, формировании дефектов анти-сайт типа ($Mg^{2+}|_{Al^{3+}}$ и $Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$) [18; 85].

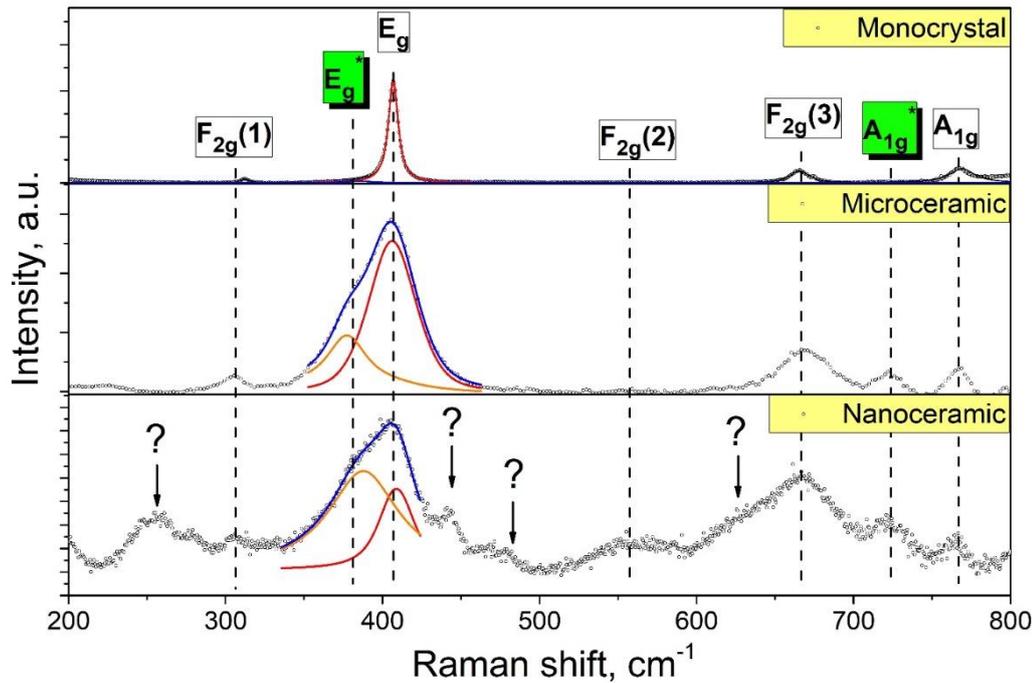


Рисунок 3.3 – Спектр Рамановского рассеяния монокристалла, микро- и нанокерамики. Пунктирными линиями на графике показаны характерные моды для нормальной шпинели и шпинели с катионным перемешиванием. Моды, помеченные зеленым цветом, связаны с катионным перемешиванием

Известно, что синтез керамик при высоких температурах, а также отжиг монокристаллов при 750-900 °С приводит к увеличению параметра катионного перемешивания [85]. Однако высокоэнергетические воздействия, могут приводить к протеканию сильнонеравновесных процессов, что в свою очередь приводит к аномальным значениям катионного перемешивания [79].

В нанокерамике наблюдается отличное от микрокерамики изменение формы моды E_g , вызванное дополнительной катионной дефектностью материала. Энергии колебательных мод в спектре приведены ниже в таблице 3.2 (получены разложением по Войгту). Жирным шрифтом в таблице 3.2 и бесцветными прямоугольниками на графике показаны моды, характерные для шпинели без катионного перемешивания. Звездочкой в таблице помечены моды, связанные в литературе с катионным перемешиванием. Помимо увеличения концентрации катионного перемешивания в рамановских спектрах нанокерамики регистрируются также моды, не проявляющие себя в эталонных образцах (250 см^{-1} , 440 см^{-1} , 475 см^{-1} , 620 см^{-1}). Появление дополнительных мод в наносостоянии шпинели может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых – высокой дефектностью кристаллитов, во-вторых, ввиду малых размеров наночастиц возможно появление мод, связанных с поверхностными колебаниями.

Таблица 3.2 – Моды Рамановского рассеяния облученной и исходной керамик полученные при разложении по Войгту. Жирным шрифтом в таблице показаны моды, характерные для природной шпинели с отсутствием катионного перемешивания.

	F_{2g}(1)	E _g *	E_g	F_{2g}(2)	F_{2g}(3)	A _{1g} * (Al - O ₄)	A_{1g}
Микро	305	*377	406	-	669	*722	766
Нано	304	*388	408	-	669	*721	766
Моно (KOS- II)	312	*~385	407	~554	666	*~715	767

Таким образом большинство наблюдаемых методом Рамановского рассеяния мод в нанокерамике идентифицированы. Помимо этого, установлено наличие нехарактерных «тихих» мод, возникающих в результате высокой дефектности нанокристаллитов. Показано, что в результате термобарического синтеза нанокерамик происходит закалка неравновесного состояния шпинели, характеризующегося значительным катионным перемешиванием.

3.4 Влияние нестехиометрии и примесных ионов марганца

Структурные характеристики, такие как постоянная решетки, уровень микронапряжений, а также область когерентного рассеяния рентгеновских квантов играют ключевую роль во многих абсорбционно-релаксационных механизмах собственных и примесных дефектов. Так, например, на участках материала, характеризующегося избыточными микронапряжениями, могут возникать дополнительные потери проходящего электромагнитного излучения. Анализ структурных характеристик является важной задачей понимания механизмов модификации электронно-оптических свойств матрицы.

На рисунке 3.4 представлена часть дифрактограммы, полученной для нестехиометрических нанокерамик. В результате термобарического синтеза происходит изменение формы рефлексов (уширение, смещение относительно 2θ).

Обработка соответствующих рентгенограмм выполнена в программной среде GSAS по методу полнопрофильного уширения дифракционных рефлексов. Пример результатов расчета кристаллографических параметров постоянной решетки (a), остаточных микронапряжений, а также области когерентного рассеяния в нестехиометрической нанокерамике, полученной при давлении 6 ГПа представлен ниже:

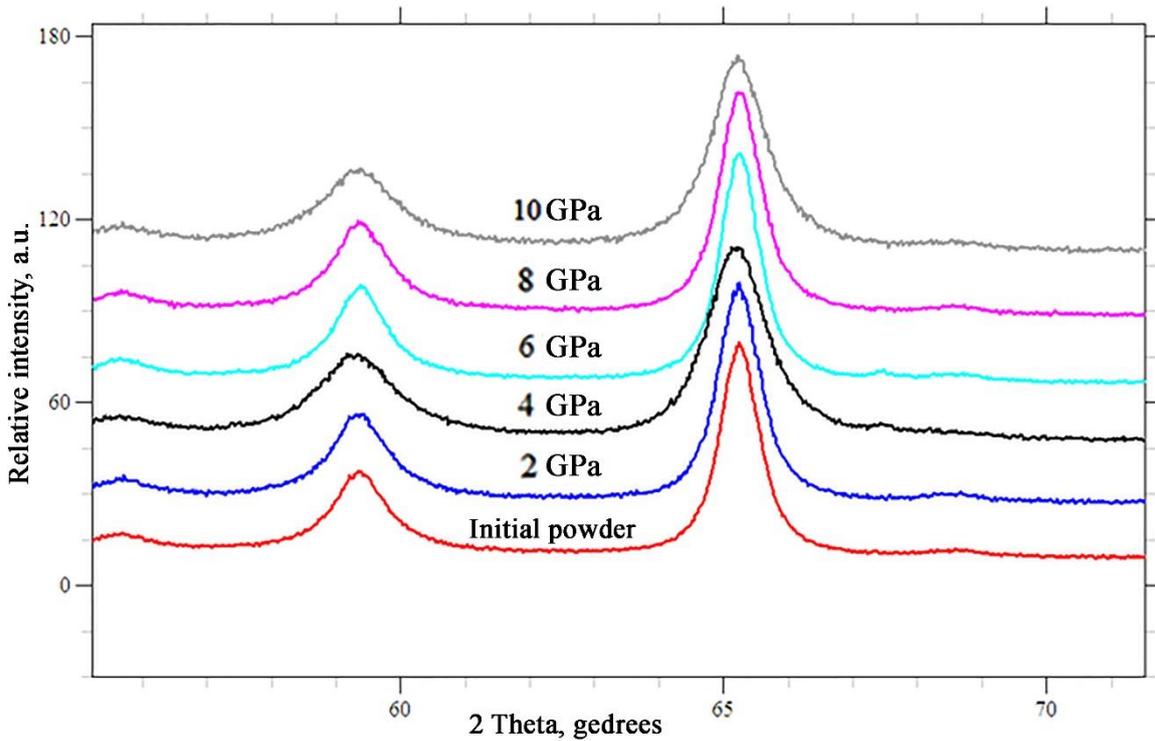


Рисунок 3.4 – Часть дифрактограмм исходного порошка и синтезированных нестехиометрических нанокерамик алюмомагниевого шпинели

Пример результатов расчёта кристаллографических параметров в программной среде GSAS:

Space group $Fd\bar{3}m$
 Lattice constants are
 $a = 8.08041(21)$ $b = A$ $c = A$
 $\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$
 Cell volume = $527.594(23)$

Name	X	Y	Z	U _i /U _e *100	Site sym	Mult	Type	Seq	Fractn
Mg	0.125000	0.125000	0.125000	1.91(5)	-43M	8	MG+2	1	0.896(3)
Al	0.500000	0.500000	0.500000	1.838(26)	-3M(111)	16	AL+3	2	1.0000
O	0.25830(8)	0.25830(8)	0.25830(8)	2.44(4)	3M(111)	32	O-2	3	1.0000

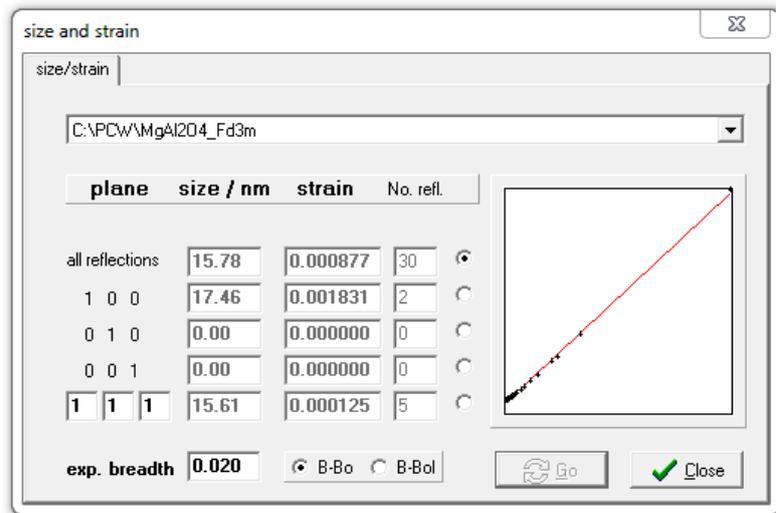


Рисунок 3.5 – Рабочее окно программы GSAS. На правой пиктограмме приведена линейная аппроксимация отклонений полуширин рефлексов при соответствующем угле 2θ

Термобарический синтез нанопорошка ведет к изменению кристаллографических параметров в результате, процессов сжатия решетки, катионного перемешивания, дробления кристаллитов. В алюмомагниево-шпинели, дополнительный фактор, оказывающий значительное влияние на модификацию структурных свойств решетки, заключается в формировании точечных дефектов, типа анти-сайт или дефектов кислородной подрешетки. Вместе с тем, для практических применений необходимо иметь представление о влиянии примесных ионов на структурные особенности матрицы шпинели.

Анализ кристаллографических параметров нестехиометрических нанокерамик

Рост приложенного давления синтеза в образцах A1-A4 ($Mg_{0,65}Al_{2,23}O_4$) инициирует изменение постоянной решетки, а также микронапряжений, рисунок 3.6. Исследуемые образцы представляют собой нестехиометрическую алюмомагниево-шпинель ($Mg_{0,65}Al_{2,23}O_4$), что приводит к формированию дополнительных анионных вакансий, выступающих компенсаторами анти-сайт дефектов алюминия [21].

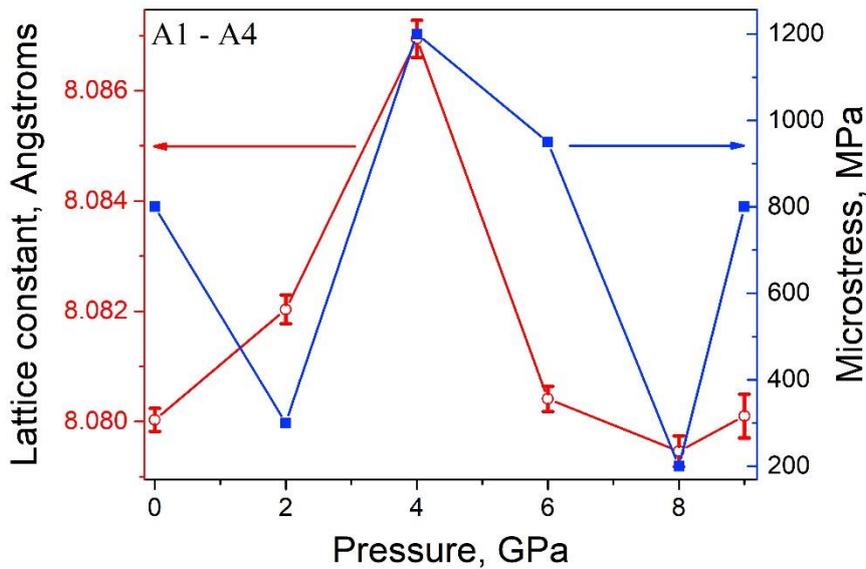


Рисунок 3.6 – Зависимости постоянной решетки и микронапряжений от приложенного давления при синтезе нестехиометрических образцов шпинели, A1-A4 ($Mg_{0,65}Al_{2,23}O_4$)

Несмотря на то, что в процессе давления общая деформация является квазигидростатической, в результате которой частицы подвержены гомогенной деформации, отдельные частицы испытывают сильную гетерогенную деформацию из-за точечных контактов между ними. Рост микронапряжений (в поверхностной оболочке кристаллитов) в диапазоне давлений от 2 до 4 ГПа обусловлен взаимодействием зерна с зерном, в результате которого поверхностная оболочка «затвердевает» [5]. Одновременно с этим происходит дробление крупных кристаллитов, что отражается в характерном для такого процесса снижении области

когерентного рассеяния (ОКР) (2 ГПа – 14 нм, 4 ГПа – 11 нм). Похожий механизм дробления кристаллитов шпинели был предложен в работах [8; 10], где наблюдаемые эффекты связывают с образованием структур типа «ядро-оболочка», в которых в качестве ядра выступает сформировавшийся кристаллит, а его поверхность состоит из аморфной оболочки.

Рост давления приводит к снятию микронапряжений в результате увеличения площади взаимодействия отдельных частиц друг с другом. По мере того, как поверхностная оболочка зерен $MgAl_2O_4$ начинает терять способность поддерживать оказываемое на нее давление, она подвергается объемному сдавливанию и пластической деформации. Похожие эффекты наблюдались авторами [181], при всестороннем прессовании оксида иттрия, стабилизированного цирконием. При достижении давления, близкого к пределу текучести нанопорошка происходит уменьшение микронапряжений [5]. Кроме того, происходит также уменьшение ОКР кристаллитов (6 ГПа – 15 нм, 8 ГПа – 14 нм, 9 ГПа – 11 нм). Уменьшение постоянной решетки в этом случае обусловлено эффектом «сжатия» решетки, а модель «ядро-оболочка» становится не применимой. Таким образом поверхностный нано-эффект частиц (кристаллическое ядро – аморфизованная оболочка) исчезает, а дальнейшее поведение описывается в рамках известных моделей [182; 183].

Суммарно, наблюдаемые эффекты в нестехиометрической шпинели свидетельствуют о том, что предел текучести нестехиометрической не легированной шпинели, находится в области 4 ГПа, что согласуется с литературными данными для стехиометрической нанокерамики [5]. При увеличении давления свыше предела текучести рассчитанные значения микронапряжений не отражают реальные значения этого параметра. Вместо это имеет место кажущееся значение микронапряжения.

Анализ кристаллографических параметров нанокерамик с примесью марганца

При малой концентрации примеси марганца в образцах АМЛ1-АМЛ4 ($Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$) в результате увеличения давления синтеза до 2 ГПа постоянная решетки a растет вместе с незначительным уменьшением микронапряжений, рисунок 3.7. Изменение ОКР при этом мало и составляет 4% (25 нм в исходном нанопорошке и 26 нм в нанокерамике, полученной при 2 ГПа). При давлении 2 ГПа образцы слабо пропускают видимый спектральный диапазон, что свидетельствует о значительной концентрации микродефектов, таких как поры и трещины. Изменения постоянной решетки вызваны ростом концентрации анти-сайт дефектов на поверхности пор и трещин.

При давлении 4 ГПа наблюдается уменьшение постоянной решетки, а также значения микронапряжений. Вместе с этим происходит рост области когерентного рассеяния до 36 нм. Наблюдаемые изменения обусловлены тем, что больший, по сравнению с Al и Mg ионный радиус примесного марганца приводит к ускоренному затвердеванию аморфной поверхностной

оболочки кристаллита при точечном контакте с ней. Снижение уровня микронапряжений при этом связано с ростом кристаллитов и релаксацией поверхностных дефектов. В результате этих же процессов снижается уровень поверхностных анти-сайт дефектов, что приводит к «сжатию» решетки.

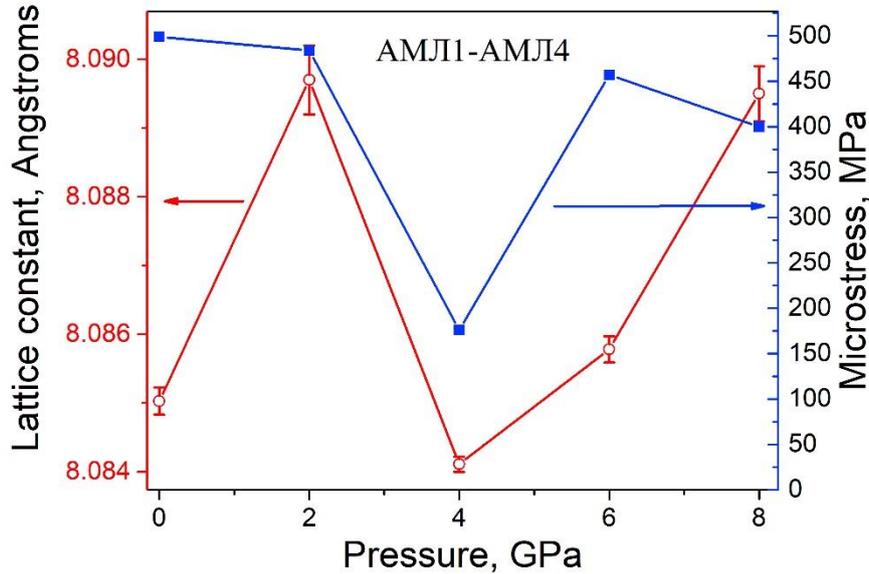


Рисунок 3.7 – Зависимости постоянной решетки и микронапряжений от приложенного давления при синтезе образцов с 0,0005 вес% Mn АМЛ1-АМЛ4 ($Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$)

При увеличении давления до 6 ГПа и 8 ГПа кристаллиты подвергаются раздавливанию. Значения ОКР при этом составляют 31 нм для 6 ГПа и 19 нм для 8 ГПа. Схожие процессы раздавливания кристаллитов при давлениях, свыше предела текучести материала описаны в работах [184; 185].

Повышение концентрации примеси марганца на два порядка, образцы АМХ1-АМХ5 ($Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$), стимулирует рост предела текучести до 6 ГПа, рисунок 3.8. Такой рост обусловлен внедрением ионов марганца в регулярные окта - и тетраэдрические позиции кристаллической решетки. В результате большего ионного радиуса и высокой концентрации точечных марганцевых дефектов соседние с марганцем узлы решетки претерпевают сжатие, что приводит в целом к уменьшению постоянной решетки образцов, легированных 0.05 Мол% Mn [186]. При давлении выше 6 ГПа накопление дислокаций подавлено в результате пластической деформации, кроме того, происходит уменьшение ОКР частиц с 21 нм для 6 ГПа до 17 нм при 8 ГПа. Как и в случае с малой концентрацией примеси марганца (0,0005 Мол%) изменение ОКР обусловлено раздавливанием кристаллитов при давлениях, превышающих предел текучести материала.

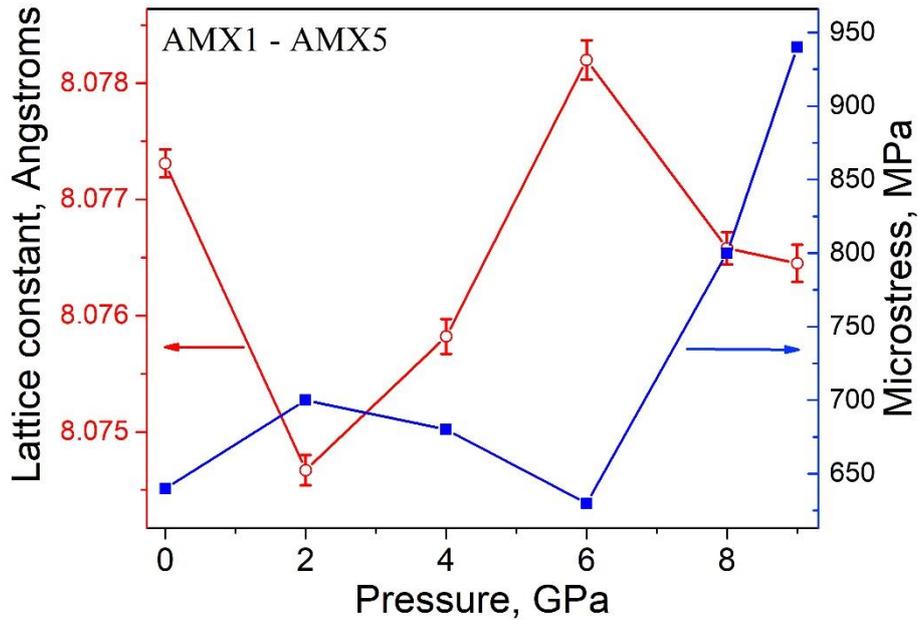


Рисунок 3.8 – Зависимость постоянной решетки и микронапряжений от приложенного давления при синтезе образцов с 0,05 вес% Mn AMX1-AMX5 ($Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$)

Механизмы изменения кристаллографических параметров

В нестехиометрических и стехиометрических легированных марганцем нанокерамиках зависимость параметра решетки a от микронапряжений делится на две стадии, рисунок 3.9. Первая стадия (I) характеризуется ростом постоянной решетки, тогда как на второй стадии (II) происходит уменьшение параметра a . Однако поведение остаточных микронапряжений в стехиометрических и нестехиометрических нанокерамиках на указанных стадиях отличается. В случае с нестехиометрической нанокерамикой, рисунок 3.9 а, на стадии I наблюдается рост остаточных микронапряжений, тогда как в стехиометрической легированной марганцем нанокерамике, рисунок 3.9 б, происходит падение микронапряжений. На II стадии в нестехиометрических нанокерамиках наблюдается релаксация микронапряжений, а в стехиометрических наоборот их рост.

Искажения кристаллической решетки нанокерамик шпинели полученных в результате термобарического синтеза обусловлены формированием двух типов анти-сайт дефектов. Известно, что в нестехиометрических поликристаллах шпинели в случае с избыточным количеством алюминия присутствуют дополнительные анти-сайт дефекты, связанные с замещением ионов магния ионами алюминия ($Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$) [21]. Компенсация дефектов такого типа в матрице шпинели осуществляется за счет заряженных кислородных вакансий (F и F⁺ центров). Как будет показано в следующей главе именно эти центры присутствуют в нестехиометрической нанокерамике. Механизм зарядовой компенсации объясняет релаксацию микронапряжений в нестехиометрической нанокерамике на II стадии. В стехиометрических,

легированных марганцем нанокерамиках анти-сайт дефекты возникают в результате замещения $Mn^{2+}|_{Al^{3+}}$. Недостаток положительно заряда в этом случае не компенсируется, что приводит к росту микронапряжений (стадия II).

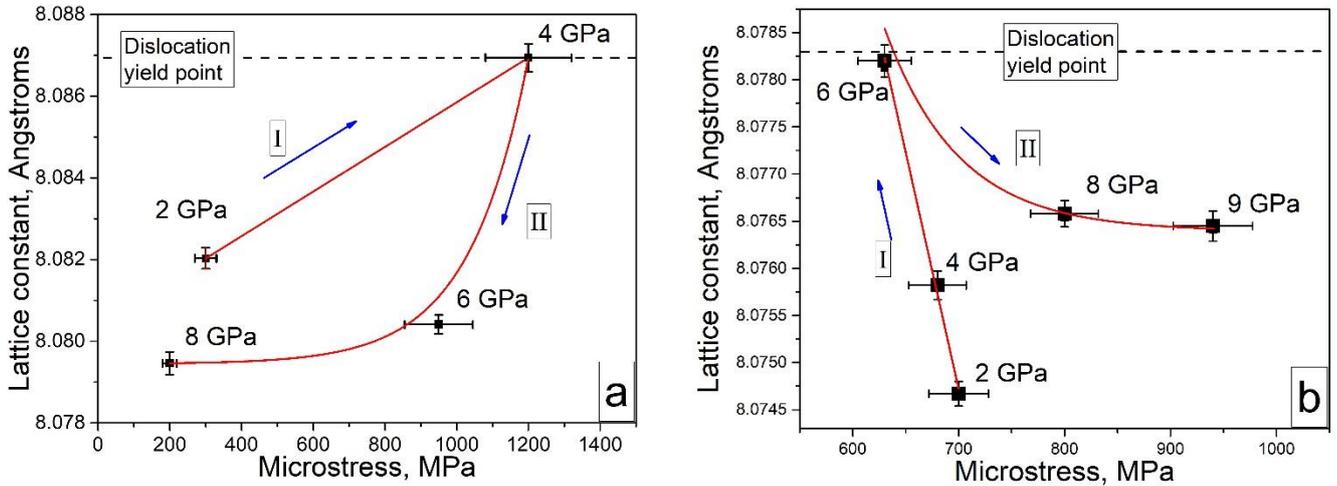


Рисунок 3.9 – Зависимость постоянной решетки a (Å) от микронапряжений (МПа) в образцах с повышенной нестехиометрией (A2-A5) – а и с большой концентрацией примесного марганца (AMX2-AMX6) – б. Стрелками на рисунке с показан ход роста давления

В стехиометрических нанокерамиках легированных 0,0005%вес Mn^{2+} корреляционные зависимости имеют сложный характер, обусловленный процессами формирования как собственных анти-сайт дефектов, так и марганцевых анти-сайт дефектов.

Таким образом, установлено, что кристаллографические характеристики (постоянная решетки, остаточные микронапряжения) нанокерамики алюмомагниево-шпинели зависят как от стехиометрии и примесных центров, так и от параметров синтеза. Механизм термобарического синтеза прозрачной нанокерамики включает две последовательные стадии: I – формирование анти-сайт дефектов, II – компенсация анти-сайт дефектов. Показано, что в нестехиометрической и стехиометрической легированной марганцем нанокерамике I и II стадии формируются за счет разных типов анти-сайт дефектов ($Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$ и $Mn^{2+}|_{Al^{3+}}$ соответственно).

При одном и том же составе исходного нанопорошка в результате термобарического синтеза могут формироваться два типа керамики, первая – керамика с относительно низким содержанием микронапряжений, но увеличенным параметром решетки, и керамика микрокристаллические параметры которой обусловлены эффектом сжатия решетки.

3.5 Выводы

1. Тип структурной модификации (микро-, нано-) влияет на кристаллографические параметры (постоянная решетки, область когерентного рассеяния, микронапряжения) алюмомагниевого шпинели. Метастабильное состояние при синтезе прозрачных нанокерамик приводит к росту микронапряжений, одновременно с этим происходит изменение постоянной решетки.

2. Нанокерамика формируется благодаря плотной упаковке 47 нм наноразмерных зерен с узким распределением по размеру (± 20 нм). Реальный размер зерен, формирующих нанокерамику на 35% больше, чем рассчитанные по рентгенограммам области когерентного рассеяния, что обусловлено повышенными значениями микронапряжений, а также аморфизацией поверхности кристаллитов. Прозрачность керамики достигается в результате формирования нанозерен, а также малой концентрации пор, и трещин соразмерных с длиной волны проходящего через керамику электромагнитного излучения.

3. Спектры комбинационного рассеяния света свидетельствуют о присутствии характерных для кубической симметрии колебательных мод, что подтверждает монофазность исследуемых образцов. В спектрах комбинационного рассеяния света нанокерамик обнаружены дополнительные моды, нехарактерные для монокристалла и микрокерамики. Обнаруженные колебательные моды могут быть отнесены, к повышенной дефектности нанокристаллитов, а также к поверхностным колебаниям наноразмерных зерен.

4. Рост интенсивности колебательных мод в спектрах комбинационного рассеяния света нанокерамики, помеченных звездочкой (388 см^{-1} , 721 см^{-1}) является следствием эффекта катионного перемешивания.

5. В нестехиометрической нанокерамике алюмомагниевого шпинели происходит сдвиг предела текучести в область меньших значений давления синтеза в результате повышенной концентрации собственных анти-сайт и анионных дефектов.

6. Кристаллографические характеристики (постоянная решетки, остаточные микронапряжения) нанокерамики алюмомагниевого шпинели зависят как от стехиометрии и примесных центров, так и от параметров синтеза. Собственные и примесные дефекты оказывают значительное влияние на фундаментальные структурные характеристики материала в результате ограничения каналов релаксации деформированной атомной решетки.

7. Механизм термобарического синтеза прозрачной нанокерамики включает две последовательные стадии: I – формирование анти-сайт дефектов, II – компенсация анти-сайт дефектов. Показано, что в нестехиометрической и стехиометрической легированной марганцем

нанокерамике I и II стадии формируются за счет разных типов центров ($Al^{3+}|Mg^{2+}$ и $Mn^{2+}|Al^{3+}$ соответственно).

8. При одном и том же составе исходного нанопорошка в результате термобарического синтеза могут формироваться два типа керамики, первая – керамика с относительно низким содержанием микронапряжений, но увеличенным параметром решетки, и керамика микрокристаллические параметры которой обусловлены эффектом сжатия.

Результаты, изложенные в этом разделе, опубликованы в работах [187; 188].

ГЛАВА 4. ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ $MgAl_2O_4$

Примесные и собственные дефекты алюмомагниевого шпинели находясь в заряженном состоянии могут проявлять парамагнитные эффекты, такие как электронный парамагнитный резонанс. Анализ спектроскопических особенностей парамагнитных центров позволяет оценить их локальное окружение, влияние кристаллического поля, а также установить фундаментальные параметры, такие как тонкие и сверхтонкие расщепления, времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, термоиндуцированные фазовые переходы и т.д.

Известно, что высокоэнергетическое воздействие на монокристалл $MgAl_2O_4$ может формировать парамагнитные F^+ центры. Такие центры в спектре ЭПР детектируются по узкому сигналу с $g \sim 2,003$ [17; 165]. О наличии сигнала F^+ центров в ЭПР спектрах необлученной шпинели неизвестно. Кроме того, отсутствует информация по таким центрам и для других типов высокоэнергетического излучения, например, ускоренных электронов.

Примесные центры в матрице шпинели также могут формировать сигнал в ЭПР спектре, о чем более детально изложено в главе 1.3 настоящей работы. Стоит отметить, что особый интерес представляют примесные парамагнитные центры в малых «следовых» количествах, поскольку выступают в качестве индикаторов взаимодействия кристаллического поля матрицы и точечных дефектов ионов. Однако информация о влиянии анти-сайт дефектов, а также дефектов анионной подрешетки на фундаментальные спектроскопические параметры примесных парамагнитных центров отсутствует.

Глава 4 посвящена изучению собственных (F^+ , анти-сайт) и примесных (Mn^{2+}) парамагнитных дефектов, образовавшихся и/или модифицированных в результате термобарического синтеза нанокерамики, а также электронной бомбардировки.

4.1 Дефекты в структурах с различной размерностью (моно-, микро- и наносостояние)

Исследуемые в настоящей работе нанокерамики, а также эталонные образцы микрокерамики и монокристалла получены разными методами синтеза, что обуславливает разную степень дефектности катионных и анионной подрешеток. В случае с монокристаллом дефектность наименьшая, что обусловлено медленным охлаждением матрицы в течение длительного времени. В случае с микрокристаллической прозрачной керамикой имеет место предельная степень дефектности, которой может быть охарактеризован монокристалл, при нагреве до высоких температур. Нанокерамики были получены методом термобарической закалки под давлением, что приводит к закалке метастабильного состояния матрицы шпинели, с избыточной концентрацией дефектов матрицы, не характерной для эталонных образцов.

4.1.1 Парамагнитные центры, индуцированные термобарическим синтезом

Спектры ЭПР образцов нанокерамики, а также эталонов представлены на рисунке 4.1. Во всех образцах в ЭПР спектре регистрируется сигнал сверхтонкой структуры (СТС) ионов Mn^{2+} . Присутствие таких центров обусловлено тем, что синтез нанопорошков алюмомагниевого шпинели выполнен из чистых для анализа азотнокислых солей в результате чего в ЭПР спектрах регистрируются сигналы следовой примеси марганца.

Сравнение ЭПР спектров, синтезированных нанокерамик с эталонными образцами, показывает, что в монокристалле наибольшая концентрация Mn^{2+} центров (максимальное значение амплитуды сигнала на массу образца), что связано с особенностями происхождения этого образца (природный монокристалл).

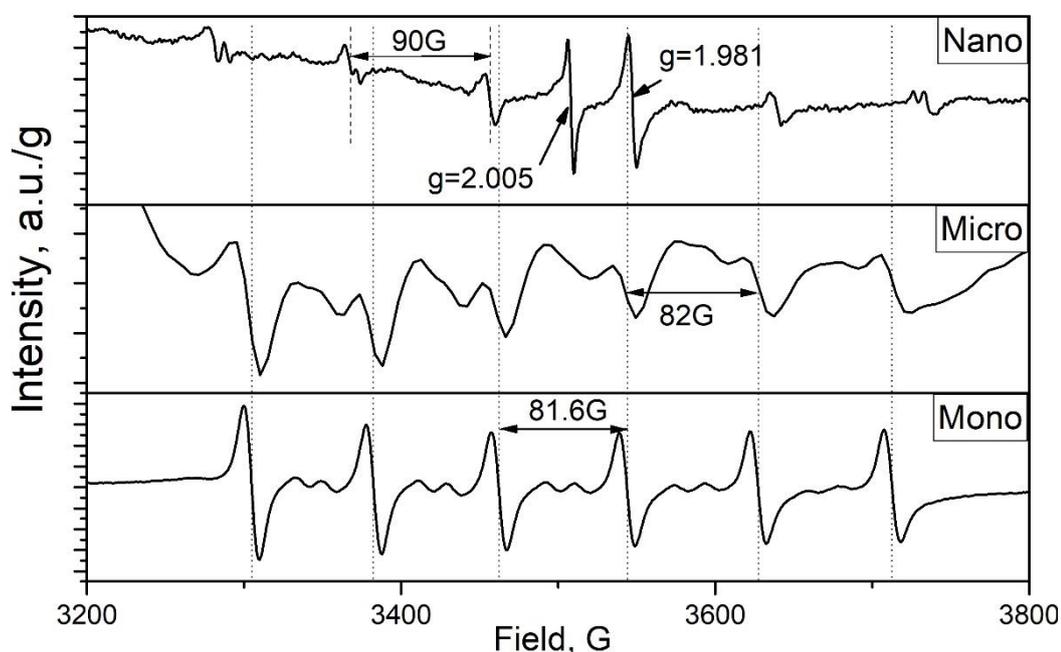


Рисунок 4.1. Спектры ЭПР монокристаллического образца (Mono), микрокерамики (Micro) и нанокерамики (Nano) алюмомагниевого шпинели. Пунктирными линиями показаны полосы характерные для СТС иона Mn^{2+} в монокристалле

Положения линий СТС примесного Mn^{2+} в образце микрокерамики совпадает с положением СТС в природном монокристалле. Между линиями сверхтонкой структуры наблюдаются пары линий запрещенных переходов [120]. В спектре ЭПР эталонов в исследуемом диапазоне не регистрируются дополнительные полосы. Однако в нанокерамике наблюдаются дополнительные линии поглощения с $g=2,005(1)$ и $g=1,981(1)$, положение которых характерно для F^+ - центров и Ti^{3+} примесей [14; 92; 124]. Из спектра ЭПР нанокерамики также видно, что примесный Mn^{2+} имеет увеличенную на 10 Гаусс константу СТС.

Наличие анионных дефектов в нанокерамике обусловлено низкой размерностью кристаллитов и как следствие большим количеством межзеренных границ. Такие границы сами по себе являются дефектами структуры с оборванными связями, в том числе кислородными вакансиями. Высокие давления стимулируют пластическую деформации зерен в результате которой происходит разрыв химических связей с последующим эмитированием электронов. Локализация электрона на анионной вакансии приводит к формированию в нанокерамике шпинели F^+ центра. Кроме того, F^+ центры формируются в результате зарядовой компенсации анти-сайт дефектов в алюмомагниево-шпинели. Таким образом, при помощи термобарического синтеза можно имитировать высокоэнергетическое воздействие на матрицу шпинели.

Разная модификация кристаллической решетки (монокристалл, микро-, нанокерамика) приводит к изменениям g - фактора сверхтонкой структуры примесного Mn^{2+} , таблица 4.1. Изменение g -фактора СТС Mn^{2+} между образцами в различном структурном состоянии связано с различной концентрацией собственных дефектов в анионной и катионной подрешетках. В работе [79] показано, что в результате сжатия матрицы шпинели происходит рост дефектов катионной подрешетки (анти-сайт дефектов). Как было показано в предыдущей главе 3.3 методом Рамановской спектроскопии в образцах нанокерамики в результате закалки (резком сбросе давления и температуры) сохраняется неравновесное состояние системы с увеличенным количеством анти-сайт дефектов.

Таблица 4.1. Параметры СТС иона Mn^{2+} в монокристалле, микро- и нанокерамике АМШ

Образец	Положение g -фактора	Константа СТС A , Гс	Амплитуда сигнала, отн.ед/г
Нанокерамика	2,006(1)	91,37	11,8
Микрокерамика	2,006(1)	82,0	5
Природный монокристалл	2,005(1)	81,6	1181,7

Таким образом, установлено, что в ЭПР спектрах нанокерамики, синтезированной термобарическим методом присутствуют сигналы собственных F^+ , а также примесных Mn^{2+} и Ti^{3+} центров. В нанокерамике фундаментальные параметры сверхтонкой структуры характеризуются аномальным значением (91,37 Гаусс), кроме того регистрируется расщепление крайних полос СТС, свидетельствующее о присутствии двух типов примесного Mn^{2+} . Наблюдаемый сдвиг g – фактора ЭПР сигнала СТС примесного Mn^{2+} , обусловлен высокой концентрацией собственных дефектов матрицы.

4.1.2 Парамагнитные центры, сформированные в результате электронного облучения

Электронная бомбардировка шпинели высокоэнергетическими электронами (10 МэВ и 130 кэВ) приводит к формированию дефектов Френкеля (пар междуузельный ион – вакансия). Кроме того, происходит локализации одного или двух электронов на анионной вакансии компенсируя избыточный положительный заряд. Электронно-индуцированные центры с захваченным электроном детектируются методом ЭПР по характерной полосе в ЭПР спектре с g – фактором $\sim 2,00$.

Влияние электронного облучения на сигнал ЭПР представлено на рисунке 4.2.

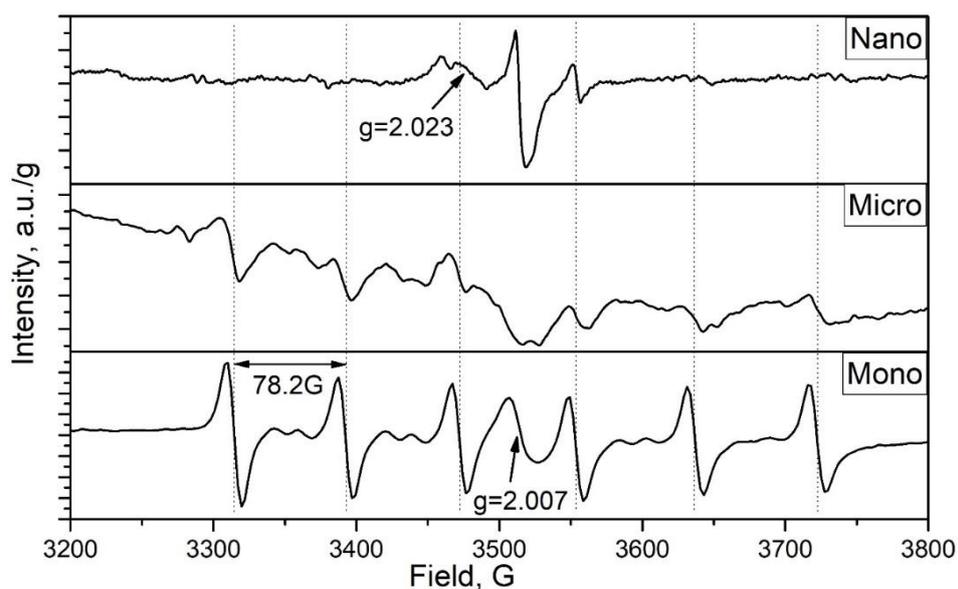


Рисунок 4.2 - Спектры ЭПР монокристаллической (Моно, энергия электронов 10 МэВ), микрокерамики (Микро, энергия электронов 130 кэВ) и нанокерамики (Nano, энергия электронов 130кэВ) шпинели после облучения ускоренными электронами. Пунктирными линиями показаны значения сигнала ЭПР в перегибе СТС иона Mn^{2+} для каждой компоненты

В образцах регистрируется появление дополнительного сигнала с g – факторами: 2,007(1), 2,007(1), 2,005(1) для монокристалла, микро- и нанокерамического образца соответственно. Во всех образцах отмечается снижение интенсивности СТС в ЭПР спектре Mn^{2+} . Дополнительной особенностью спектров ЭПР микро- и нанокерамики является появление широкого сигнала с $g = 2,023$, природа которого не установлена, тем не менее, присутствие сигнала с увеличенным по отношению к F^+ центру g фактором может быть следствием комплексного кислородного дефекта, с тремя захваченными электронами, например, F_2^+ центра. Существование подобных комплексов известно для Al_2O_3 [205]. Параметры СТС в ЭПР спектре Mn^{2+} моно-, микро- и нанокерамики после облучения электронами представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Параметры СТС иона Mn^{2+} в моно, микро и нанокерамике после электронного облучения

Образец	Положение g-фактора	Константа СТС А, Гс	Амплитуда сигнала, отн.ед/г
Нанокерамика	2,008(1)	90,9	8
Микрокерамика	2,006(1)	82,6	4,6
Природный монокристалл	2,008(1)	81,7	554,5

Ввиду того, что микрокерамика получена методом одноосного горячего прессования в графитовой пресс-форме, то формирование анионных вакансий в таких образцах скорее всего осуществляется по механизму термохимического окрашивания [189].

Снижение амплитуды СТС в ЭПР спектре Mn^{2+} после облучения ускоренными электронами коррелирует с ростом сигнала от F^+ центров. В работе [19] авторы показывают, что в шпинели в результате нейтронного облучения возможно образование комплексных дефектов, с участием как F^+ центра, так и анти-сайт дефектов, а также дефектов вакансионного типа V_{Mg} , V_{Al} . Однако, механизм взаимодействия F^+ центра с примесным Mn^{2+} остается неясным. Вероятно, при близком расположении F^+ центров к примесному Mn^{2+} волновые функции локализованного электрона на F^+ центре и неспаренного электрона Mn^{2+} могут перекрываться.

Оценка концентрации парамагнитных F^+ центров в исходной нанокерамике, а также эталонных образцах после электронного облучения с энергией 130 кэВ выполнена с использованием стандартного образца рубина УКМВ. Результаты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Концентрация F^+ – центров монокристалла, микро- и нанокерамики

Образец	монокристалл	микрокерамика	нанокерамика
Концентрация F^+ центров, $см^{-3}$	$2,5 \times 10^{17}$	$6,9 \times 10^{17}$	$3,2 \times 10^{18}$

Анализ таблицы 4.3 показывает, что концентрация F^+ центров на единицу объема в исходной нанокерамике выше, чем в облученных электронами эталонах. Наблюдаемые особенности являются следствием высокой дефектности низкоразмерных керамик полученных при термобарическом синтезе. Причина повышенной анионной дефектности в нанокерамике скорее всего заключается в формировании дислокаций и движении дислокационных петель, тогда как в микрокерамике такие центры связаны в большей степени с термохимическим окрашиванием, при высокотемпературном контакте углерода с жаропрочным оксидом [21; 189].

Таким образом, формирование дополнительных парамагнитных F^+ - центров, образующихся в результате стимуляции ускоренными электронами, свидетельствует о присутствии в исходной нанокерамике анионных дефектов. Кроме того, в ЭПР спектрах облученных образцов зарегистрирован дополнительный сигнал, вероятнее всего обусловленный

комплексом кислородных вакансий. Существующая корреляция между интенсивностью сигнала F^+ центров и примесного Mn^{2+} связана с их взаимодействием в матрице.

4.2 Стехиометрические и концентрационные эффекты в ЭПР

В главе 3 было показано, что стехиометрия, а также концентрация примеси марганца играет важную роль в величине кристаллографических параметров $MgAl_2O_4$. Ввиду того, что сигналы в спектрах электронного парамагнитного резонанса несут в себе информацию о распределении спиновой плотности электронов на соответствующем центре, анализ ЭПР таких центров в нестехиометрических, а также стехиометрических нанокерамиках с разной концентрацией примесного марганца позволит установить характер распределения и кроме того установить закономерности между параметрами синтеза и изменением ЭПР сигналов дефектов.

4.2.1 Роль нарушения стехиометрии

В оксидных материалах, таких как MgO и Al_2O_3 центры типа F^+ могут образовываться в результате ионизации F центров или же в результате заполнения кислородной вакансии электроном. Возможные механизмы конверсии предложены в работах [190–192]. Помимо этого, образование F^+ центров может быть инициировано в результате синтеза в восстановительных условиях, таких как пары металлов или же атмосфера углекислого газа [193; 194].

Метод ЭПР в керамиках позволяет однозначно интерпретировать парамагнитный сигнал неспаренного электрона в потенциальной яме кислородной вакансии [195]. Такой электрон обладает характерным узким сигналом, высокой анизотропией, а также его g -фактор близок к g -фактору «свободного» электрона.

В первую очередь следует отметить, что в ЭПР спектрах нестехиометрических керамик A1-A5 ($Mg_{0,65}Al_{2,23}O_4$) и исходном нанопорошке, рисунок 4.3, регистрируется широкий ЭПР сигнал, природа которого не установлена.

Помимо широкого сигнала, связанного с особенностями исходного нанопорошка при подведении давления в нанокерамиках формируется дополнительный узкий сигнал, с g -фактором 2,009. Указанный сигнал в ЭПР спектрах обусловлен присутствием F^+ центров [17; 92]. Интенсивность этого сигнала растет по мере увеличения приложенного к образцам давления. При большем давлении происходит раздавливание кристаллитов и как следствие большая концентрация оборванных связей, вместе с тем также происходит образование и движение дислокаций и дислокационных петель. В совокупности эти процессы стимулируют образование F^+ центров [55]. В данном случае видна зависимость интенсивности сигнала F^+ центров в спектрах ЭПР и падение уровня микронапряжений для этих же образцов. Вместе с тем, в

нестехиометрической шпинели вероятность образования F^+ -центров выше, ввиду компенсации избытка положительного заряда иона Al_i^{3+} [21].

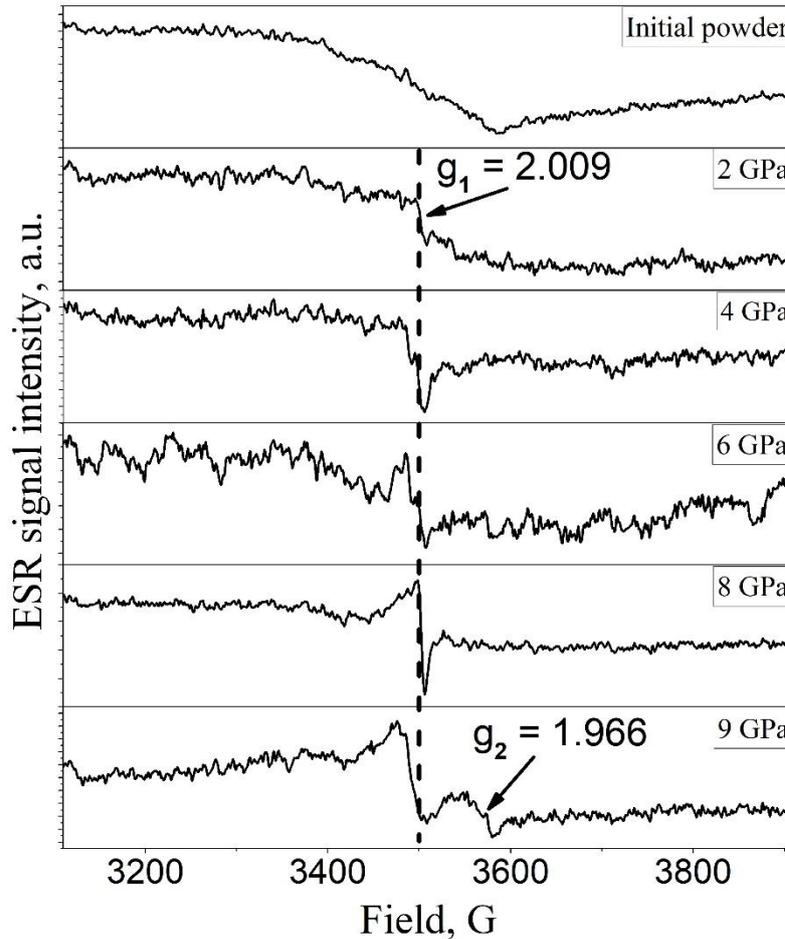


Рисунок 4.3 – Спектры ЭПР нестехиометрических нанокерамик A1-A5 ($Mg_{0,655}Al_{2,230}O_4$), а также исходного нанопорошка. Масса образцов и сигнал пробирки учтены

Для образца, полученного при давлении 9 ГПа регистрируется уширение ЭПР полосы с $g=2,009$. Измерения Peak-to-Peak свидетельствуют о том, что полуширина (ΔH) выросла в 3 раза. Регистрируется также появление дополнительного сигнала с $g=1,966$. Отмеченный рост ΔH и появление дополнительного сигнала вероятней всего связаны с присутствием фазы высокого давления (орторомбической фазы $Mg_2Al_2O_5$) в образце [186]. Ввиду того, что орторомбическая фаза метастабильна, в нанокерамике стабилизируются отдельные микровключения, которые детектируются посредством уширения основного сигнала F^+ центра, а также появлением дополнительного сигнала с $g = 1,966$, обусловленного снижением симметрии решетки.

Таким образом, установлено, что в ЭПР спектре исходного нанопорошка присутствует широкий сигнал неизвестной природы, детектируемый во всех образцах нанокерамики. При термобарической закалке алюмомагниевого шпинели происходит локализация электрона на кислородной вакансии. Увеличение давления при синтезе стимулирует рост F^+ центров. С

помощью ЭПР спектроскопии в нанокерамиках можно осуществлять детектирование микропримесей не кубических фаз $Mg_2Al_2O_5$.

4.2.2 Влияние малых концентраций марганца

В стехиометрических, легированных марганцем нанокерамиках, образцы АМХ ($Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$), сигналы в ЭПР спектрах преимущественно обусловлены сверхтонким расщеплением ионов Mn^{2+} в поле ядра, рисунок 4.4. На фоне интенсивного сигнала от Mn^{2+} не удастся различить центры других типов.

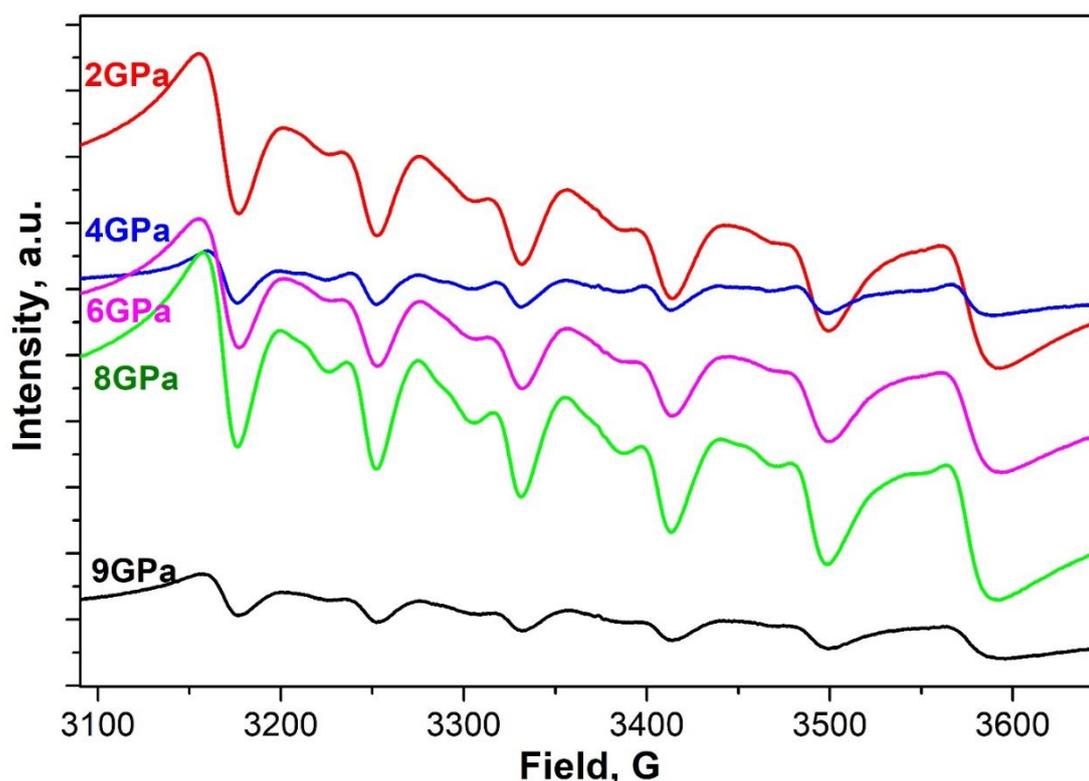


Рисунок 4.4 – Спектры ЭПР стехиометрических нанокерамик алюмомагниевои шпинели полученных при разном давлении синтеза

Как видно из рисунка, в ЭПР спектрах, легированных марганцем керамик, не наблюдается характерного для F^+ центров сигнала. Кроме того, следует отметить, что сигналы сверхтонких линий марганцевых центров, измеренные методом Peak-to-Peak уширены, по сравнению с эталонным монокристаллом, рисунок 4.5.

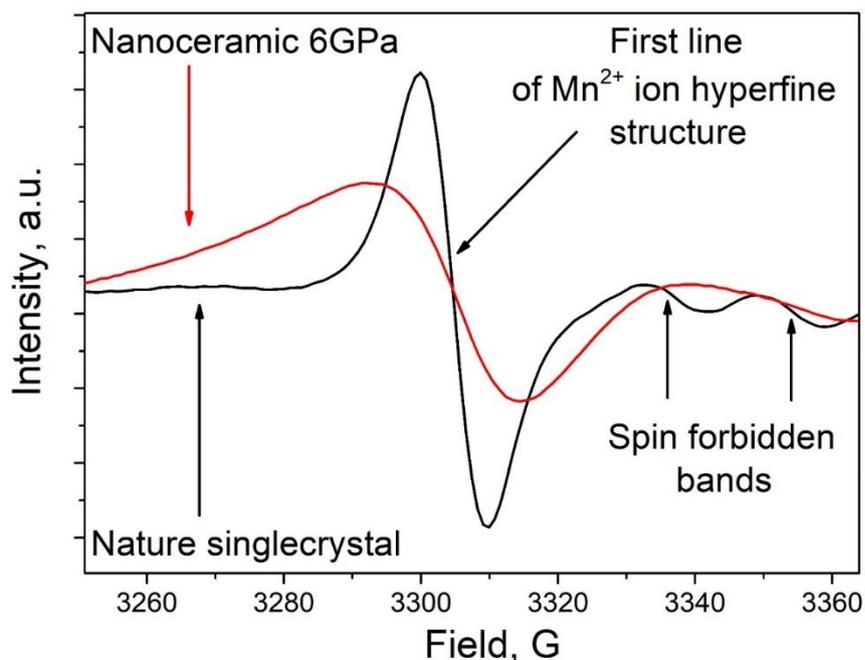


Рисунок 4.5– Полоса сверхтонкого расщепления Mn^{2+} для монокристалла и стехиометрической легированной марганцем нанокерамики алюмомагниевои шпинели синтезированной при 6 ГПа

Уширения сверхтонких линий в ЭПР спектре марганца свидетельствуют о разупорядочении кристаллического окружения парамагнитного центра, обусловленного дефектными состояниями решетки вблизи марганца. Кроме того, часть сигнала СТС примесного Mn^{2+} в ЭПР спектрах обусловлена присутствием парамагнитных центров Mn^{2+} , с отличной от тетраэдрической координации.

ЭПР спектры прозрачных, легированных 0,0005 %вес нанокерамик, образцы АМЛ ($Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$), синтезированных при разном давлении представлена на рисунке 4.6. Во всех образцах наблюдается узкий сигнал на фоне широкого, связанный с используемой в работе пробиркой из чистого SiO_2 стекла. Помимо этого, наблюдается уменьшение концентрации F^+ центров с увеличением давления синтеза. Кроме того, видно, что при давлении 2 ГПа формируется слабый сигнал сверхтонкой структуры Mn^{2+} центров. При увеличении давления до 4 ГПа интенсивность сигнала возрастает. Можно заметить те же эффекты расщепления сверхтонкой структуры ЭПР сигнала, и, кроме того, нехарактерную для тетраэдрического Mn^{2+} константу СТС $A = 87$ Гс. Интересно, что при изучении микрокристаллических параметров обозначенных образцов нанокерамик именно образец 4 ГПа имеет значительные отклонения постоянной решетки и остаточных микронапряжений, что, как следует из настоящей главы, обусловлено особенностью зарядовой компенсации точечных дефектов Mn^{2+} .

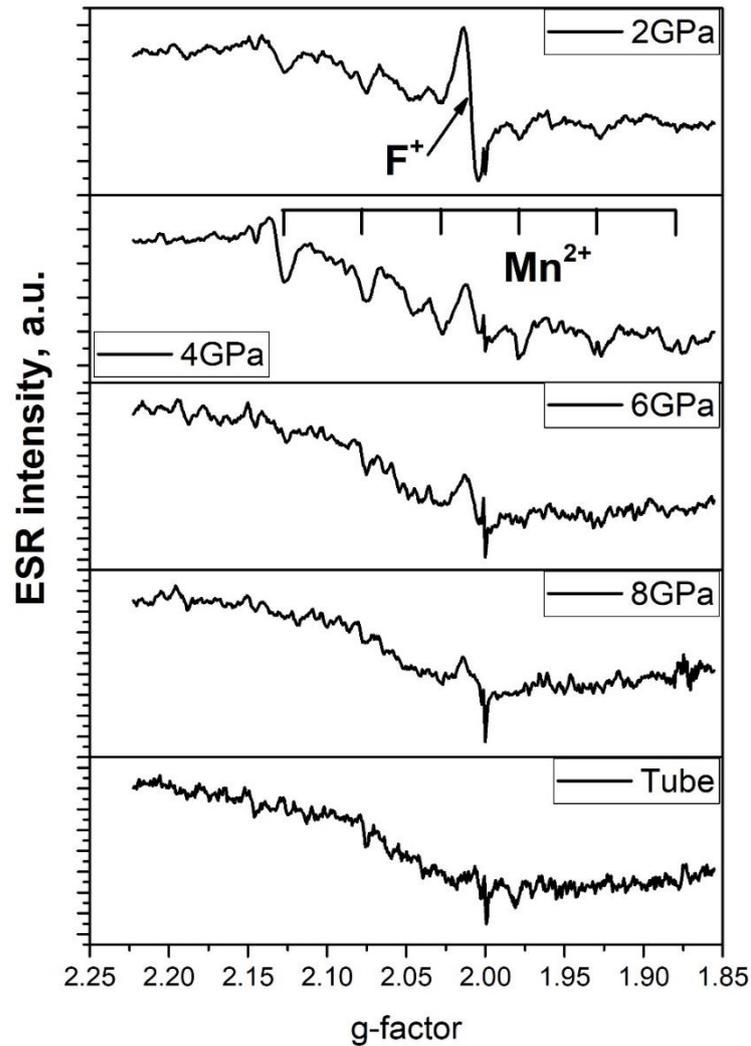


Рисунок 4.6 – ЭПР спектры стехиометрических, легированный 0,0005%вес Mn нанокерамик, образцы АМЛ ($\text{Mg}_{0,99995}\text{Mn}_{0,00005}\text{Al}_2\text{O}_4$), синтезированных при разном давлении. ЭПР спектр стеклянной пробирки фирмы Bruker приведен внизу

Сигнал двухвалентного марганца присутствует не на всех ЭПР спектрах, а только в образцах, давление которых не превышало 4 ГПа. Причина отсутствия сигнала двухвалентного марганца в ЭПР спектрах нанокерамик заключается в стабилизации Mn^{3+} предположительно в октаэдрической (наиболее выгодной, согласно [196] координации).

Таким образом, в стехиометрической нанокерамике в результате повышенной дефектности прозрачных нанокерамик происходит уширение линий сверхтонкой структуры примесного Mn^{2+} . В нанокерамиках алюмомагниевого шпинели установлен эффект малых концентраций на парамагнитные свойства иона Mn^{2+} , заключающийся в стабилизации не парамагнитного трехвалентного марганца при давлениях, превышающих 4 ГПа.

4.3 Парамагнитные Mn^{2+} анти-сайт дефекты

Ионы марганца чувствительны к локальному окружению в кристаллической решетке. Любые изменения в положениях ионов-соседей, присутствие примесных центров или же дефектов вакансионного типа ведут к перераспределению электронной плотности и как следствие изменению спектроскопических параметров марганцевых центров. Анализ изменения характерного сверхтонкого расщепления Mn^{2+} в ЭПР спектре шпинели позволяет судить о структуре как самого дефектного марганца, так и близлежащих дефектов.

4.3.1 Сверхтонкое расщепление ЭПР спектров ионов Mn^{2+}

В работе [120] авторы показали, что в спектре ЭПР примесного Mn^{2+} в матрице $MgAl_2O_4$ помимо линий сверхтонкого расщепления наблюдаются также десять линий запрещенных переходов, а также широкий сигнал, связанный с эффектом D тензора на $M_S \leftrightarrow M'_S$ переходы.

Тем не менее, наблюдаемые в предыдущем параграфе аномалии в ЭПР спектре примесного Mn^{2+} позволяют заключить, что в матрице нанокерамики алюмомагниевого шпинели существуют дополнительные особенности, которые необходимо учитывать, для корректной трактовки результатов ЭПР спектроскопии примеси марганца в нанокерамике.

Наличие расщепления крайних полос СТС примесного Mn^{2+} в ЭПР спектрах, рисунок 4.7, свидетельствует о суперпозицию как минимум двух сигналов $[Mn^{2+}]_{Al3+}(1)$ и $[Mn^{2+}]_{Al3+}(2)$. Значение константы СТС (параметр A) составило $A_1 = 91,21$ Гс и $A_2 = 87,83$ Гс соответственно. Ввиду того, что полосы СТС, расположенные ближе к центру, имеют меньшую разницу перекрывающихся сигналов, то их сепарация возможна с большой ошибкой. Для расчёта A_1 и A_2 использовались только первая и шестая компонента сверхтонкой структуры.

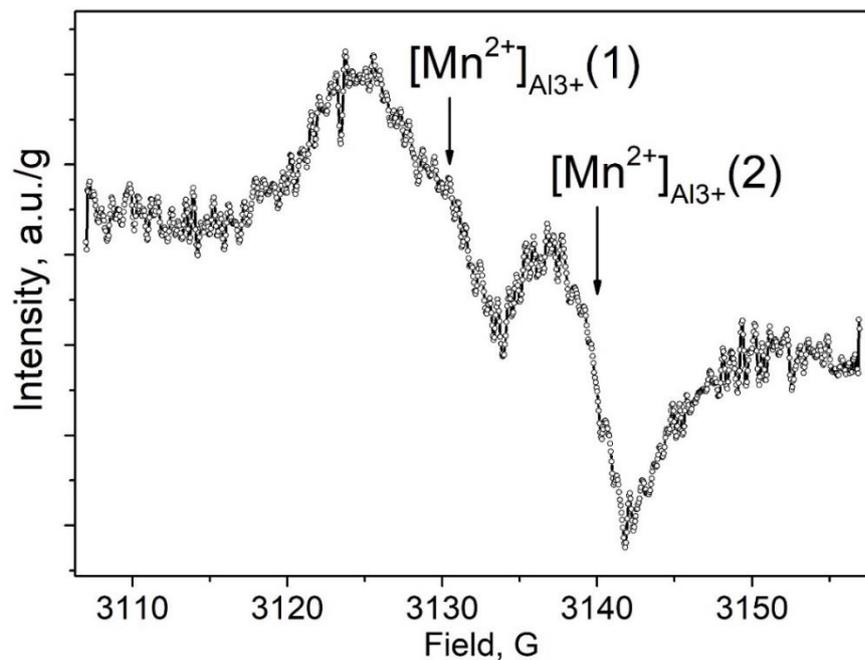


Рисунок 4.7 – Первая компонента СТС примесного Mn^{2+} в нанокерамике. Показано наличие двух сигналов, образующих полосу сверхтонкой структуры

Таким образом, в нанокерамиках с низким содержанием примесных ионов марганца методом электронного парамагнитного резонанса регистрируется сверхтонкое расщепление ионов Mn^{2+} , характеризующиеся суперпозицией как минимум двух сигналов СТС $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(1)}$ и $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(2)}$ с постоянными сверхтонкого расщепления $A_1 = 91,21$ Гс и $A_2 = 87,83$ Гс соответственно. Наличие двух марганцевых сигналов свидетельствует о формировании двух типов парамагнитных центров.

4.3.2 Релаксационные свойства парамагнитных Mn анти-сайт дефектов

Для оценки наблюдаемых изменений в полосе поглощения иона Mn^{2+} между монокристаллическим образцом и нанокерамикой спектры ЭПР СТС иона Mn^{2+} были записаны при различной мощности электромагнитного излучения. На рисунке 4.8 представлены кривые зависимости интенсивности компонент СТС Mn^{2+} эталонного монокристалла от мощности СВЧ излучения.

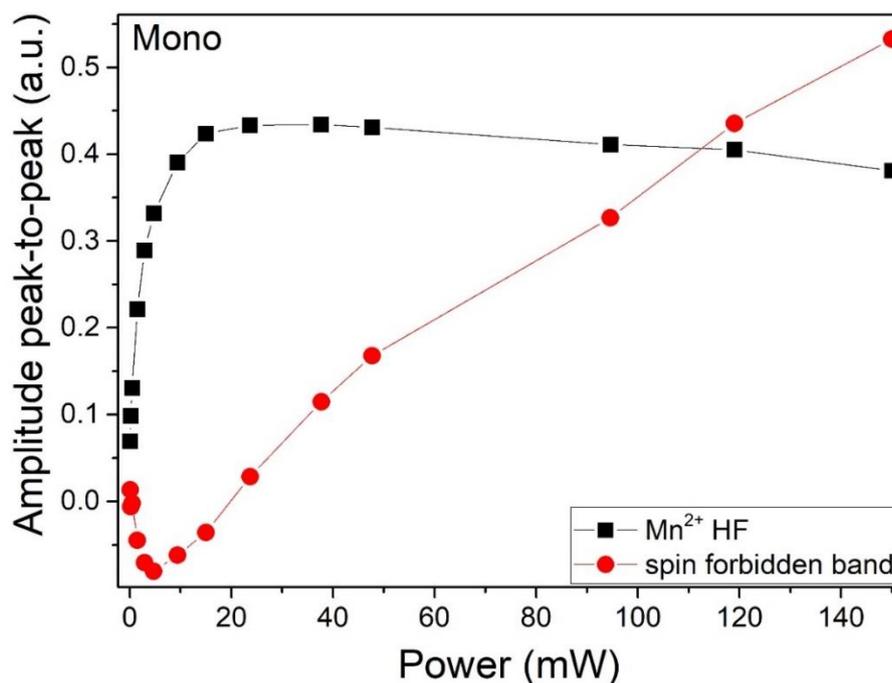


Рисунок 4.8 – Зависимость ЭПР сигналов СТС монокристалла от мощности СВЧ излучения

Насыщение разрешенных переходов СТС Mn^{2+} в монокристалле происходит при 15 мВт. В нанокерамике, ввиду того, что полоса СТС иона Mn^{2+} формируется за счет двух сигналов, были определены две характерные мощности насыщения для $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(1)}$ и $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(2)}$, составившие 32 мВт и 2,6 мВт соответственно, рисунок 4.9.

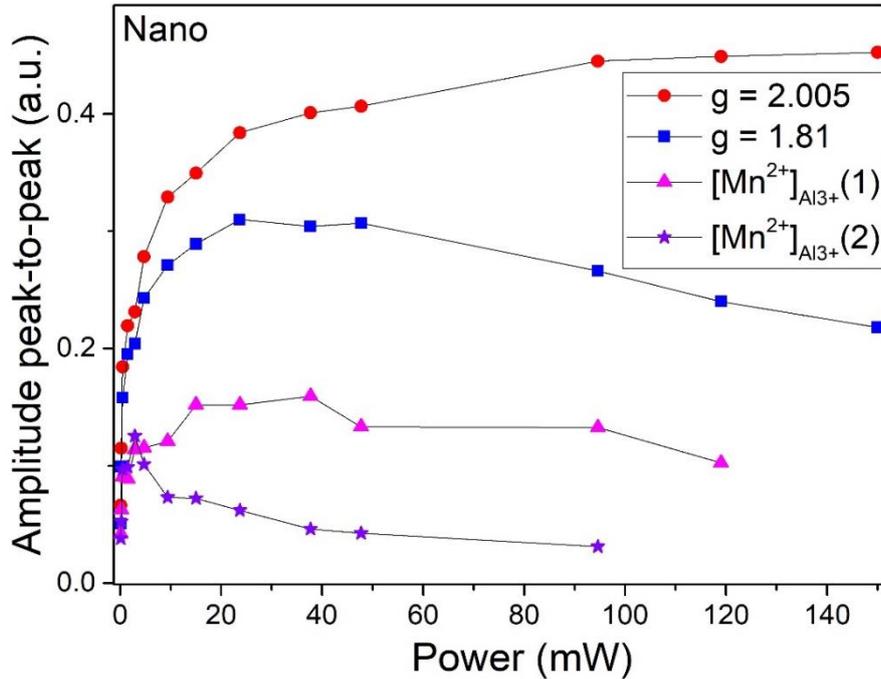


Рисунок 4.9 – Зависимость ЭПР сигналов нанокерамики от мощности СВЧ излучения

Из рисунка 4.9 следует, что наблюдаемые сигналы относятся к различным центрам. Характер зависимости кривой насыщения полосы с $g=1,981$ в нанокерамике совпадает с полосой Mn^{2+} в монокристалле, из чего следует, что часть сигнала связана со сверхтонкой структурой Mn^{2+} . Судя по всему, в нанокерамике при указанном g -факторе происходит наложение сигналов СТС Mn^{2+} и Ti^{3+} . Насыщение сигнала F^+ центров происходит при 100 мВт. Полосы запрещенных переходов монокристаллического образца демонстрируют минимум при 5 мВт на кривой зависимости интенсивности от мощности электромагнитного поля. Последующее увеличение мощности приводит к линейному росту интенсивности спин-запрещенных переходов.

Кривые насыщения позволяют не только разрешить перекрывающиеся сигналы ЭПР, но и оценить времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации. Методика расчета T_1 и T_2 приведена в работе [173]. Для расчета заполнялась таблица 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры расчета T_1 и T_2 ЭПР сигнала Mn^{2+} в монокристалле

P, Вт	H_1 , Гс	ΔH_{pp}	y'_m , отн.ед	y'_m/H_1	$(1/s)^{3/2}$	$(1/s-1)/H_1^2$	s
9E-5	0,00949	5,93352	0,06625	0,00698	1,23701	1692,70697	0,99794
2E-4	0,01414	6,16951	0,11505	0,00814	1,06186	204,1205	0,99544
4,7E-4	0,02168	6,70892	0,18425	0,0085	1,01643	23,24687	0,98935
0,0015	0,03873	7,13034	0,21935	0,00566	1,52527	216,69624	0,9668
0,0029	0,05385	7,36632	0,2313	0,0043	2,01123	204,59858	0,93774
0,0047	0,06856	7,66975	0,27825	0,00406	2,12839	139,28301	0,90285
0,0094	0,09695	7,06291	0,329	0,00339	2,54569	91,95654	0,82291
0,015	0,12247	6,89434	0,3495	0,00285	3,02716	72,84145	0,74438
0,0237	0,15395	6,65835	0,384	0,00249	3,46322	54,38995	0,64827
0,0377	0,19416	7,01233	0,401	0,00207	4,18277	42,33495	0,53675
0,0477	0,2184	6,77635	0,4065	0,00186	4,64126	37,3675	0,47801
0,0946	0,30757	7,1809	0,445	0,00145	5,97067	24,21943	0,31588
0,119	0,34496	7,2989	0,449	0,0013	6,63689	21,27429	0,26851

В таблице P – мощность микроволнового излучения, H_1 – мощность магнитного СВЧ поля ($H_1^2 = K \cdot P$, $K \sim 1$), ΔH_{pp} – полуширина ЭПР сигнала, измеренная методом Peak-to-Peak, y'_m – амплитуда сигнала, s – фактор насыщения $\left(\frac{1}{s}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{\lim_{H_1 \rightarrow 0} (y'_m/H_1)}{y'_m/H_1}\right)$.

Результаты расчёта T_1 и T_2 сведены в таблицу 4.5

Таблица 4.5 – Времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации собственных и примесных центров в разных структурных модификациях $MgAl_2O_4$

Структурная модификация	Тип центра	Время спин-решеточной релаксации T_1 , с	Время спин-спиновой релаксации T_2 , с
Микрокристаллический порошок алюмомагниевого шпинели [197]	Mn^{2+}	$\sim 10^{-5}$	3×10^{-8}
Монокристалл (эталон)	Mn^{2+}	2.4×10^{-4}	5×10^{-9}
Нанокерамика	$[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(1)}$	1.1×10^{-4}	2.2×10^{-8}
	$[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(2)}$	2.6×10^{-4}	1.1×10^{-8}
	F^+	6.5×10^{-5}	1.1×10^{-8}

Анализ таблицы показывает, что в эталонном образце наблюдаются малые значения T_1 и T_2 , по сравнению с литературными данными для синтезированного порошка. Наибольшее близки по значениям T_1 и T_2 описанные в литературе и $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}(1)$. Разница между временами спин-решеточной и спин-спиновой релаксацией в керамике и природном монокристалле обусловлена наличием анти-сайт дефектов матрицы, в результате чего появляются дополнительные факторы, тормозящие спиновый переход. Малые времена спин-решеточной релаксации F^+ центров свидетельствуют о сильной локализации парамагнитного электрона на атоме. В работе [17] показано, что электрон F^+ центра локализован вблизи атома алюминия ^{27}Al . Такая локализация по всей видимости и является причиной малого времени спин-решеточной релаксации F^+ центра.

4.3.3 Механизм зарядовой компенсации и модели $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}/([\text{Al}^{3+}]_{\text{Mg}^{2+}})$ и $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}/(F^+)$ анти-сайт дефектов

Известно, что константа СТС в ЭПР спектре примесного Mn^{2+} проявляет зависимость от доли ковалентности связи марганца, то есть от степени локализации электрона на ядре. Так, с падением доли ковалентной связи параметр A - растет. Например, CdTe : $A = 55 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$; ZnS : $A = 64 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$; MgO : $A = 81 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$; CaF_2 : $A = 96 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ [122]. Основываясь на представленной в работе [122] зависимости параметра A от c/n (рисунок 4.10), где c – степень ковалентности (взята из выражения разницы электроотрицательностей примеси переходного металла и её лиганда), n – количество лигандов, проведена графическая оценка параметра ковалентности парамагнитных центров $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}(1)$ и $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}(2)$ в нанокерамике, составившая 6,4 и 8,0% соответственно.

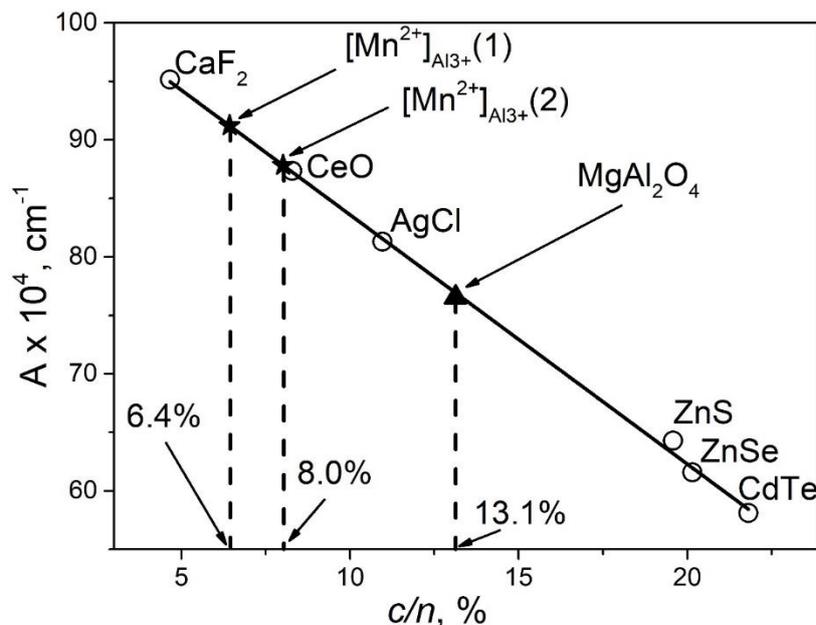


Рисунок 4.10 – Константа сверхтонкого расщепления A в примесном Mn^{2+} как функция параметра ковалентности c/n [122]. Звездочками показаны значения центров Mn^{2+} в нанокерамике. Треугольником – значение для монокристалла MgAl_2O_4

Применяя найденные значения параметра ковалентности можно уточнить количество лигандов по эмпирической формуле (1) [198].

$$c = 1 - 0,16(X_A - X_B) - 0,035(X_A - X_B)^2$$

где X_A – электроотрицательность аниона, X_B – электроотрицательность катиона. В случае с идеальным монокристаллом $MgAl_2O_4$ (без примесей и каких-либо структурных дефектов [122]) количество лигандов равно 4 (с небольшой погрешностью). Для центров $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(1)}$ и $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(2)}$ значение $n \sim 6$. В работе [199] также показано, что увеличение параметра A может быть вызвано ростом координационного числа примесного марганца. По всей видимости, дополнительное сжатие решетки и наличие значительной доли анти-сайт дефектов в нанокерамике приводит к тому, что примесный Mn^{2+} , занимает преимущественное октаэдрические позиции. В результате этого неспаренный электрон в большей степени локализован на ядре Mn^{2+} .

Наличие двух парамагнитных сигналов $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(1)}$ и $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}(2)}$ указывает на два отличающихся по локальному окружению иона марганца. Ввиду того, что количество лигандов таких центров кратно шести, логично предположить компенсацию недостающего положительного заряда в узле через вторую координационную сферу. Один из наиболее вероятных механизмов компенсации заряда заключается в локализации анти-сайт дефекта, рисунок 4.11 а. В таком случае заряд иона $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}$ будет скомпенсирован $[Al^{3+}]_{Mg^{2+}}$. В качестве альтернативного механизма компенсации заряда примесного Mn^{2+} в нанокерамике рассматривается участие F^+ центров ($[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}/(F^+)$). Такой центр может выступать как зарядовый компенсатор октаэдрического Mn^{2+} во второй координационной сфере, рисунок 4.11 б.

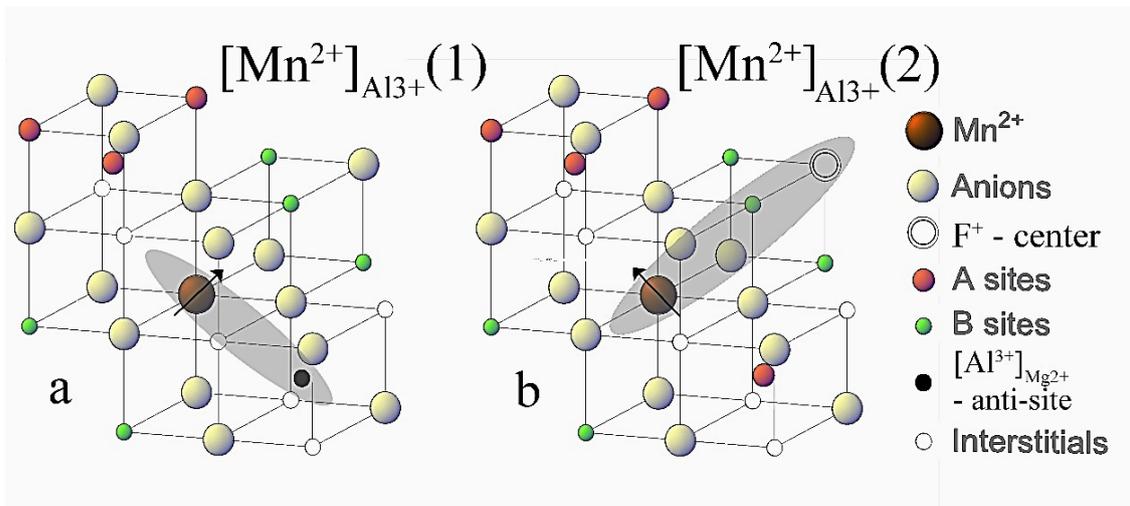


Рисунок 4.11 – Схема зарядовой компенсации примесного Mn^{2+} с участием анти-сайт дефекта (а), F^+ – центра (б). Серым цветом на схеме указано направление взаимодействия

Таким образом, наблюдаемые сигналы $Mn^{2+}(1)$ и $Mn^{2+}(2)$ на рисунке 4.9 являются следствием наличия двух разных по окружению октаэдрических ионов Mn^{2+} . Причем, ввиду того, что для $[Mn^{2+}]_{Al3+}(1)$ величина параметра A больше, то скорее всего в данном случае компенсация заряда реализуется с участием анти-сайт дефекта ($[Mn^{2+}]_{Al3+}/([Al^{3+}]_{Mg2})$). В связи с чем, примесный Mn^{2+} в малых концентрациях в нанокерамике выполняет роль индикатора структурного состояния регулярных и нерегулярных (анти-сайт) позиций катиона Mg^{2+} .

4.4 Выводы

1. Сравнительный анализ парамагнитных свойств различных модификаций алюмомагниевого шпинели показывает, что в микрокерамике параметры примесных и собственных центров близки к таковым в монокристалле. В нанокерамике из-за особенностей синтеза и пониженной размерности возникают дополнительные искажения в кристаллической решетке, приводящие к аномальным характеристикам как собственных F^+ -, так и примесных Mn^{2+} -центров. Термобарический синтез нанокерамики сопровождается значимыми изменениями параметров ЭПР вакансионных F^+ -центров ($g = 2,007(1) \rightarrow g = 2,005(1)$), а также резким увеличением их концентрации по сравнению с микрокерамикой.

2. В нестехиометрической нанокерамике F^+ центры чувствительны к фазовому переходу шпинели из кубической модификации в орторомбическую. Указанный процесс обеспечивает изменение спектральных параметров ЭПР F^+ -центра (g -фактора и ширины резонансной линии), а также формирование дополнительного сигнала в ЭПР спектре за счет понижения симметрии решетки. С учетом того, что при нормальных условиях орторомбическая фаза метастабильна, парамагнитные F^+ -центры можно рассматривать как индикаторы присутствия микроскопических включений орторомбической фазы в нанокерамике с кубической структурой.

3. В нанокерамике примесные парамагнитные Mn^{2+} центры характеризуются параметрами ЭПР сигналов, принципиально отличающимися от таковых в спектрах микрокерамических образцов. Аномально высокое значение константы СТС $A = 91$ Гс обусловлено октаэдрическим окружением парамагнитного Mn^{2+} иона в отличие от тетраэдрической координации, свойственной типичной шпинели.

4. Наблюдаемые особенности спектров ЭПР нанокерамики коррелируют с соответствующим уменьшением параметра a кубической элементарной ячейки и проявлением эффекта «сжатия» решетки в наноструктурном состоянии. В результате синтеза $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ при давлениях $P > 4$ ГПа и малых концентрациях допанта ($x \leq 0,0005$) ионы марганца стабилизируются в решетке преимущественно в непарамагнитном состоянии.

5. В нанокерамике два сигнала СТС примесных Mn^{2+} с отличающимися константами СТС ($A_1 = 91$ Гс и $A_2 = 87$ Гс) в ЭПР спектре соответствуют двум различным типам парамагнитных центров, отличающихся спин-релаксационными характеристиками.

6. Предложены механизмы зарядовой компенсации и структурные модели парамагнитных анти-сайт дефектов $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}/([Al^{3+}]_{Mg^{2+}})$ и $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}/(F^+)$ в нанокерамике. Указанные модели основаны на результатах анализа аномальных спектроскопических характеристик ЭПР дефектных центров с учетом эффекта «катионного перемешивания».

7. Результаты исследования спектров ЭПР в диапазоне СТС Mn^{2+} в матрице шпинели, полученной различными методами синтеза, представляют интерес для моделирования локальных взаимодействий примесного Mn^{2+} с матрицей и, кроме того, для изучения оптических абсорбционно-релаксационных характеристик таких центров.

8. Совокупность полученных результатов позволяет заключить, что метод синтеза керамики оказывает существенное влияние на структурные свойства, открывая возможность управлять таковыми на микроуровне.

Результаты, изложенные в этом разделе опубликованы в работах [200; 201].

ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОКЕРАМИКИ $MgAl_2O_4$

Прозрачность оптической керамики в значительной мере зависит от её структурных и морфологических характеристик [88]. Для керамик, состоящих из микроразмерных зерен рассеяние света в основном происходит за счет присутствия пор, неоднородностей на границе зерен или поверхности, преломлении на границе зерен. Другим, немаловажным фактором, оказывающим значительное влияние на оптические характеристики прозрачной керамики, являются собственные и примесные дефекты служащие потенциальными ямами для носителей заряда (электронов и дырок). Оптически-активные центры, формирующиеся таким образом обладают собственными разрешенными значениями энергии в запрещенной зоне $MgAl_2O_4$, что может приводить к характерному поглощению электромагнитной энергии в ИК, видимой и УФ областях спектра. Оптические методы позволяют детектировать малые концентрации оптически-активных дефектов в материалах (10^7 см^{-3}). Благодаря этому использование оптических методов исследования в изучении особенностей дефектных состояний широко распространено.

В алюмомагниевой шпинели ширина ЗЗ составляет порядка 7,8 эВ. Такие значения энергии фотонов достижимы лишь с использованием вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии, и оправданы в случае, если исследуемый объект обладает малым рассеянием света и отсутствием значительной концентрации оптически-активных дефектов вблизи края фундаментального поглощения.

В предыдущей главе было показано, что нанокерамики шпинели обладают большой концентрацией F^+ -центров. Указанные F^+ -центры также являются оптически-активными, формируя в спектрах поглощения характерные полосы с энергиями максимумов при 4,75 и 5,3 эВ для F^+ и F^- -центров соответственно.

Важную роль в спектрах оптического поглощения керамики играют и примесные центры. В результате того, что размеры кристаллитов в микрокристаллических керамиках достигают единиц и десятков микрон поведение примесных центров в них сравнимо с монокристаллическим аналогом, с тем лишь отличием, что в значительной мере присутствуют анти-сайт дефекты, искажающие первую и вторую координационную сферу примесных ионов, что и является результирующим фактором модификации оптических свойств примесей. В нанокерамиках, в дополнении к аномальным значениям катионного перемешивания на оптические свойства могут оказывать влияние эффекты наносостояния, такие, например, как сжатие решетки.

В настоящей главе представлены исследования оптических свойств нанокерамик $MgAl_2O_4$, а также проведен анализ возбужденных состояний собственных и примесных центров свечения.

5.1 Абсорбционная спектроскопия

В наносостоянии, как было показано в предыдущих главах, структурные и спектральные характеристики изменяются в результате дополнительных собственных и примесных дефектов. Абсорбционная спектроскопия чувствительна к центрам, формируемым на таких дефектах. Оптическое поглощение прозрачных нанокерамики в видимом и УФ диапазонах позволяет идентифицировать соответствующие центры и уточнить их спектроскопические параметры.

5.1.1 Эффекты рассеяния в спектрах поглощения

Присутствие крупных трещин и пор в эталонных образцах микрокерамики приводит к рассеянию видимой части спектра, рисунок 5.1. Тем не менее, эти образцы прозрачны в УФ спектральной области, что свидетельствует о малых концентрациях собственных и примесных дефектов в керамике. В ВУФ области спектра (5,5-6,2 эВ) наблюдается рост оптического поглощения, природа которого может быть обусловлена присутствием электронных и дырочных оптически-активных центров на анти-сайт дефектах [13].

Эталонный монокристалл демонстрирует высокую прозрачность в видимой части спектра. Присутствие собственных центров окраски, таких как F и F^+ центры, а также большая доля примесных центров типа Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{3+} обуславливают сильное поглощение в УФ части спектра.

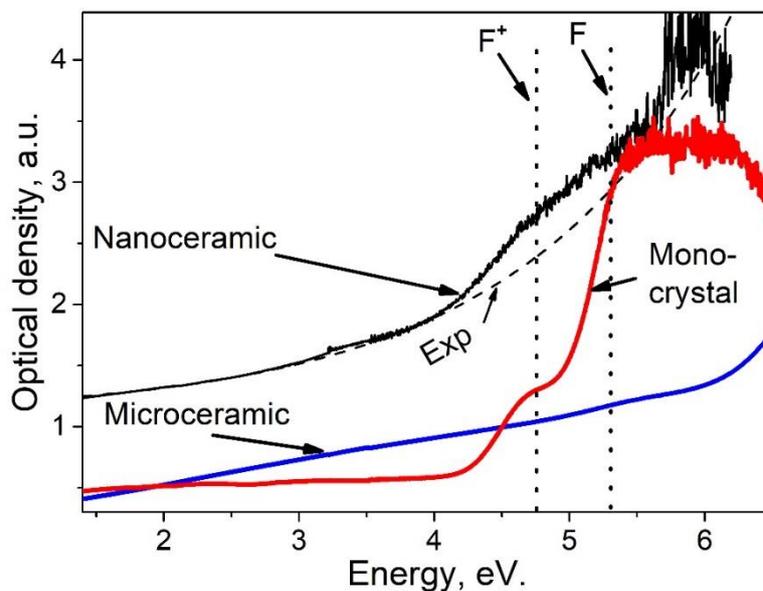


Рисунок 5.1 – Спектр оптического поглощения нанокерамики и эталонных образцов $MgAl_2O_4$

Оптическое поглощение в прозрачной нанокерамике обусловлено двумя факторами: во-первых, поглощение F^+ и F центров (4,75 эВ и 5,3 эВ соответственно), во-вторых рассеянием света на примесных фазах, в роли которых выступают поры и другие микродефекты. Для исключения эффектов рассеяния низкоэнергетический диапазон спектра оптического поглощения (1,5 - 4 эВ) был аппроксимирован экспоненциальной функцией. Экспонента выбрана исходя из предположения, что концентрация макродефектов по размеру мономодальна и имеет нормальное (Гаусово) распределение. В результате экстраполяции экспоненциальной функции в область УФ спектрального диапазона в спектре поглощения нанокерамики можно вычлнить характерные для шпинели оптически-активные центры, типа F^+ и F -центров. Кроме того, в диапазоне от 3 до 3,7 эВ формируется слабый максимум, связанный с оптически-активными центрами на анти-сайт дефектах.

Таким образом, оптическая прозрачность эталонов выше, что обусловлено меньшей концентрацией дефектов. В нанокерамике, как и в монокристалле регистрируются полосы поглощения, характерные для F и F^+ центров, обуславливающие поглощение в УФ спектральном диапазоне.

5.1.2 Абсорбционные анти-сайт центры в легированных $MgAl_2O_4:Mn$ керамиках

При относительно невысоких давлениях получаемые в результате термобарического синтеза керамики демонстрируют слабую прозрачность (2-4 ГПа). Тем не менее, при увеличении приложенного давления прозрачность синтезируемых керамик резко увеличивается. Методом оптического поглощения обнаружено, что при давлении синтеза 4 и выше ГПа прозрачность керамики в УФ части спектра, рисунок 5.2.

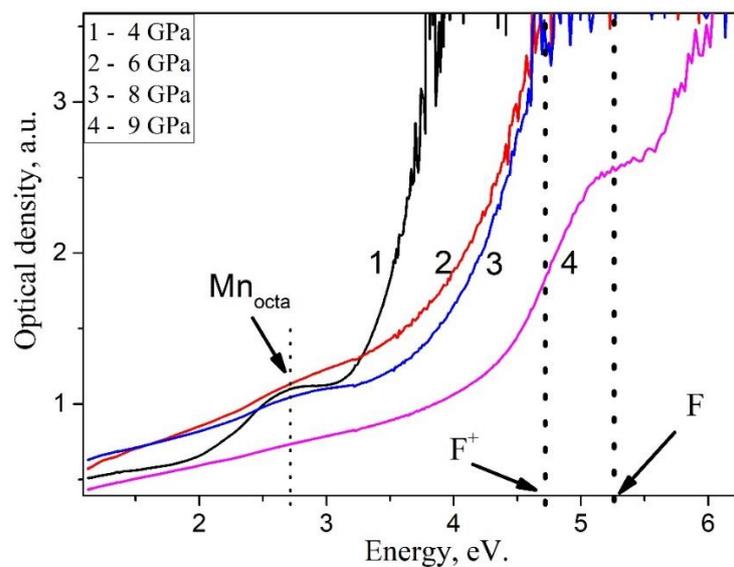


Рисунок 5.2 – Спектры оптического поглощения нанокерамик с повышенным содержанием примесного марганца, AMX2-5 ($Mg_{0.995}Mn_{0.005}Al_2O_4$)

Сильное поглощение УФ спектрального диапазона образцом, синтезированным при 4 ГПа обусловлено эффектом стабилизации примесного иона Mn в октаэдрической координации. В результате, в спектрах оптического поглощения появляются широкие полосы с энергиями максимума 2,7 эВ и 4,3 эВ. Интересно, что для этого образца характерно малое значение микронапряжений, что говорит о стабильности таких центров в матрице шпинели. При увеличении давления до 6 ГПа наблюдается падение характерных для октаэдрического марганца пиков поглощения. Вместе с тем происходит рост постоянной решетки этих образцов до $a = 8,078 \text{ \AA}$. Последующее увеличение давления синтеза приводит к просветлению УФ части спектра, подтверждая предположение о том, что частично поглощение в данной области формируется за счет оптически-активных F и F⁺ центров. Тем не менее, даже при высоких давлениях синтеза в спектрах оптического поглощения остается значительный вклад экспоненциально нарастающего поглощения, обусловленного вкладом анти-сайт дефектов с локализованным носителем заряда.

Таким образом, в результате синтеза легированной марганцем нанокерамики при давлениях 4 ГПа происходит стабилизация октаэдрически координированных ионов марганца. Увеличение давления приводит к снижению концентрации оптически-активных F и F⁺ центров.

При малых концентрациях Mn²⁺ нанокерамики более прозрачны как в видимом, так и в УФ диапазоне, рисунок 5.3. С увеличением давления синтеза происходит просветление УФ спектрального диапазона, основное поглощение в котором обусловлено собственными F⁺ и F центрами. Кроме того, в образцах, синтезированных при 6 ГПа и 8 ГПа присутствуют слабая полоса поглощения при 4,5 эВ, связанная с примесным марганцем. Из общей динамики изменения оптического поглощения при увеличении давления выбивается образец низколегированной нанокерамики, синтезированной при 4 ГПа. Спектр оптического поглощения этого образца в УФ области характеризуется повышенной концентрацией F центров, о чем свидетельствует резкое увеличение поглощения в диапазоне выше 5 эВ. Указанная особенность обусловлена формированием двухвалентных анти-сайт дефектов в матрице типа [Mg²⁺]_{Al3+}. Как было показано в предыдущей главе, при легировании марганцем формируются Mn²⁺ анти-сайт дефекты, эффективными компенсаторами которых выступают F и F⁺ центры.

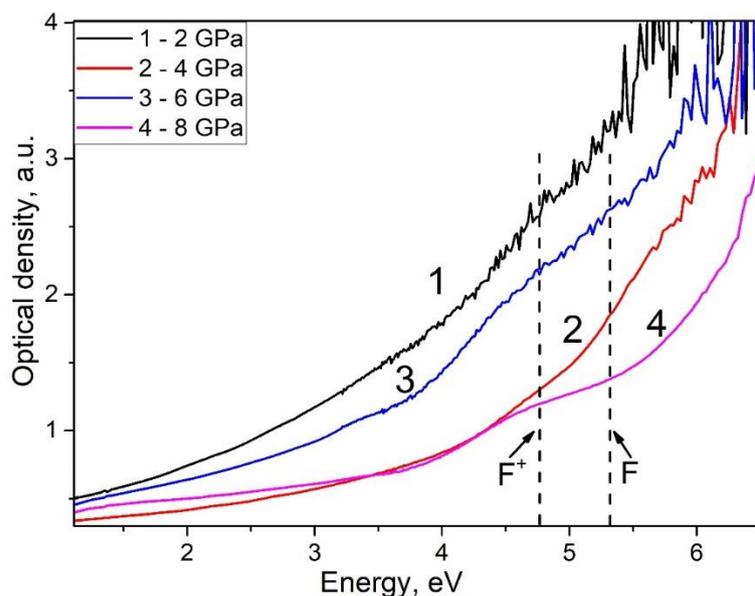


Рисунок 5.3 – Спектры оптического поглощения нанокерамик с малой концентрацией марганца, AM12-5 ($Mg_{0,99995}Mn_{0,00005}Al_2O_4$)

Таким образом, примесные ионы марганца формируют оптически-активные центры, характерные для октаэдрически-локализованного примесного марганца. Концентрация таких центров зависит от давления синтеза нанокерамики. Собственные дефекты вакансионного типа, формирующие оптически-активные центры в спектрах оптического поглощения (F, F^+ - центры) выступают в качестве компенсаторов марганцевых дефектов в анти-сайт позициях.

5.1.3 Особенности оптического поглощения нестехиометрических керамик

Анализ оптического поглощения нестехиометрических нанокерамик показывает, что наибольшей прозрачностью в видимом и ближнем УФ диапазоне обладают керамики, синтезированные при давлении 8 ГПа, рисунок 5.4. Такой вывод хорошо согласуется с результатами структурного анализа, свидетельствующими о наименьшем значении микронапряжений при этих условиях синтеза. Резкий рост оптического поглощения при $E_{hv} > 4$ эВ обусловлен присутствием F^+ центров в этом образце. В образцах, синтезированных при 4, 6, 9 ГПа концентрация собственных F^+ центров выше, что обуславливает сильное оптическое поглощение даже в ближнем УФ диапазоне спектра.

В нанокерамиках, полученных методом термобарического синтеза, присутствуют дополнительные анти-сайт дефекты, обусловленные закалкой под давлением матрицы шпинели. Дефекты типа $[Mg^{2+}]_{Al^{3+}}$ являются ловушкой для дырок, с другой стороны, $[Al^{3+}]_{Mg^{2+}}$ выступают в качестве электронных ловушек. Локализация носителей заряда на соответствующих анти-сайт

дефектах формирует оптически-активный центр, который может быть зарегистрирован методами абсорбционной спектроскопии. В образцах при 8 ГПа в спектрах оптического поглощения в диапазоне от 3 до 3.75 эВ формируется пик, связанный с формированием оптически-активных центров на анти-сайт дефектах. Причем, ввиду того, что в указанных образцах присутствует сильная нестехиометрия по Mg^{2+} , то логично предположить, что формируется избыточная часть анти-сайт дефектов $([Al^{3+}]_{Mg^{2+}})^-$ с локализованным электроном.

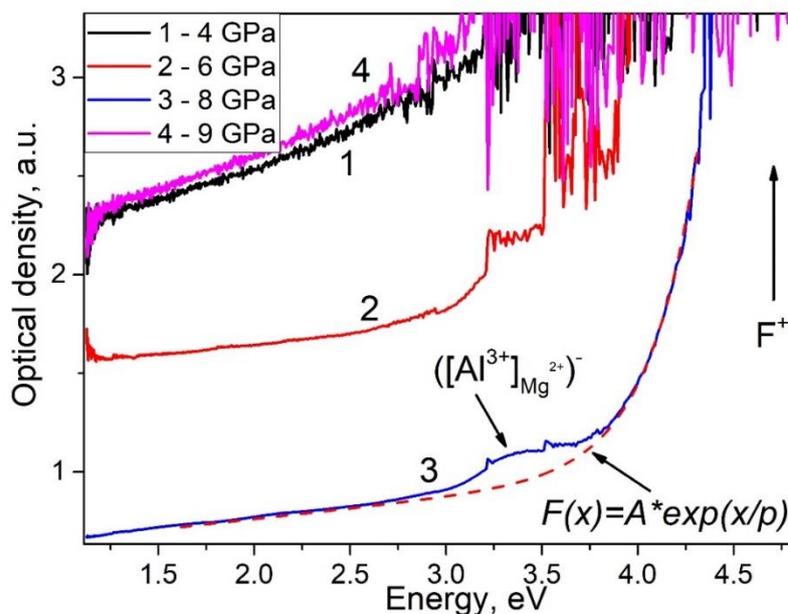


Рисунок 5.4 – Спектры оптического поглощения нестехиометрических нанокерамик А3-А6 ($Mg_{0,655}Al_{2,230}O_4$)

Увеличение прозрачности нанокерамик коррелирует с уменьшением размера зерен, определённых в главе 3 методом Вильямсона-Хола. Образец, синтезированный при 9 ГПа, как и синтезированный при 4 ГПа демонстрирует слабое оптическое пропускание обусловленное вероятнее всего присутствием пор и микротрещин. В случае с образцом, синтезированным при 9 ГПа, во время синтеза был зафиксирован хлопок, между наковальнями прессы, обусловленный по всей видимости фазовым переходом шпинели из кубической в орторомбическую симметрию. Тем не менее, как показано в главе 3, РФА не фиксирует присутствие новой фазы в этом образце. Предполагается, что сформировавшаяся фаза метастабильна при указанном давлении синтеза. Обозначенный выше фазовый переход не позволил провести нагрев во время этого эксперимента. В условиях отсутствия нагрева не происходит активации границ нанозерен, и как следствие агломерации частиц и вытеснения пор и микротрещин, что ведет к снижению прозрачности.

Таким образом, в нестехиометрических нанокерамиках алюмомагниевого шпинели формируются оптически-активные анти-сайт дефекты $([Al^{3+}]_{Mg^{2+}})^-$ с локализованным носителем заряда (e^-). Варьируя условия синтеза можно прецизионно управлять прозрачностью нанокерамик в широком спектральном диапазоне. Отсутствие нагрева при синтезе ведет к

снижению прозрачности в результате подавления механизмов агломерации. Формирующиеся поры и трещины в нанокерамике, таким образом эффективно рассеивают свет в широком спектральном диапазоне. Синтез при нагреве активизирует границы зерен, стимулируя агрегацию наночастиц, в результате чего при высоких давлениях прозрачность нанокерамик увеличивается.

5.2 Радиационные эффекты под действием электронного пучка

Электронная бомбардировка матрицы алюмомагниевого шпинели ведет к ионизации собственных вакансионных дефектов. Кроме того, при значениях энергии ускоренных электронов выше пороговой энергии смещения атомов кислорода (200 эВ [12]) вместе с изменением зарядового состояния существующих вакансионных дефектов формируются новые оптически-активные F и F⁺ - центры. Использование ускоренных электронов в качестве метода создания собственных дефектов матрицы шпинели представляет интерес, поскольку такой метод дефектообразования обеспечивает формирование «стерильных» - беспримесных дефектов в кислородной подрешетке.

5.2.1 Формирование вакансионных дефектов

Если в случае с нанокерамикой F⁺ центры формируются в результате синтеза, то в микрокерамике концентрация таких центров мала, однако в результате карботермического восстановления при синтезе формируется повышенная анионо-дефектность. Стимуляция такой керамики низкоэнергетическим пучком электронов формирует дополнительные оптически-активные F и F⁺ центры благодаря захвату анионной вакансией электрона. В природном монокристалле, по сравнению с предыдущими двумя случаями, дефектность анионной подрешетки низкая. Для формирования «беспримесных» дефектов в анионной подрешетке проведена электронная бомбардировка монокристаллического образца пучком электронов с энергией 10 МэВ, флюенсом $\sim 10^{17}$ см⁻².

Спектр оптического поглощения нанокерамики, микрокерамики, а также монокристалла до и после облучения импульсным пучком электронов представлен на рисунке 5.5.

Воздействие 130 кэВ пучком электронов на микрокерамику приводит к образованию дополнительных полос поглощения, вследствие изменения зарядового состояния точечных дефектов (разностная кривая рисунок 5.5 а). В диапазоне от 1,5 до 4,3 эВ образуются оптически-активные центры, вызванные наличием точечных дефектов катионной подрешетки (Fe³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, анти-сайт дефекты, а также агрегатные дефекты типа F₂) [12; 134; 202]. В высокоэнергетической части спектра (4,5; 5,3 эВ) наблюдается поглощение, связанное с F⁺ и F центрами соответственно [21; 92]. В 6,0 и 6,3 эВ отмечается появление дополнительных полос, природа которых, как упоминалось в самом начале этого раздела, установлена лишь по

косвенным признакам и приписывается к поглощению заряженных анти-сайт дефектов. Положение максимумов, и рассчитанная концентрация образовавшихся центров окраски приведены в таблице 5.1.

Изменения оптического поглощения нанокерамики в результате воздействия импульсного пучка электронов существенным образом отличается от микрокерамики. Образование дырочных и электронных центров окраски под воздействием импульсного пучка электронов происходит за счет локализации носителей заряда под действием 130 кэВ пучка электронов. Указанной энергии электронов недостаточно, для возникновения новых дефектов, однако, под действием электронного пучка в керамике генерируются электрон-дырочные пары. Катионные дефекты V типа (полосы поглощения в диапазоне 1,5-4,3 эВ) локализуют электрон или дырку, в зависимости от зарядового состояния, образуя при этом оптически-активный центр. F⁺ и F центры образуются посредством локализации одного или двух электронов соответственно на анионной вакансии, что подтверждается данными ЭПР.

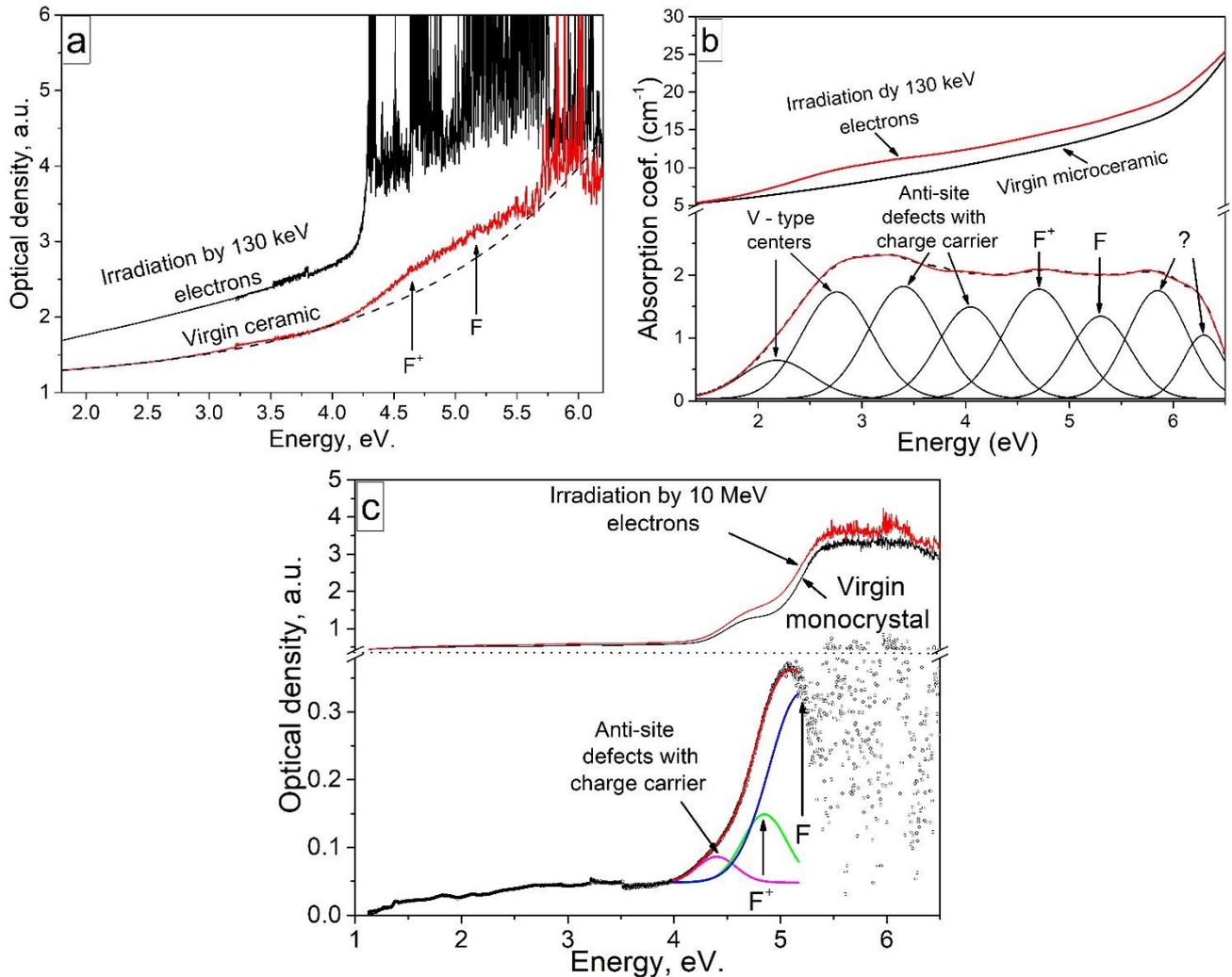


Рисунок 5.5 – Спектры оптического поглощения нанокерамики (а), микрокерамики (б) и монокристалла (с) до и после воздействия пучком электронов

Таблица 5.1 – Характеристики центров окраски микрокерамики после импульсного пучка электронов

Положение, эВ	2,2	2,7	3,3	4	4,75	5,3	5,9	6,3
Концентрация, $\times 10^{15}$	8	10	10	7.5	9	6	7,5	4
Тип центра	V	V	ADs ⁺	ADs ⁻	F ⁺	F	?	?

Поглощение анти-сайт дефектами происходит также вследствие их перезарядки. Авторами [203] высказано предположение, на основании расчётов методом G_0W_0 (DFT, с учетом нулевых колебаний электронов) о том, что поглощение с максимумом 5,9 эВ может быть вызвано центрами F^{2+} т.е. вакансией кислорода. В главе 5.3.1 настоящей работы будет показано, что полоса с энергией максимума выше 6 эВ скорее всего обусловлена экситонным поглощением.

В нанокерамиках повышенная концентрация F^+ и F центров связана с образованием дополнительных анионных дефектов на границах зерен. Наблюдаемый рост оптического поглощения нанокерамики в ультрафиолетовой части спектра после электронного облучения также подтверждает это предположение. Кроме того, наличие сигнала F^+ центров в спектрах оптического поглощения является независимым доказательством таких центров в ЭПР спектроскопии. Следует отметить, что для микрокерамики значительные изменения оптического поглощения возникают в спектральном диапазоне, за который ответственны катионных дефектах, тогда как в нанокерамике наибольшее поглощение вызвано оптически-активными центрами на анионных дефектах.

Таким образом, облучение 130 кэВ ускоренными электронами керамик алюмомагниевого шпинели ведет к формированию F и F^+ центров поглощения. Кроме того, происходит образование дополнительных оптически-активных центров, связанных с перезарядкой анти-сайт и примесных центров. При бомбардировке монокристаллической алюмомагниевого шпинели 10 МэВ ускоренными электронами формируются анионные вакансии, перезарядка которых ведет к образованию F и F^+ центров.

5.2.2 Спектроскопические параметры F^+ центров

Используя стандартный образец с известной концентрацией спинов, а также, применяя формулу Смакулы-Декстера (2), можно, используя методику, описанную в главе 2.2.7 оценить силу осциллятора F^+ центра в моно-, микро- и наномодификациях алюмомагниевого шпинели. Концентрация F^+ центров (таблица 5.2) определена по стандартному образцу на основе УКМВ с количеством парамагнитных центров $5 \times 10^{17} \pm 5\%$, ширина линии поглощения 6,45 Гаусс, g-фактор линии составляет 2,0085.

Таблица 5.2 – Концентрация F^+ – центров и расчетные значения силы осциллятора для монокристалла, микро- и нанокерамики алюмомагниево-шпинели

образец	монокристалл	микрокерамика	нанокерамика
Полуширина полосы поглощения, Гаусс	0,68	0,8	0,73
Коэффициент поглощения в максимуме полосы F^+ центров $K_m, \text{см}^{-1}$	9,5	7	14
Концентрация F^+ центров, см^{-3}	$2,5 \times 10^{17}$	$6,9 \times 10^{17}$	$3,2 \times 10^{18}$
Сила осциллятора, f	0,04	0,09	0,8

Величина силы осциллятора, полученная для шпинели в разных структурных состояниях, свидетельствует о том, что во всех модификациях оптический переход F^+ центра из возбуждённого состояния в стационарное является электрическим дипольным. Сила осциллятора F^+ центра растет с уменьшением размерности кристаллитов в образце.

Высокое значение силы осциллятора собственных центров вакансионного типа с локализованными электронами известно также и для MgO $f = 0,7(5)$ [146]. В Al_2O_3 сила осциллятора F^+ центра в монокристалле изотропна и зависит от поляризации света и кристаллографической оси, тем не менее, в работе [204] указывается, что суммарная сила осциллятора F^+ центра при воздействии неполяризованного света в оксиде алюминия составляет $f = 0,66$. В нанокерамике одной из возможных и наиболее вероятных причин роста силы осциллятора F^+ центров является эффект сжатия решетки, обсуждаемый в 3 и 4 главах настоящей работы. Под действием давлений, сравнимых с пределом текучести для шпинели изменяются кристаллографические параметры (постоянная решетки, $a(\text{Å})$, микронапряжения), что ведет к перераспределению электронной плотности F^+ центра с соответствующими изменениями спектроскопических параметров таких центров.

Таким образом показано, что в нанокерамике MgAl_2O_4 формируется избыточная концентрация оптически- и парамагнитно-активных F^+ центров, сила осциллятора которых в 10 раз выше чем в микро- и монокристаллическом аналоге. Увеличение силы осциллятора обусловлено эффектом «сжатия» решетки в нанокерамике.

5.3 Фотолюминесценция дефектных центров

В широкозонных бинарных оксидах, типа MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , одной из важных особенностей люминесцентной спектроскопии является присутствие активного свечения кислородных дефектов в разном заряженном состоянии [193; 205; 206]. Однако в алюмомагниевого шпинели свечение собственных F и F^+ центров крайне слабое [145]. Люминесцентные характеристики F^+ центров шпинели с разной стехиометрией детально изучены в работе [21], ввиду чего настоящий параграф будет посвящен особенностям люминесценции примесных дефектных центров.

Шпинели, легированные примесными ионами $3d$ элементов, являются привлекательными материалами оптоэлектроники, фотоники, в частности лазерной техники. Наличие двух катионных подрешеток открывает возможности формирования комплексной оптической среды посредством матрицы шпинели. Кроме того, посредством фотолюминесцентной спектроскопии шпинели с малыми концентрациями примесных ионов позволяют проводить оценку кристаллических параметров матрицы, таких как сила кристаллического поля и параметры Рака.

5.3.1 Анти-сайт марганцевые центры

В алюмомагниевого шпинели, синтезированной в результате высокотемпературных методов (рост монокристаллов, синтез прозрачных микрокерамик) примесный ион марганца локализуется в тетраэдрической координации, как наиболее стабильной. В результате, действующее на такой ион кристаллическое поле приводит к характерному расщеплению энергетических переходов, что в спектрах поглощения обуславливает появление серии УФ полос. Возбуждение в указанные полосы стимулирует спин-запрещенные оптические переходы с расщепленных $4D$, $4G$, $4I$, $4F$ состояний на стационарное $6S$ (основной терм $6A_1$), с энергией максимума 2,4 эВ. Уширение полосы люминесценции обусловлено присутствием дефектов в первой и второй координационных сферах примесного марганца [159].

В спектрах возбуждения нанокерамики AMX_2 ($Mg_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$), рисунок 5.6, регистрируется смещение положений пиков возбуждения примесного марганца, кроме того, наблюдаются нехарактерные для примесного марганца расщепления $^4T_2(G)$ полосы, рисунок. Помимо этого, следует отметить, что падает вероятность излучательной релаксации возбужденных D и P состояний что связано со смещением напряженности кристаллического поля в область больших значений и как следствие большей вероятностью тепловой релаксации $4T_2$ ($4D$) и $4T_1$ ($4P$) возбужденный состояний ввиду того, что минимумы энергий для этих термов лежат слева от минимума основного состояния [155]. В результате, увеличение кристаллического поля ведет к повышению вероятности безызлучательной релаксации $4T_2$ ($4D$) и $4T_1$ ($4P$) на $4T_2$ ($4G$) и $4A_1/4E$ термы [155].

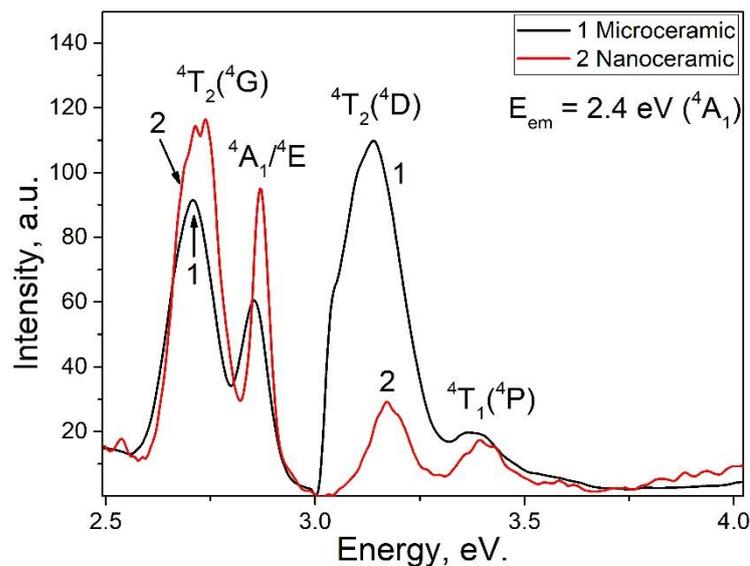


Рисунок 5.6 – спектры возбуждения примесного иона марганца в шпинели в разном структурном состоянии

Расчёт кристаллического поля нанокерамики и эталона из спектров поглощения примесного Mn^{2+} выполнен посредством решения системы уравнений:

$$6A_1(6S) \rightarrow 4A_1, 4E(4G) = 10B + 5C + 20\alpha$$

$$6A_1(6S) \rightarrow 4E(4D) = 17B + 5C + 6\alpha$$

$$6A_1(6S) \rightarrow 4T_2, (4D) = 13B + 5C + 8\alpha$$

$$6A_1(6S) \rightarrow 4T_2, (4G) = -10Dq + 18B + 6C - (22B^2/10Dq) + 22\alpha$$

Параметры B и C – параметры Рака, α – коэффициент коррекции, обусловленный взаимодействием $Mn^{2+} 3d^5 4s$ конфигурации с $3d^4 4s^2$ конфигурацией в результате чего возникает отклонение между экспериментальными и теоретическими значениями (не более 200 cm^{-1}) [207]. Результаты расчёта представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты расчёта силы кристаллического поля примесного Mn^{2+} иона

Модификация	Dq	B	Dq/B
$MgAl_2O_4$			
Нанокерамика	838,67	731,78	1,14607
Микрокерамика	834	727,83	1,14587

Как видно из таблицы 5.3, в нанокерамике наблюдается рост кристаллического поля примесного Mn^{2+} иона локализованного в тетраэдрическом окружении. Рост кристаллического поля для примесного марганца обусловлен прежде всего дефектами в анионной подрешетке, в результате чего появляются соответствующие смещения положений переходов в спектрах возбуждения. Вместе с тем, следует также учитывать возможность локализации ионов марганца в октаэдрических позициях решетки. Эти же эффекты приводят к аномальным спектроскопическим характеристикам примесных Mn^{2+} ионов, обсуждаемых в главе 4 настоящей работы.

Влияние приложенного давления на спектры фотолюминесценции примесного марганца в образцах АМХ1-5 представлено на рисунке 5.7. Наблюдаются несколько характерных полос, свечения, отнесенных для Cr^{3+} , Mn_{octa} , Mn_{tetra} . Рост давления синтеза ведет к перераспределению отношения интенсивности центров свечения Mn_{octa} и Mn_{tetra} , что коррелирует с изменением структурных параметров (постоянная решетки, микронапряжения).

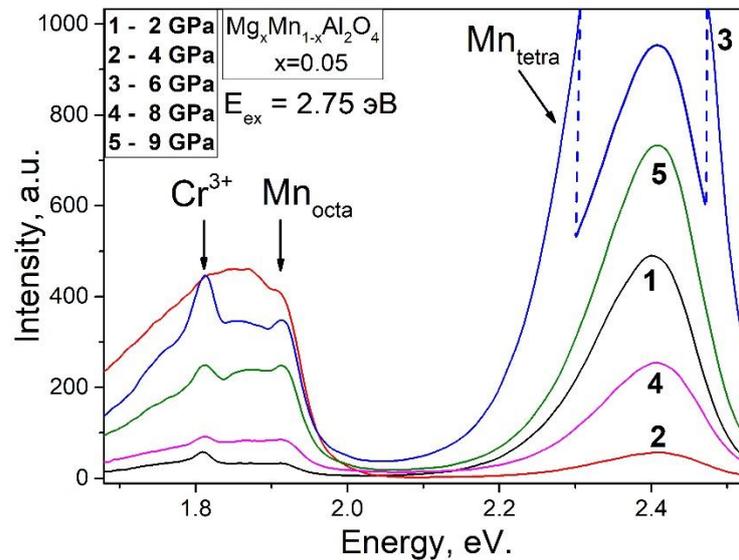


Рисунок 5.7 – Спектры фотолюминесценции нанокерамик АМХ1-5

Анализ соотношения полос свечения, отнесенных к октаэдрическому и тетраэдрическому координированному марганцу приведен на рисунке 5.8. Видно, что рост приложенного давления в целом приводит к снижению интенсивности полосы Mn_{tetra} . Механизм указанного снижения вероятно кроется в конверсии марганца между тетра- и окта- позициями посредством возникновения марганцевого анти-сайт дефекта. Сложная зависимость на рисунке 5.8 также обусловлена конкурирующими процессами в формировании анти-сайт дефектов.

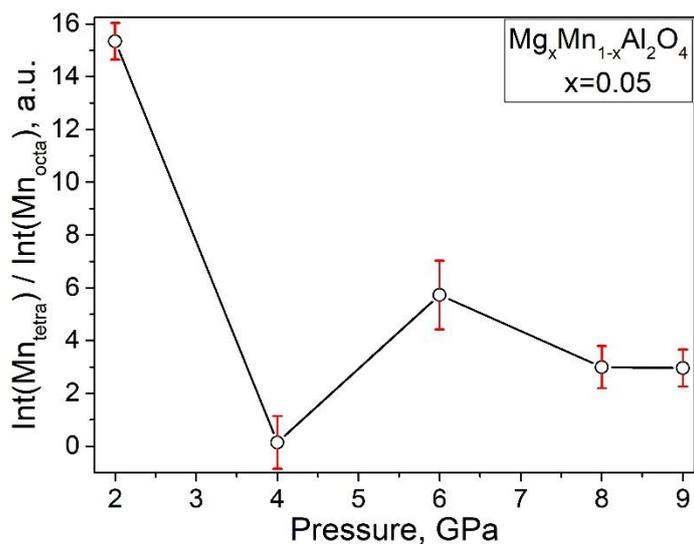


Рисунок 5.8 – Отношение интенсивностей полос люминесценции марганца с энергией максимумов 2.4 и 1.9 эВ

Анализ спектров возбуждения полосы 1,9 эВ, показывает 2 негомогенно уширенные полосы с энергиями максимумов 2,75 и 4,25 эВ, рисунок 5.9. Наблюдаемые особенности люминесценции «красной» полосы согласуются с таковыми для порошков шпинели легированных марганцем [163]. Природа полосы свечения иона марганца при 1,9 эВ на сегодняшний день обсуждается. Вместе с тем, одно из наиболее устоявшихся мнений заключается в том, что люминесценция в данном случае связана с излучательной релаксацией виртуального Mn^{3+*} состояния с переходом в изначальное Mn^{2+} [121].

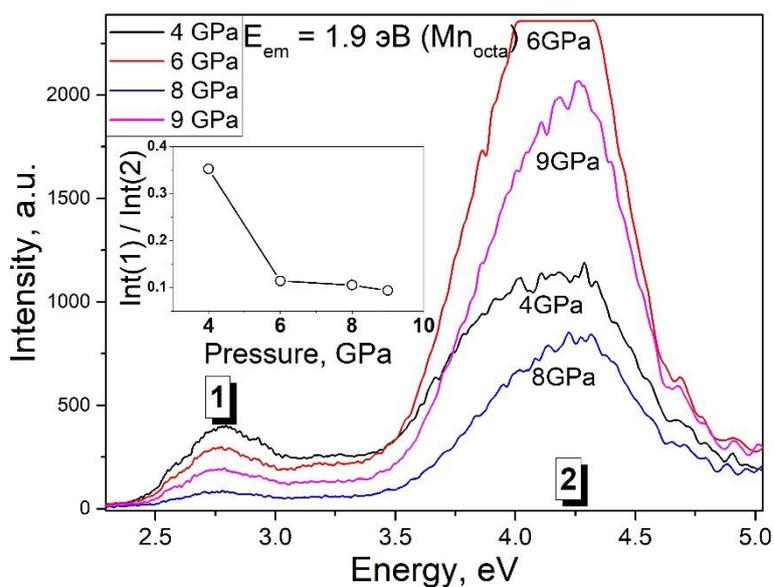


Рисунок 5.9 – Спектры возбуждения нанокерамик AMX2-5 в полосе 1,9 эВ

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что при высоких концентрациях примесного марганца такие методы как ЭПР, оптическое поглощение и фотолюминесценция не позволяют однозначно интерпретировать полосу люминесценции в 1,9 эВ. Тем не менее, в главе 4 было показано, что при снижении концентрации марганца в 100 раз в ЭПР спектрах нанокерамик, синтезированных при 4 ГПа наблюдаются сигналы от парамагнитного Mn^{2+} в тетраэдрической позиции. В нанокерамиках, полученных при больших давлениях присутствие этого сигнала не регистрируется, что означает отсутствие парамагнитных Mn^{2+} центров. Логично предположить, что в фотолюминесцентной спектроскопии этих образцов будут наблюдаться изменения в полосе люминесценции характеризующей Mn^{2+} .

Спектры фотолюминесценции нанокерамик $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ ($x=0,00005$) синтезированных при различных давлениях представлены на рисунке. В спектрах фотолюминесценции исследуемых образцов при давлениях 2 и 4 ГПа видно присутствие тетраэдрически координированного Mn^{2+} (полоса 2,4 эВ), рисунок 5.10. Вместе с тем, в образцах, синтезированных при 2, 6, 8 ГПа наблюдается в основном «красная» люминесценция ($E_{max} = 1,9$ эВ).

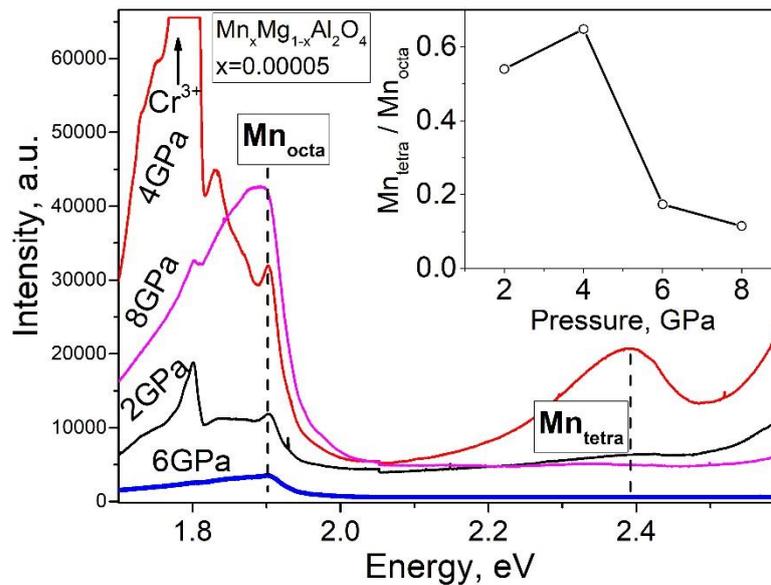


Рисунок 5.10 – Спектры фотолюминесценции образцов АМЛ1-4, снятые при возбуждении в 2,75 эВ

Кривая отношения «зеленой» люминесценции к «красной» в случае с малой концентрацией примесного марганца характеризуется доминированием октаэдрически координированного марганца, рисунок 5.10, вставка. Вместе с тем прослеживается схожий тренд уменьшения вклада Mn^{2+} в тетраэдрических позициях. Кроме того, образец при 4 ГПа выпадает из общего тренда.

Можно заключить, что «красная» люминесценция, связанная с примесным марганцем в матрице шпинели, вызвана свечением не парамагнитной модификацией марганца. Известно, что поглощение марганца в конфигурации $3d^4$ происходит в двух диапазонах, первый в зеленой части спектра, второй – УФ области. В случае, когда сила кристаллического поля $Dq < 2200 \text{ см}^{-1}$ низкоэнергетическая полоса поглощения характеризуется переходом ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$, а УФ поглощение может быть обусловлено переходами ${}^5E \rightarrow {}^3F$, рисунок [196]. При силе кристаллического поля свыше 2200 см^{-1} основным термом является ${}^3T_1 (t^4)$. А полосы оптического поглощения в видимой части спектра обусловлены переходами ${}^3T_1 (t^4) \rightarrow {}^3E, {}^3A_2, {}^3A_1, {}^3T_2 (t^3_2), {}^3T_1(t^4_2)$, в УФ части спектра переходами ${}^3T_1 (t^4) \rightarrow {}^3T_1(t^2_2), {}^3T_2(t^2_2)$.

Нанокерамика была получена в условиях сильного сжатия, ввиду чего ожидаются повышенные по сравнению с близкими аналогами типа Al_2O_3 значения силы кристаллического поля для примесного Mn в конфигурации $3d_4$. На рисунке красными стрелками помечены вероятные переходы для примесного марганца в нанокерамике шпинели. Видно, что при соответствующих энергиях оптического поглощения на диаграмме положения уровней имеются хорошо согласующиеся с экспериментом термы.

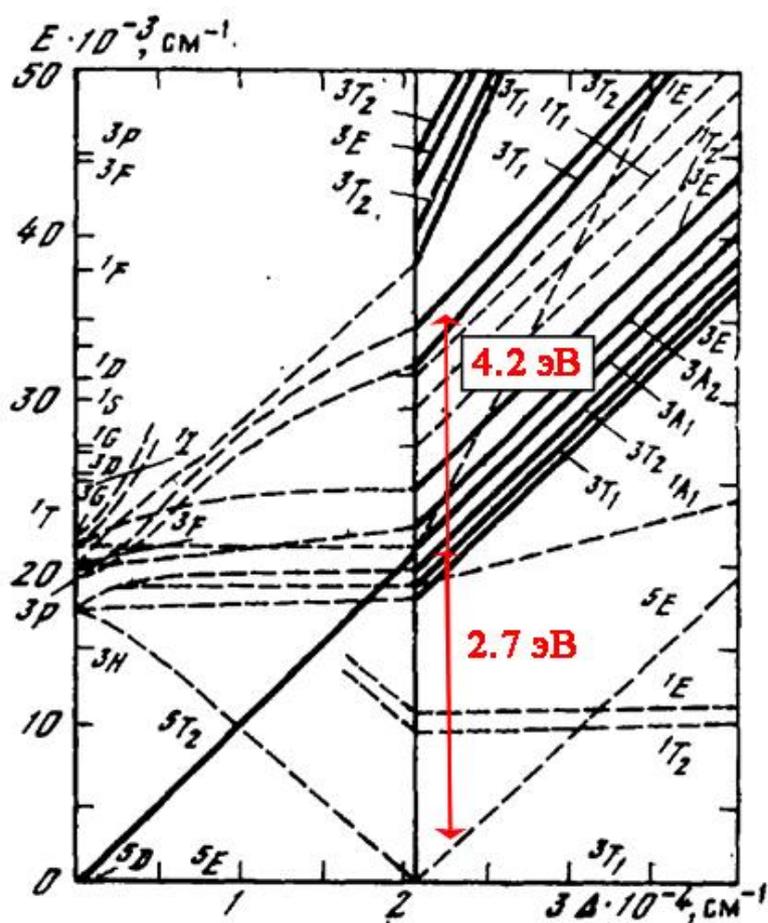


Рисунок 5.11 – Зависимость положения уровней энергии ионов с d^4 –конфигурацией от силы кристаллического поля кубической симметрии [196]

Дополнительным свидетельством перехода ${}^3T_1(t^4) \rightarrow {}^3T_1(t^2)$, ${}^3T_2(t^2)$ является наблюдаемое на рисунке неомогенное расщепление полосы в диапазоне 3,5 – 4,75 эВ, связанное с расщеплением ${}^3T(t^2)$ уровня в кубическом кристаллическом поле (3T_1 и 3T_2 уровни).

Наблюдаемые спектральные особенности нанокерамик шпинели, легированной марганцем позволяют заключить, что красная люминесценция ($E_{\max} = 1,9$ эВ) формируется в результате стабилизации трехвалентного Mn^{3+} в октаэдрической координации. Трехвалентный марганец в конфигурации $3d^4$ нестабилен, ввиду чего легко переходит в результате нагрева либо в $3d^5$ либо в $3d^3$ конфигурацию (изменяя валентность). Подобный эффект также наблюдался в работах [208–210] в розовых турмалинах.

Таким образом, в наносостоянии шпинели кристаллическое поле матрицы оказывает большее влияние на примесные ионы марганца в результате чего происходят изменения в расщеплении энергетических уровней иона Mn^{2+} . Изменение количества лигандов у Mn^{2+} иона с 4 до 6 ведет к уширению 2,4 эВ полосы люминесценции, а также незначительному смещению энергии максимума в сторону меньших значений. Полоса люминесценции с энергией 1,9 эВ обусловлена свечением ионов Mn^{3+} в октаэдрической позиции.

5.3.2 Микропримесные Cr^{3+} центры

Ионы Cr^{3+} в отличие от примесных ионов марганца локализуются исключительно в октаэдрических позициях. По этой причине не происходит значительных изменений в положении люминесценции R-линии Cr^{3+} при исследовании матрицы шпинели. Тем не менее, в шпинели, в разных структурных состояниях (монокристалл, микрокерамика, нанокерамика) фотолюминесценция микропримеси Cr^{3+} проявляет себя разным образом, рисунок 5.12. В эталонном монокристалле регистрируются узкие R линии примесного Cr^{3+} вместе с полосами, характерными для фононных повторений (R-PSB). В эталонной микрокерамике наблюдается уширение люминесцентных полос Cr^{3+} . В наносостоянии уширение люминесцентных полос микропримеси Cr^{3+} выше, чем в микрокерамике.

Изменение люминесцентно-спектроскопических параметров примесного Cr^{3+} в микро- и наномодификации обусловлено локальной дефектностью матрицы вблизи примесного иона [7; 125; 211]. Полосы люминесценции, связанные с парным Cr^{3+} - Cr^{3+} взаимодействием не обнаружены, что свидетельствует о малой концентрации примесного хрома [212].

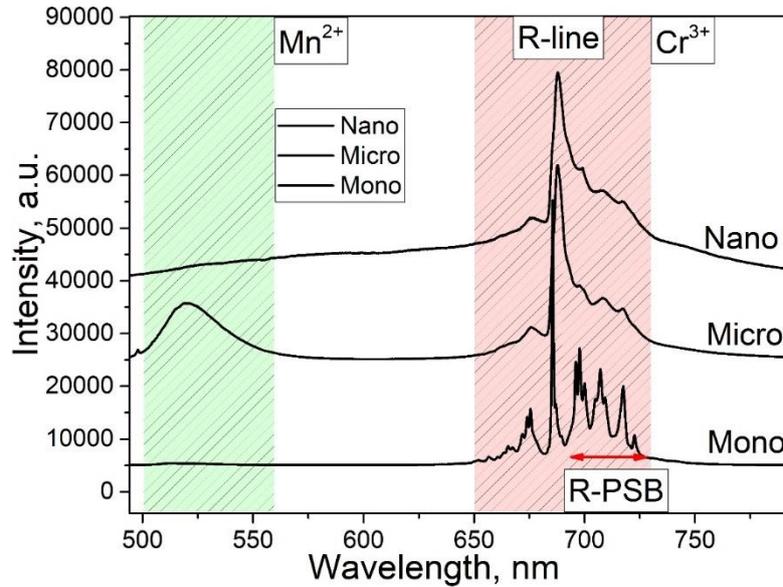


Рисунок 5.12 – Спектры фотолюминесценции примесного Cr^{3+} и Mn^{2+} в шпинели с разным структурным состоянием

В спектрах фотолюминесценции шпинели с в разных структурных состояниях существенным изменениям подвержены такие параметры как полуширина R линий хрома, положения полос поглощения 4T_1 и 4T_2 . Ионы Cr^{3+} в шпинели являются удобным индикатором силы кристаллического поля кубической симметрии (Dq), а также параметров Рака (A, B, C). Используя соотношения [10]:

$$E({}^4T_1) = 3A - 3B - 2Dq$$

$$E({}^4T_2) = 3A - 15B - 2Dq$$

$$E({}^2T_2) = 3A - 5C - 12Dq$$

$$E({}^2A_1) = 3A - 11B - 3C - 2Dq$$

указанные параметры могут быть рассчитаны из экспериментальных спектров, таблица 5.4.

Ввиду того, что параметры кристаллического поля зависят от постоянной решетки, изменение последней приводит к соответствующим изменениям в энергии максимумов спектров поглощения.

Синтез прозрачных нанокерамик шпинели при различном давлении с малой концентрацией примесного марганца (АМЛ 1-4) ведет к изменению энергии не излучательного перехода ${}^4T_{1g}$ рисунок 5.13. Расщепление ${}^4T_{1g}$ состояния обусловлено влиянием октаэдрического поля, вместе с тем, изменение энергии между ${}^4A_{2g}$ и 4E_g состояниями обусловлено влиянием тригонального поля на примесный Cr^{3+} ион. В случае с образцами АМЛ 1-4 наблюдается значительное искажение кислородных октаэдров, в которых локализуется Cr^{3+} центр.

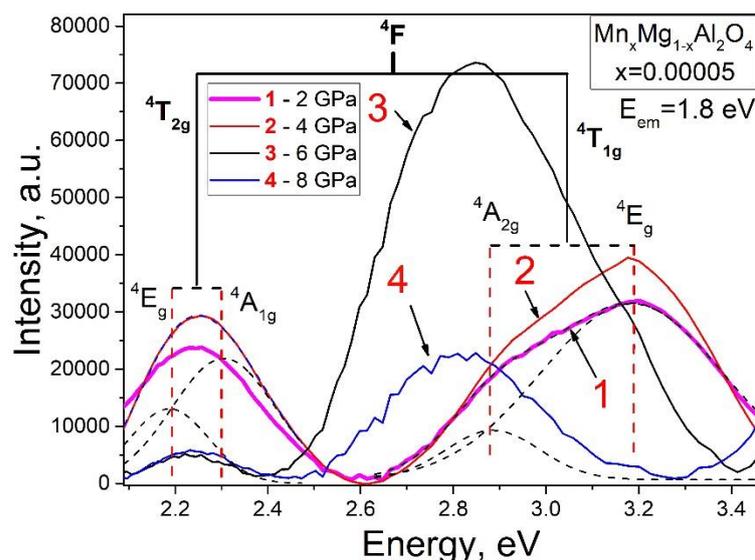


Рисунок 5.13 – спектры возбуждения нанокерамик АМЛ 1-4 в полосе Cr^{3+} (687 нм).

Пунктирными линиями показаны результаты разложения спектральных линий на гауссианы

В нанокерамиках шпинели, легированных 0.5% ионами хрома, полученных при меньших температурах и времени синтеза наблюдаемое смещение ${}^4\text{T}_{1g}$ полосы связано с ростом расстояния связи $\text{Cr}-\text{O}$ [10]. В случае с нанокерамикой с малой концентрацией примесных ионов хрома (АМЛ1-4) и как следствие отсутствием $\text{Cr}-\text{Cr}$ взаимодействий изменение положения полосы поглощения ${}^4\text{T}_1$ связано с подавлением ${}^4\text{E}_g$ перехода. Наблюдаемый эффект известен также как эффект «заимствования интенсивности» когда в результате спин-орбитальной связи между состояниями ${}^4\text{A}_{2g}$ и ${}^4\text{E}_g$ происходит «примешивание» волновой функции ${}^4\text{E}_g$ к ${}^4\text{A}_{2g}$ и, как следствие, рост интенсивности поглощения ${}^4\text{T}_{1g}$ состояний относительно ${}^4\text{T}_{2g}$. Подобный эффект «заимствования интенсивностей» наблюдается также в ZnAl_2O_4 шпинелях [213].

Ввиду того, что переходы ${}^2\text{T}_{2g}$ запрещены по спину расчет параметров кристаллического поля и Рака выполнен с использованием ${}^4\text{T}_{2g}$ и ${}^4\text{T}_{1g}$ состояний [63], таблица.

Таблица 5.4 – Рассчитанные значения параметра Dq/B нанокерамик шпинели

Образец	$\text{Dq}, \text{cm}^{-1}$	B, cm^{-1}	C, cm^{-1}	Dq/B
АМЛ (2 ГПа)	1869	996	2505	1,87
АМЛ (4 ГПа)	1815	1826	2021	1,33
АМЛ (6 ГПа)	1799	639	3363	2,81
АМЛ (8 ГПа)	1807	562	3532	3,21

Результаты анализа таблицы свидетельствуют о том, что при давлении синтеза 4 ГПа происходит значительное уменьшение параметра Dq/B , характеризующего расстояние $\text{Cr}-\text{O}$

связи. Следует отметить, что при этом же давлении наблюдаются максимальные падение микронапряжений кристаллитов, а также падении постоянной решетки, вызванное пластической деформацией материала и как следствие его высокой аморфизацией, а кроме того стабилизация Mn^{2+} в тетраэдрическом узле.

Известно, что при высокоэнергетических воздействиях, оказываемых на алюмомагниевою шпинель прежде всего из регулярных узлов решетки смещаются атомы алюминия и кислорода. Подрешетка, сформированная магниевыми катионами крайне стабильна [135]. В настоящей работе эти тезисы дополнительно подтверждаются наличием зеленого свечения в спектрах люминесценции, обусловленного локализацией Mn^{2+} в тетраэдрическом узле, а также ЭПР сигналом ионов Mn^{2+} в нанокерамике, синтезированной при 4 ГПа, параметры СТС которого характерны для двухвалентного марганца, окруженного четырьмя лигандами.

Таким образом, показано, что в нанокерамике повышенная дефектность матрицы ведет к изменению спектроскопических параметров микропримеси Cr^{3+} . Происходит уширение как R – линий Cr^{3+} так их фононных повторений. В результате сжатия решетки, обусловленного термобарическим синтезом, возникает перераспределение вероятностей безызлучательных переходов в спектрах возбуждения Cr^{3+} , что приводит к примешиванию волновой функции спин-запрещенного состояния иона 4E_g к ${}^4A_{2g}$ и доминированию в спектре возбуждения микропримеси Cr^{3+} ${}^4T_{1g}$ состояния.

5.4 Люминесценция при высокоэнергетическом синхротронном и ВУФ возбуждении

Особенность рентгенолюминесценции заключается в неселективном возбуждении оптически-активных центров матрицы в результате стимуляции электрон-дырочных пар при адсорбции высокоэнергетического рентгеновского кванта. Примесные Mn^{2+} дефекты имеют малую эффективность возбуждения в диапазоне энергий, ограниченном шириной запрещенной щели. Наиболее эффективно такой тип ионов возбуждается в рентгеновском диапазоне [11]. Кроме того, при рентгеновском возбуждении в ряде работ в УФ части спектра наблюдалась широкая полоса люминесценции, природа которой не установлена. Тем не менее, в литературе существуют предположения о связи данной полосы люминесценции с собственными анти-сайт дефектами [19; 60; 134; 149; 214].

5.3.1 Спектры рентгенолюминесценции

Синхротронный пучок имеет высокую плотность энергии. В результате синхротронного возбуждения люминесценции обеспечивается усиление люминесцентного сигнала микропримесей, не детектируемых другими методами.

Спектры рентгенолюминесценции, полученные с помощью синхротронного возбуждения микро- и нанокерамик алюмомагниевои шпинели представлены на рисунке 5.14. Спектр нанокерамики и эталона различаются как в видимом, так и УФ спектральных диапазонах. Узкая полоса в 1,8 эВ связана со свечением R- линии Cr^{3+} в шпинели [212]. Люминесценция в 2,4 эВ связана с примесными ионами Mn^{2+} и является суперпозицией 3-х полос с максимумами при 2,2, 2,4 и 2,65 эВ. Известно, что максимум люминесценции F и F^+ центров лежит вблизи 2,7 эВ [21; 145]. Тетраэдрический Mn^{2+} характеризуется интенсивной рентгенолюминесценцией при 2,4 эВ [149; 163]. Полоса с энергией 2,2 эВ скорее всего обусловлена примесным Mn^{2+} в октаэдрической узле. Длина Mn – O связи в октаэдрической координации меньше, чем в тетраэдрической, в результате чего наблюдается красный сдвиг люминесценции. В диапазоне от 3 до 4,5 эВ широкая полоса обусловлена люминесценцией дефектов катионного перемешивания. Вместе с тем, в работе [215] указывается, что люминесценция в обозначенной области может являться следствием F и F^+ центров в шпинели, смещение энергетических уровней которых обусловлено локализацией таких центров на поверхности зерен. В эталонном образце микрокерамики, помимо обозначенных полос отмечается также интенсивная УФ полоса с максимумом 5,1 эВ.

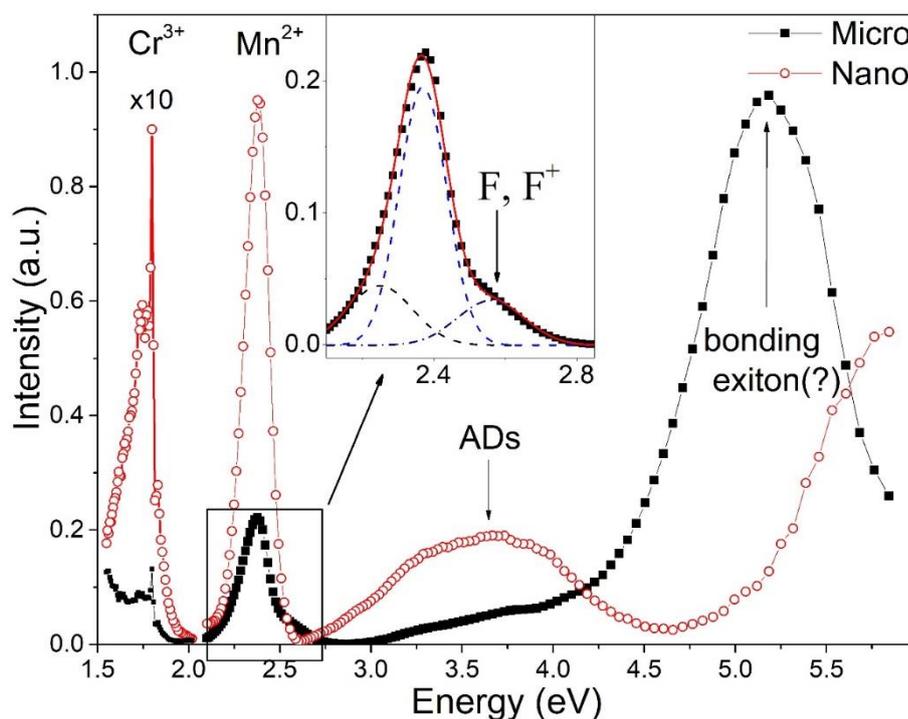


Рисунок 5.14 – Спектры рентгенолюминесценции микро- и нанокерамики АМШ

Как показали ЭПР спектры, примеси $3d$ элементов присутствуют в исследуемых образцах в малом количестве. В предыдущих главах было показано, что синтезированные керамики шпинели характеризуются большой концентрацией анти-сайт дефектов. Указанные дефекты влияют на напряженность кристаллического поля вблизи примесных атомов. Так, полоса с

энергией максимума 2,2 эВ в спектре рентгенолюминесценции связана с локальным изменением напряжения кристаллического поля иона Mn^{2+} , ввиду чего максимум люминесценции сдвинут в низкоэнергетическую область [216].

Известно, что в спектре оптического отражения монокристалла АМШ на краю фундаментального поглощения присутствует полоса, связанная с экситонными переходами [144]. Однако диссипация энергии возбужденных на краю зоны состояний не исследовалась ранее. В алюмомагниево-шпинели один из возможных механизмов образования экситонов заключается в формировании пары анти-сайт дефектов $[Mg^{2+}]_{Al}$ и $[Al^{3+}]_{Mg}$, такие дефекты могут выступать как центры локализации связанного экситона, поскольку образуют центр захвата дырки и электрона и люминесцировать за счет электрон-дырочной рекомбинации на анти-сайт дефекте. Полоса свечения связанного экситона сдвинется в область более низких энергий по сравнению с экситоном Мотта, что обусловлено большим радиусом связанного экситона [217]. На примерах перовскитов известно, что понижение размерности приводит к росту энергии связи экситонов на порядок [218].

Совокупность теоретических данных, подчерпнутых из литературных источников [143; 144; 217; 218], а также экспериментальных результатов настоящей работы позволяет заключить, что на спектрах рентгенолюминесценции эталонной микрокерамики в УФ диапазоне интенсивная люминесценция с максимумом при 5,2 эВ обусловлена свечением *связанного* на анти-сайт дефектах ($[Mg^{2+}]_{Al}$ и $[Al^{3+}]_{Mg}$) *экситона*. Наличие экситонного свечения при комнатной температуре свидетельствует о повышенной энергии связи такого экситона в керамике. В нанокерамике максимум экситонного свечения смещен в ВУФ диапазон в результате ограничения радиуса экситона размером кристаллитов.

Исходя из соотношений неопределенности Гейзенберга, локализация связанного экситона в координатном пространстве ведет к сильной делокализации в k – пространстве. Другими словами, квазиволновой вектор связанного экситона может принимать любые значения в пределах зоны Бриллюэна. В результате, механизм излучательной рекомбинации связанного экситона является более эффективным для случая непрямозонных переходов [219].

5.3.2 Кинетика рентгенолюминесценции

Кривые затухания РЛ регистрировались во всех описанных в предыдущем параграфе полосах в микро-и нанокерамике. Время релаксации свечения полос 1,8 эВ, 2,4 эВ, 5,2 эВ значительно превышает период импульса возбуждения РЛ. Полоса 2,6 эВ в микрокерамике имеет постоянные времена затухания $\tau_1=1$ нс, и $\tau_2=11,1$ нс рисунок 5.15. Постоянное значение люминесценции на уровне 300 отн.ед. после затухания свечения полосы в 2,6 эВ обусловлено люминесценцией Mn^{2+} ионов. Время жизни РЛ нанокерамики в полосе 2,6 эВ значительно

превышает период импульса. Затухание РЛ 3,5 эВ в микрокерамике, рисунок 5.15b (верхняя кривая) характеризуется двумя кинетиками с $\tau_1 = 0,9$ нс, и $\tau_2 = 11,9$ нс. В нанокерамике, рисунок 5.15b (нижняя кривая) время жизни свечения в полосе 3,5 эВ имеет постоянные затухания $\tau_1 = 1,2$ нс и $\tau_2 = 14,3$ нс.

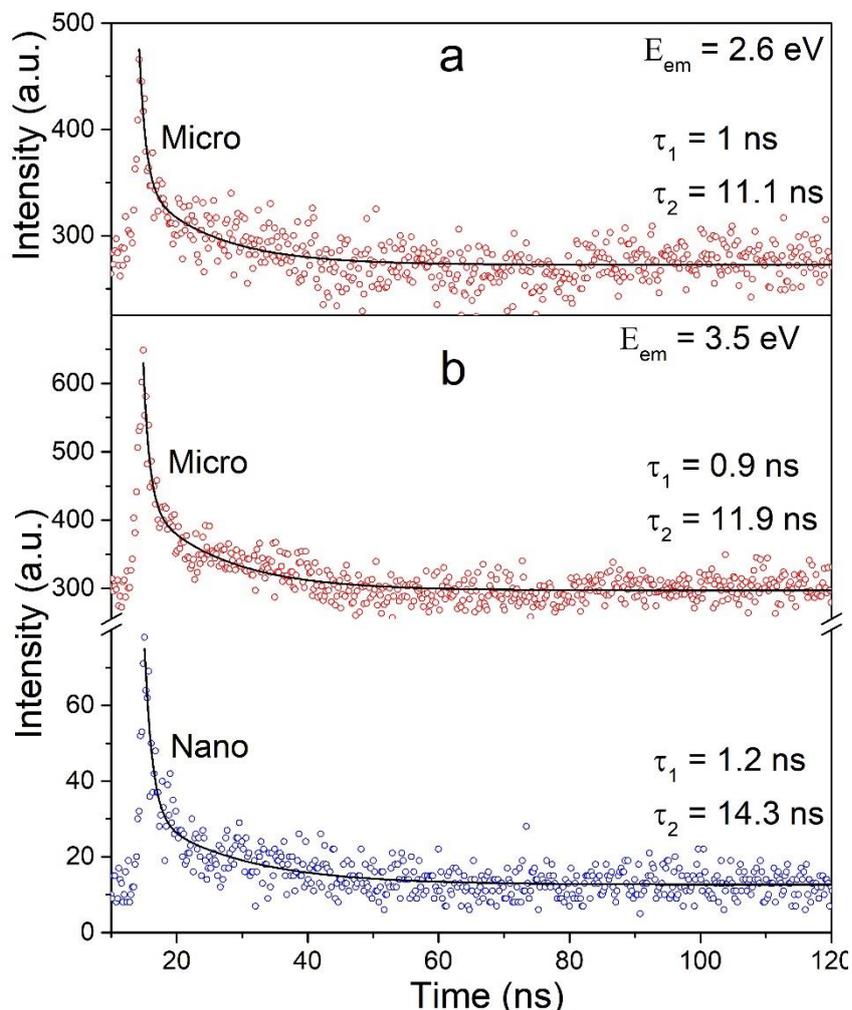


Рисунок 5.15 – Затухание РЛ микрокерамики в полосе 2,6эВ – а, микро и нанокерамики в полосе 3,5эВ – б

Большие значения константы затухания τ центров свечения, обнаруженные при время разрешенных исследованиях возбужденных состояний согласуется с литературными данными для Mn^{2+} и Cr^{3+} , а также полосы 5,2 эВ [140; 158]. В работах [220] кинетика F^+ центров люминесценции Al_2O_3 , а также MgO (оксидов, из которых образована $MgAl_2O_4$) лежит в наносекундном диапазоне [205]. Предположительно, быстрая кинетика в полосе 2,6 эВ также относится к F^+ центрам в АМШ. Обнаруженная в полосе 3,5 эВ наносекундная кинетика предположительно обусловлена разрешенными оптическими переходами на центрах захвата электронов и дырок на анти-сайт дефектах.

Таким образом, в спектре рентгенолюминесценции наносекундной кинетикой обладают только собственные дефекты типа анти-сайт и F^+ центры. Примесные центры, а также собственное свечение (экситонное) характеризуется временем жизни, значительно превышающим наносекундный диапазон.

5.3.3 Экситонная люминесценция

Спектры рентгенолюминесценции интересны для исследования возбужденных состояний собственных и примесных центров, однако энергия рентгеновских квантов значительно превышает ширину запрещенной зоны. Такой подход не позволяет получить детальную информацию о возбужденных состояниях дефектов в ВУФ диапазоне на краю 33 в широкозонных оксидных диэлектриках. Детальный анализ спектральной области в диапазоне 6 – 8 эВ возможен с использованием вакуумной фотолюминесцентной спектроскопии.

Ввиду того, что собственное свечение керамики шпинели лежит в диапазоне от 4,5 до 6 эВ возбужденные состояния этого свечения локализируются либо на краю фундаментального поглощения, либо близко к нему.

Спектр возбуждения собственного свечения в ВУФ диапазоне представлен на рисунке 5.16.

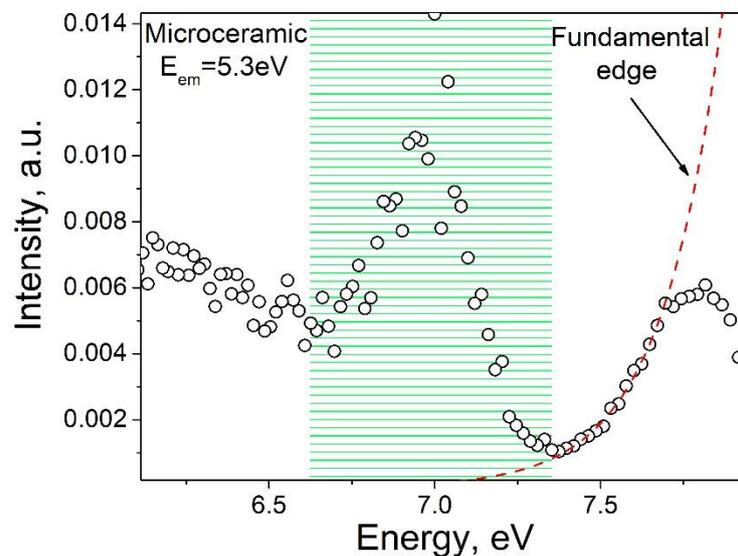


Рисунок 5.16 – Спектры возбуждения экситонной люминесценции (помечено синим)

Видно, что исследуемая полоса люминесценции с энергией максимума 5,3 эВ имеет возбужденное состояние, лежащее на низкоэнергетической части края фундаментального поглощения. Локализация экстремума на краю фундаментального поглощения дополнительно подтверждает теорию об *экситонной* природе наблюдаемой полосы. Рост интенсивности выше

7,5 эВ обусловлен адсорбционными процессами на краю фундаментального поглощения микрокерамики.

Предположение, об экситонной природе УФ полосы люминесценции с энергией 5,2 эВ в оптической керамике шпинели выло высказано в работе [220], и независимо от этого подтверждено [221].

Таким образом, природа полосы рентгенолюминесценции с энергией максимума при 5,2 эВ носит экситонный характер, что обосновывается следующими аргументами:

1. Локализованное возбужденное состояние на краю фундаментального поглощения матрицы.

2. Время жизни возбужденного состояния превышает 100 нс;

3.1 в нанокерамиках отсутствует УФ полоса, при 5,2 эВ. Это может быть связано с тем, что при размере зерна в 40-50 нм рекомбинация связанных электрона и дырки менее вероятна, чем распад экситона на поверхности кристаллита в результате чего можно наблюдать широкий пик люминесценции с максимумом при 3,5 эВ на анти-сайт-дефектах с локализованными носителями заряда ($Mg^{2+}|_{Al^{3+}}$)⁺ и ($Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$)⁻;

3.2 Полоса, вызванная свечением связанных экситонов в нанокерамике, проявляет синий сдвиг в результате которого наблюдается рост РЛ при энергии выше 5,3 эВ. что обусловлено повышенной энергией связи экситона.

Независимо от исследований, представленных в настоящей работе, предположение об экситонной природе УФ люминесцентной полосы с энергией максимума при 5.3 эВ было выдвинуто научной группой А.Ч. Лущика, и доказано характерной для такого случая формой и положением возбужденного локализованного состояния и, кроме того, сильным температурным тушением экситонной люминесценции [222].

5.5 Выводы

1. В нанокерамике, синтезированной в термобарических условиях в отсутствие радиационного воздействия, формируются оптически активные F и F⁺ центры. На основе комплексного анализа ЭПР и оптической спектроскопии установлено, что указанные F⁺ центры являются зарядовыми компенсаторами марганцевых $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}$ анти-сайт дефектов.

2. Исследованы анионные дефекты в прозрачной нанокерамике, облученной ускоренными электронами. В керамиках обнаружено формирование дополнительных F и F⁺ центров под действием 130 кэВ электронов, что обусловлено присутствием незаряженных вакансионных дефектов в анионной подрешетке, образующихся в результате синтеза. В наносостоянии

алюмомагниевого шпинели F^+ центры демонстрируют аномально высокую силу осциллятора ($f = 0,8$).

3. На основе фотолюминесцентной спектроскопии выполнена оценка силы кристаллического поля (Dq) и параметра Рака (B) ионов Mn^{2+} . В нанокерамике $Dq = 839 \text{ cm}^{-1}$, $B = 732$, тогда как в эталонном образце микрокерамики $Dq = 834$, $B = 729$. Установленные изменения Dq и B примесного Mn^{2+} иона в разных структурных состояниях шпинели коррелируют с результатами ЭПР спектроскопии.

4. Аномальные значения параметров ЭПР и оптической спектроскопии собственных и примесных дефектов обусловлены эффектом «сжатия» решетки при термобарическом синтезе.

5. В оптической керамике $MgAl_2O_4$ методом высокоэнергетической спектроскопии при комнатной температуре в результате синхротронного возбуждения на ряду с примесными и собственными центрами свечения обнаружена новая полоса люминесценции с максимумом 5.2 эВ, которая интерпретирована как свечение связанных экситонов на анти-сайт дефектах ($Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$, $Mg^{2+}|_{Al^{3+}}$).

6. Исследование возбужденных состояний керамики алюмомагниевого шпинели показывает, что примесные центры типа Cr^{3+} , Mn^{2+} , а также экситонное свечение имеют времена жизни, превышающие наносекундный диапазон. Возбужденные состояния собственных F^+ центров, а также анти-сайт центров свечения характеризуются наносекундной кинетикой.

7. Для нанокерамики алюмомагниевого шпинели предложена модель связанных на анти-сайт дефектах ($Al^{3+}|_{Mg^{2+}}$, $Mg^{2+}|_{Al^{3+}}$) экситонов. Указанная интерпретация согласуется с данными, независимо полученными исследовательской группой А.Ч. Луцника. В отличие от экситонов в радиационно-модифицированных монокристаллах и микрокерамике шпинели, особенность экситонов в нанокерамике заключается в их пространственном ограничении за счет малого размера зерен, а также повышенной энергии связи, что обуславливает свечение при комнатной температуре, и кроме того, синий сдвиг полосы люминесценции.

Результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [223; 224].

ГЛАВА 6. ПЛАЗМОННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ В ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ $MgAl_2O_4$

Высокая радиационная стойкость кристаллов и керамик алюмомагниевого шпинели позволяет подвергать материал большим радиационным нагрузкам. Несмотря на медленную скорость роста радиационно-индуцированных макроскопических дефектов, дефекты матрицы (микроскопические) образуются и при малых радиационных нагрузках. В 3 и 4 главах настоящей работы показано влияние ускоренных электронов на керамику $MgAl_2O_4$. Наибольшие изменения при электронной бомбардировке фиксируются в анионной подрешетке. Одним из наименее изученных аспектов ионизирующего воздействия на матрицу шпинели является ионная бомбардировка. Внедрение примесных ионов в результате ионной имплантации позволяет модифицировать приповерхностный слой интересующим типом ионов, что открывает возможности для управления электронно-оптическими характеристиками матрицы. Тем не менее важным вопросом остается понимание механизмов дефектообразования в результате взаимодействия ускоренных ионов и атомов матрицы, их эволюция и термическая стабильность на примере конкретного типа ионов.

В настоящей главе рассмотрены вопросы ионоиндуцированного дефектообразования и синтеза плазмонных наночастиц в матрице шпинели в результате ионной имплантации.

6.1 Аттестация имплантированных керамик

Импульсная модификация воздействует на тонкий приповерхностный слой прозрачной керамики интересующим типом ионов с заданными характеристиками пучка. В результате под воздействием высокой плотности тока ионов в короткий промежуток времени (импульсный режим имплантации), происходит легирование поверхности без разогрева матрицы. Ввиду указанных особенностей при аттестации имплантированных керамик необходимы методики, позволяющие регистрировать малые толщины, обладающие хорошей проникающей способностью, а также позволяющие проводить оценку толщины и профиля распределения легированного слоя.

6.1.1 РФА анализ

Из рентгеновских дифрактограмм не имплантированной и имплантированной медью керамики $MgAl_2O_4$ флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ видно, что при используемых параметрах ионно-лучевой модификации чувствительности РФА метода недостаточно, для регистрации новых фаз, рисунок 6.1. Вероятнее всего отсутствие чувствительности метода РФА к имплантированному слою обусловлено тем, что глубина проникновения $Cu \text{ K}\alpha$ излучения в материалы,

сформированные легкими элементами (O, Mg, Al) превышает 50 мкм. Толщина легированного слоя в случае с ионной имплантацией медью с энергией 30 кэВ не превышает 40 нм, что будет более подробно показано далее.

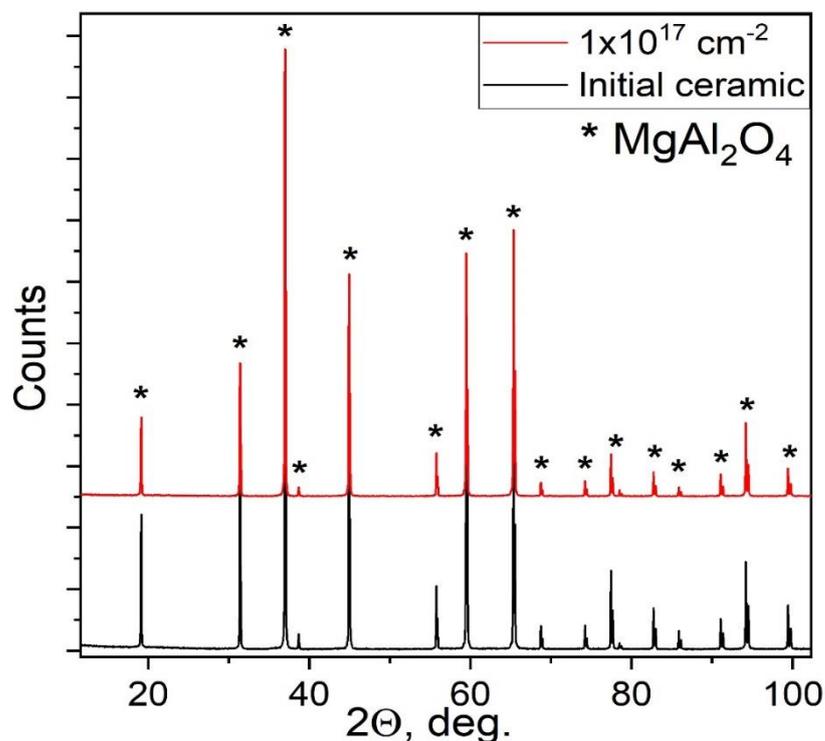


Рисунок 6.1 – Рентгенограммы имплантированной медью (красным) и неимплантированной (черным) керамик MgAl_2O_4

Полнопрофильный анализ дифрактограмм исходной керамики и после ионной имплантации приведен в таблице 6.1

Таблица 6.1 – Результаты рентгенофазового анализа АМШ.

Образец	Пространственная группа	Фаза	Параметр решетки, Å	ОКР, нм
Исходный	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	100% MgAl_2O_4	$a=8,085(7)$	180
Облученный	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	100% MgAl_2O_4	$a=8,086(4)$	170

Ввиду того, что методом РФА не удалось детектировать малые концентрации фаз, обусловленные ионной имплантацией меди в приповерхностный слой керамики MgAl_2O_4 , была проведена дополнительная аттестация образцов методом Рамановской спектроскопии.

6.1.2 Расчет профиля распределения Cu^{2+} ионов в матрице шпинели

В результате моделирования распределения ионов при ионной имплантации в программной среде SRIM2013 установлено, что максимум распределения примесных ионов лежит на глубине ~ 18 нм, рисунок 6.2.

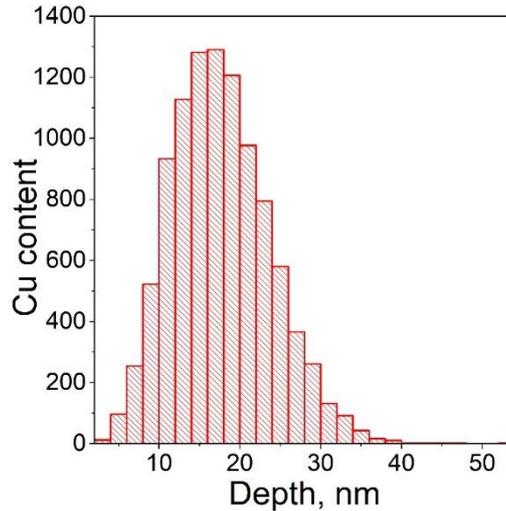


Рисунок 6.2 – Расчетный профиль имплантации ионов Cu ($E_{ex} = 30$ кэВ) в керамику MgAl_2O_4

Помимо профиля распределения был также изучен результат моделирования поведения атомов матрицы при ионной имплантации, рисунок 6.3. Расчеты показывают, что в процессе имплантации наибольшая доля атомов, диффундировавших к поверхности при ионной бомбардировке, относится к кислороду и алюминию. Энергия поверхностного связывания в случае с мишенью из MgAl_2O_4 была установлена на $E_{surf} = 2,3$ эВ. Видно, что при энергиях меньше энергии связывания число возбужденных от имплантированного иона атомов, достигших поверхности, равно 4.

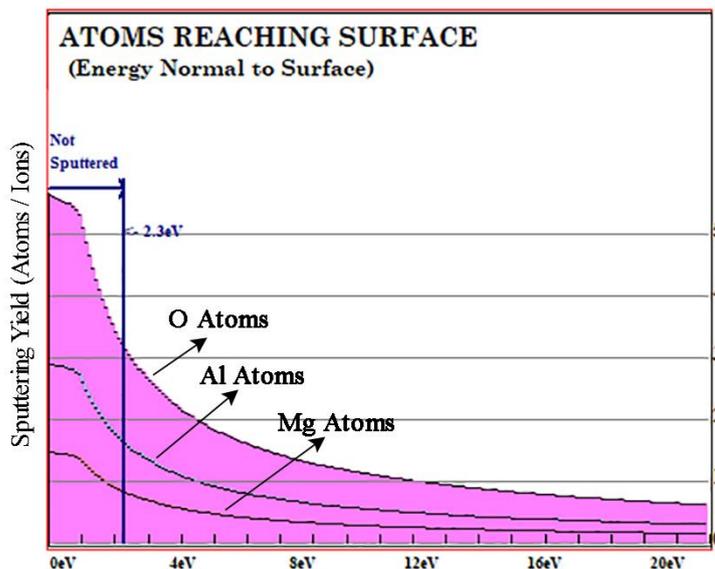


Рисунок 6.3 – Энергия приповерхностных ионов

Таким образом, при ионной имплантации 30 кэВ Cu^{2+} наибольшие изменения будут проявляться в подрешетках, сформированных ионами кислорода и алюминия.

6.1.3 Рамановская спектроскопия и эффект усиления Рамановских мод

Аттестация методом Рамановского рассеяния света показала присутствие в спектрах исходной и имплантированных керамик мод, характерных для катионного перемешивания в шпинели, рисунок 6.4. В Рамановских спектрах исходной (не имплантированной) керамики наблюдается колебательные моды, характерные для нормальной шпинели (307 cm^{-1} (F_{2g}), 408 cm^{-1} (E_g), 672 cm^{-1} (F_{2g}), 765 cm^{-1} (A_{1g})) и шпинели, с частичным катионным перемешиванием ($\sim 380 \text{ cm}^{-1}$, плечо моды E_g , and 724 cm^{-1} (A_{1g}^*)).

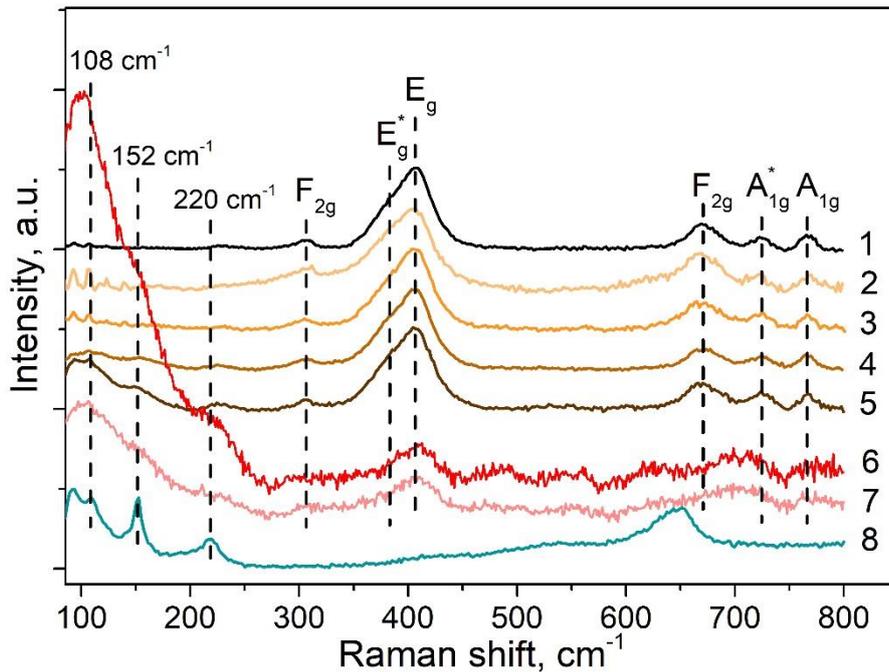


Рисунок 6.4 – Спектры Рамановского рассеяния исходной (1) и облученных ионами меди с флюенсом 5×10^{15} (2), 1×10^{16} (3), 5×10^{16} (4), $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (5,6) прозрачных керамик MgAl_2O_4 при возбуждении лазером с длиной волны 488 нм (1-5) и $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 633 нм, 5×10^{16} , (6-7 соответственно) с учетом фона. Также представлен спектр неконтролируемо окисленной медной платы (8) записанный с использованием 488 нм лазерного возбуждения. Спектры 1-5 нормированы на максимум 408 cm^{-1} . Спектры 6-7 также нормированы на указанный максимум, дополнительно их интенсивность снижена в 2,5 раза

Несмотря на отсутствие значимых изменений в колебательных модах матрицы шпинели после ионной имплантации, в спектрах при значении флюенса $F \geq 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ наблюдаются дополнительные максимумы в низкочастотной части спектра: 108 , 152 and 220 cm^{-1} . Относительная интенсивность дополнительных сигналов увеличивается с ростом флюенса. Кроме того, был обнаружен эффект усиления новых рамановских колебаний в результате

возбуждения с длиной волны лазера 633 нм. Видно, что эффект усиления Рамановских мод в образце с меньшим флюенсом ($5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) падает. Точное позиционирование максимумов, волновое число которых ниже 80 см^{-1} не представлено в виду использования соответствующего cut-off фильтра.

Для определения пространственной локализации структурных фрагментов, которые дают соответствующие новые Рамановские сигналы была произведена запись Рамановский спектров слой за слоем. Для этого был использован конфокальный микроскоп с пространственным разрешением $\sim 2\text{-}3 \text{ мкм}$, которым оснащен спектрометр. Установлено, что вклад дополнительных колебательных мод максимален при исследовании поверхности керамики. Использование конфокального микроскопа ведет к падению интенсивности наблюдаемого сигнала до уровня, на котором его разрешение невозможно. Таким образом, наблюдаемые новые Рамановские моды характерны для тонкого приповерхностного слоя.

Указанные дополнительные моды при 108 , 152 and 220 см^{-1} в Рамановских спектрах керамик, облучённых ионами меди, не характерны для матрицы шпинели. Учитывая их пространственную локализацию в тонком приповерхностном слое, а также присутствие указанных мод при больших флюенсах имплантации можно сделать вывод об отношении этих спектральных особенностей в аккумуляции меди в тонком приповерхностном слое (скорее всего к формированию изолированных металлических частиц со слабоокисленным поверхностным слоем). Положение наблюдаемых дополнительных максимумов близко к таковым в слабоокисленной меди (Cu_2O). В Рамановском спектре Cu_2O теоретико-групповым анализом предсказаны шесть оптических фононных мод в центре зоны Бриллюэна (пространственная группа O_h^4) $\Gamma = F_{2g} + {}^2F_{1u} + F_{2u} + E_u + A_{2u}$. Активной модой в идеальном кристалле будет только F_{2g} . В неидеальном кристалле могут регистрироваться также молчащие моды (моды, гасящие друг друга). В большинстве работ по исследованию Рамановских спектров Cu_2O обнаруживаются моды с характерными максимумами $109 (E_u)$, $150 (F_{1u})$, $220 (E_u \text{ обертона})$, 415 (многофононный процесс), $520 (F_{2g})$ и $630 (F_{1u}) \text{ см}^{-1}$ [225–228].

Таким образом, Рамановская спектроскопия является чувствительным методом анализа и аттестации имплантированного приповерхностного слоя. Результаты Рамановской спектроскопии свидетельствуют о формировании в имплантированном слое слабоокисленной меди. Установлен эффект усиления Рамановских мод, отнесенных к присутствию меди в приповерхностном слое, при возбуждении Рамановского спектра лазером с длиной волны 633 нм.

6.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Основные изменения в матрице в процессе имплантации происходят в тонком приповерхностном слое, ввиду этого исследование рентгеновской фотоэлектронной эмиссией представляется перспективным методом изучения такой модификации.

Исследование электронных состояний матрицы и примесных ионов позволяет понять их электронную структуру и сделать соответствующие предположения о возможной координации ионов в матрице. Кроме того, изучение электронных состояний дает информацию о дефектности структуры.

Ионная имплантация алюмомагниевого шпинели приводит к значительным изменениям в энергетической структуре кислородной подрешетки, валентной полосы, а также к формированию РФЭС сигнала примесной меди.

6.2.1 Кислородный O 1s уровень

На рисунке 6.5 представлены РФЭС спектры основного уровня O 1s исходной керамики, и облученной флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Спектр нестехиометрического Oh TiO_x приведен для сравнения. Видно, что полоса O 1s в исходной керамике не элементарная и состоит как минимум из 2-х перекрывающихся полос, положения которых соответствуют как для кислорода в нормальных позициях решетки, так и для дефектного кислорода [27; 74]. Структура шпинели подразумевает наличие кислородных октаэдров (AlO₆) и тетраэдров (MgO₄), формирующих элементарную ячейку. Октаэдрические элементы играют роль внешней основной структуры и в спектрах РФЭС характеризуются полосой с энергией максимума 530,5 эВ. Тетраэдры в свою очередь являются изолированными кластерами, и выступают в качестве нарушений основной структуры и спектрально отображаются плечом при 532 эВ. Кислородная подрешетка в эталоне Oh TiO_x ($x = 1,5$) формирует в основном только октаэдры с характерным положением и формой полосы O 1s, при этом совпадение энергии связи для кислорода в MgAl₂O₄ с таковым для эталона может свидетельствовать о присутствии аналогичных кислородных октаэдров и в исходной керамике MgAl₂O₄.

Различие же в FWHM XPS полос O 1s для MgAl₂O₄ и эталона Oh TiO_x ($x = 1,5$) наиболее вероятно связано с тем, что подполоса на 532 эВ имеет гораздо более низкую интенсивность вследствие незначительной дефектности по кислороду именно в Oh TiO_x ($x = 1,5$).

Таким образом в исследуемой керамике до высокоэнергетического воздействия наблюдается определенная дефектность в анионной подрешетке. Причины такой дефектности связаны с используемым в методе одноосного горячего прессования графитовой пресс-формы. В результате высоких температур углерод из пресс-формы взаимодействует с MgAl₂O₄ с образованием газа CO приводя к термохимическому окрашиванию.

Существенных изменений в РФЭС спектрах керамик, облученных дозами имплантации ниже $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не было зарегистрировано.

В стехиометрической MgAl_2O_4 сигнал РФЭС остоного уровня $\text{O } 1s$ характеризуется моноэнергетической полосой с максимумом эмиссии при 531,5 эВ [27]. Импульсная модификация ведет к значительному подавлению в спектре РФЭС сигнала, связанного с дефектным кислородом, что отражается в появлении симметричного пика с энергией максимума 532 эВ.

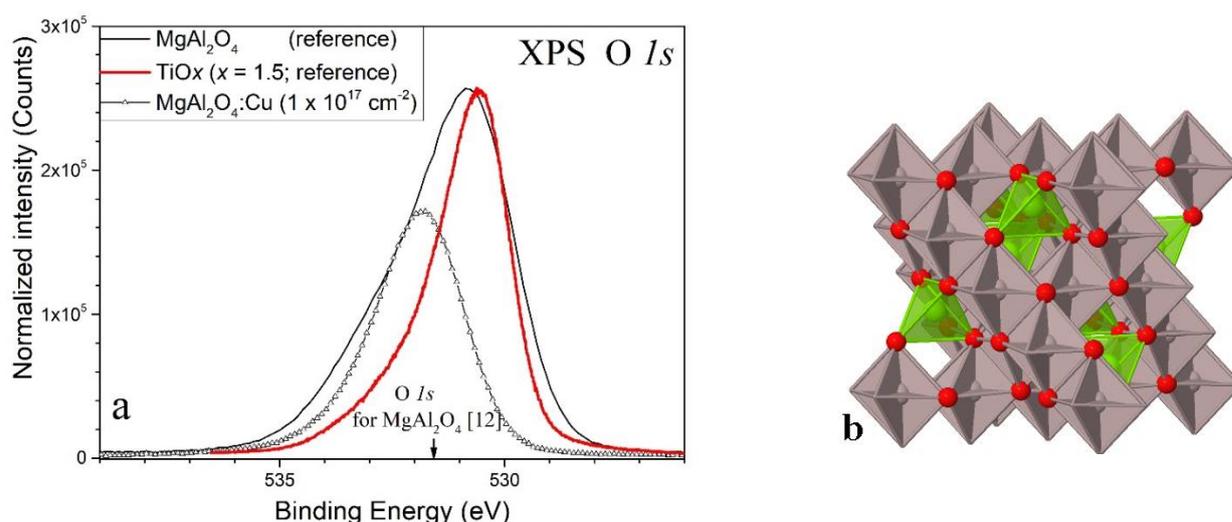


Рисунок 6.5 – XPS спектры остоного уровня $\text{O } 1s$ MgAl_2O_4 (до и после имплантации) и $\text{O}h$ -эталона TiO_x ($x = 1.5$) – а, кислородные структуры в шпинели: октаэдры AlO_6 (серым), тетраэдры MgO_4 (зеленым) – б. Красными сферами представлены ионы кислорода [74].

Моделирование SRIM показало, что в результате высокоэнергетического воздействия в первую очередь в структуре шпинели происходят нарушения в катионной подрешетке алюминия. Подрешетка магния более стойкая к воздействиям подобного рода [135]. В результате этого в спектре РФЭС остоного $\text{O } 1s$ уровня наблюдается подавление сигнала, связанного с кислородом в октаэдрах (AlO_6) и присутствие сигнала, связанного с кислородом в тетраэдрах (MgO_4).

Таким образом, РФЭС $\text{O } 1s$ состояний непосредственно в имплантированном приповерхностном слое керамики при бомбардировке ускоренными ионами меди демонстрирует разрушение кислородных октаэдров, являющихся основными структурными элементами, что согласуется с результатами SRIM моделирования данной системы.

6.2.2 Медные $\text{Cu } 2p$ состояния

РФЭС спектр остоного уровня $\text{Cu } 2p$ модифицированной керамики и эталонов представлен на рисунке 6.6. Для сравнения приведены также спектры РФЭС остоного уровня

Cu 2p в металлической меди (Cu^0), и одновалентном оксиде меди Cu_2O (Cu^+). Данные для эталона меди (Cu^{2+}) не приводятся, поскольку в нашем случае в противоположность соединениям двухвалентной меди спин-орбитальные 2p компоненты 3/2–1/2 обладают явно отличающейся спектральной сигнатурой: меньшая энергия связи основных линий и более узкие FWHMs, отсутствие высокоинтенсивного shake-up сателлита специфической формы в диапазоне 940 – 945 эВ [229].

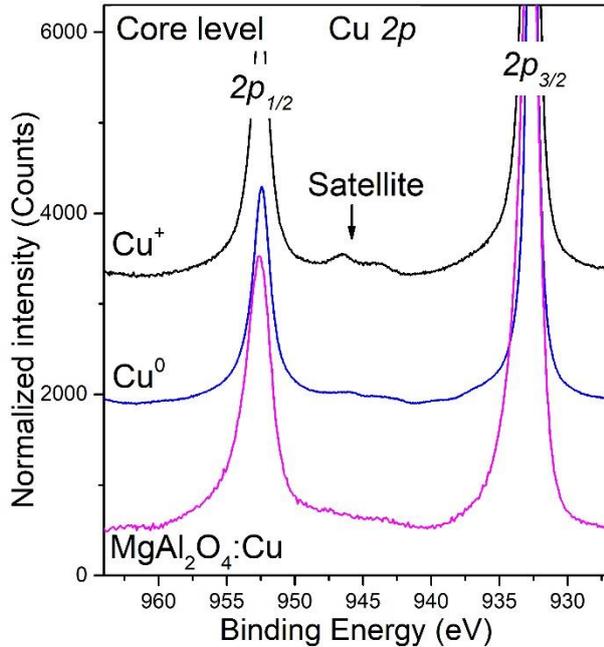


Рисунок 6.6 – Основной уровень Cu 2p модифицированного образца флюенсом $F = 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, и эталонов Cu_2O (Cu^+) и металлической меди (Cu^0)

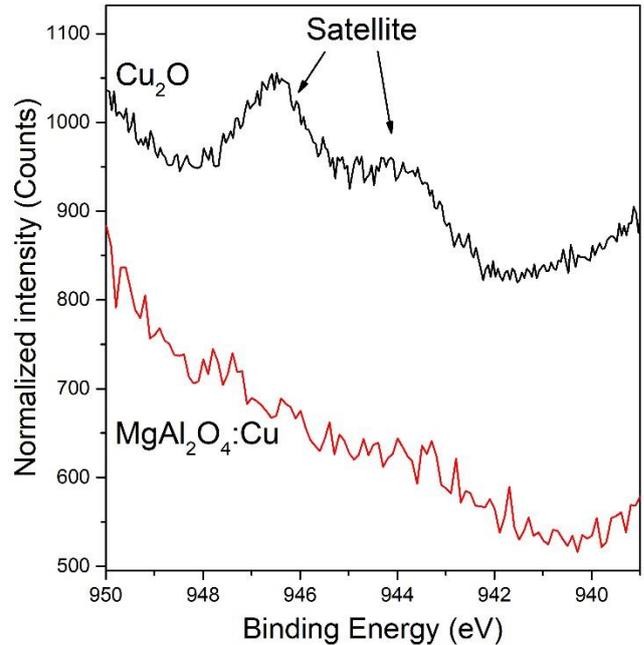


Рисунок 6.7 – Увеличенный участок Cu 2p спектра, связанный с shake-up сателлитом в Cu_2O и аналогичный участок спектра $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cu}$

В результате ионной имплантации при воздействии флюенса $F = 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в приповерхностном слое керамики аккумулируется металлическая медь. Отмечается отсутствие характерного даже для Cu_2O (Cu^+) слабоинтенсивного shake-up сателлита в РФЭС Cu 2p спектре исследуемой керамики, рисунок 6.7 так же, как и в спектре эталона Cu^0 .

Из представленных результатов следует, что в процессе импульсной ионной модификации прозрачной керамики MgAl_2O_4 происходит эволюция зарядовых состояний ионов меди от Cu^+ до Cu^0 . Низкие дозы облучения ведут к аккумуляции ионов Cu^+ в матрице, согласно рассчитанному профилю распределения (рисунок 6.2). При преодолении пороговой дозы имплантации $F = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ начинаются процессы агрегации наночастиц меди.

Таким образом показано, что в результате модификации в спектрах РФЭС основного уровня $\text{Cu } 2p$ регистрируются изменения положения и ширины полосы, свидетельствующие о наличии слабоокисленной меди, а также присутствии металлических включений.

6.2.3 Валентная полоса

Дополнительно был проведен анализ электронных состояний, формирующих валентную полосу MgAl_2O_4 , рисунок 6.8. В исходной керамике валентные уровни в шпинели связаны с $2p$ состояниями кислорода.

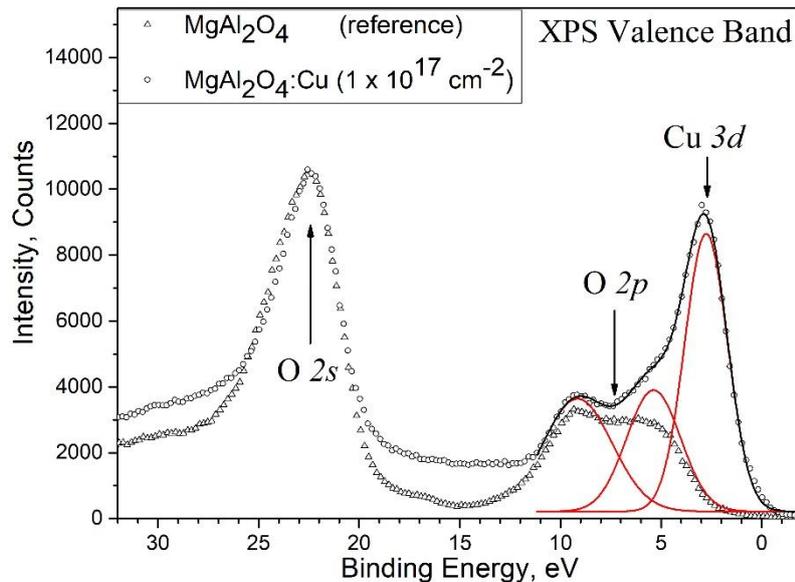


Рисунок 6.8 – Изменение валентной полосы керамики шпинели в результате модификации Cu^{2+} с флюенсом $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Примесные ионы меди модифицируют валентную полосу, в результате чего в низкоэнергетической части спектра РФЭС валентной зоны наблюдается её гибридизация $3d$ состояниями меди []. Разложение РФЭС спектра имплантированной керамики функцией Войгта позволяет выделить полосы $\text{O } 2p$ и $\text{Cu } 3d$. Видно, что в результате модификации положение полос, связанных с $\text{O } 2p$ состояниями кислорода не изменяется, однако происходит небольшой рост их интенсивности. Указанный рост вызван дополнительной дефектностью кислородной подрешетки, под воздействием импульсной ионной имплантации. Изменения в полувалентных $\text{O } 2s$ состояниях после ионной имплантации не наблюдаются.

Таким образом импульсная ионная имплантация ионами Cu^{2+} модифицирует валентную полосу $3d$ состояниями меди, что приводит к формированию гибридных $\text{Cu } 3d - \text{O } 2p$ состояний.

6.3 Парамагнитные свойства имплантированных керамик

Медь относится к так называемым полублагородным металлам ввиду слабого окислительного потенциала. Можно ожидать, что в результате ионной имплантации эффект слабого окисления меди приведет к формированию парамагнитных Cu^{2+} центров. Известно, что Cu^{2+} центры в ЭПР спектрах регистрируются по изотропному сигналу с g - фактором $\sim 2,2$ [230].

Импульсная ионная имплантация керамик MgAl_2O_4 ионами Cu^{2+} ведет к формированию в ЭПР спектрах Cu^{2+} центров с характерным g - фактором, $g = 2,207$, рисунок 6.9. Интенсивность ЭПР сигнала нелинейна, что свидетельствует о процессах эволюции зарядового состояния, в результате которых наблюдается падение концентрации парамагнитных Cu^{2+} центров. При флюенсе $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ полоса $g = 2,207$ слабо разрешается в ЭПР спектре.

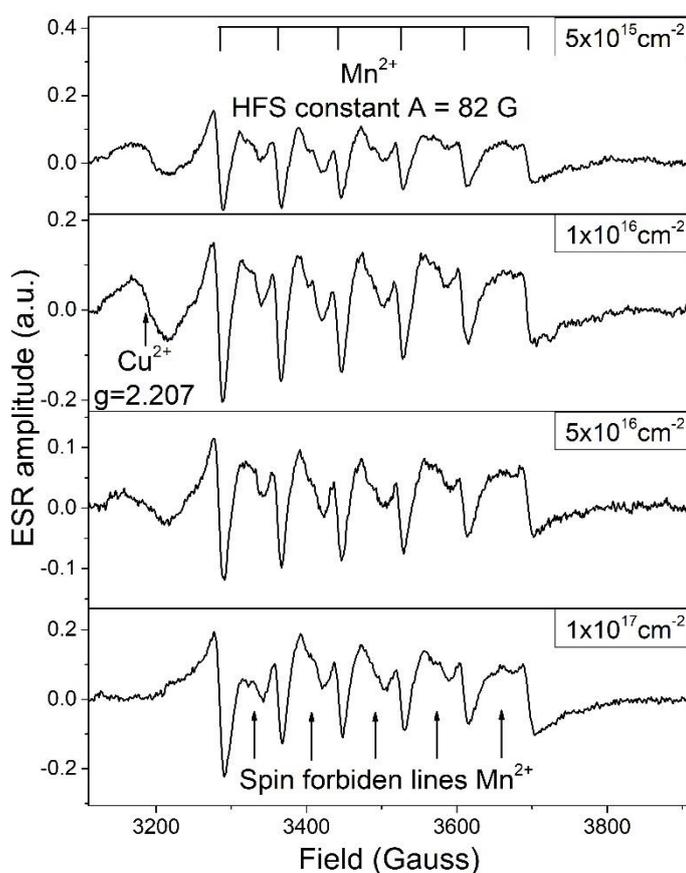


Рисунок 6.9 – ЭПР спектры керамик, облученных разными флюенсами. Значения флюенсов подписаны для каждого спектра в верхнем правом углу

Шесть узких полос в ЭПР спектре относятся к сверхтонкой структуре примесного Mn^{2+} иона с g – фактором 2,007 и константой сверхтонкой структуры $A = 82$ Гс. В результате ионной имплантации не регистрируются изменения фундаментальных параметров примесного Mn^{2+} .

На основании данных Рамановской спектроскопии, РФЭС, а также ЭПР можно предположить, что в результате ионной имплантации в приповерхностном слое керамики при

дозах свыше $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ формируются стоки заряженных ионов меди, формирующие, по всей видимости металлические наночастицы.

Таким образом, ЭПР является чувствительным методом анализа имплантированных медью керамик. Показано, что с ростом дозы имплантации наблюдается нелинейный рост концентрации парамагнитных Cu^{2+} ионов, проходящей через экстремум при флюенсе $F=1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Результаты Рамановской спектроскопии, РФЭС и ЭПР свидетельствуют об эволюции заряженных ионов меди с возможным формированием металлических наночастиц меди.

6.4 Рост и эволюция наночастиц металла (Cu) в твердой фазе и концепция «перемежаемости» (intermittency)

Внесенные при имплантации в шпинель ионы Cu^+ и наблюдаемая их агломерация в наночастицы неизбежно требует ответа на вопрос: как преодолевается «кулоновская блокада» для каждого нового иона Cu, присоединяющегося к положительно заряженному зародышу меди. Идеи формирования нанокластеров, основанные на моделях типа созревания Оствальда и эффекте Гиббса-Томпсона, могут быть использованы в эксперименте при пассивации отдельных ионов в матрице шпинели. Следовательно, стоит ожидать классический перенасыщенный раствор с образованием субзародышей и сверхзародышей, эволюция которых может быть описана путем обсуждения уравнений Гиббса-Томпсона для теорий фазовообразования. Тем не менее, РФЭС и ЭПР-спектроскопия доказывают, что имплантированные ионы сохраняют свое заряженное состояние в матрице. Таким образом, известные модели формирования кластеров из жидких расплавов и насыщенных растворов не будут полностью отражены.

Один из наиболее радикальных подходов решения этого парадокса (куда исчезает положительный заряд?) разрешается моделью intermittency, согласно которой осаждение идет всегда парами (поначалу $-\text{Cu}^+$ на ловушку [S] и с последующей нейтрализацией этого комплекса электроном). После этого процесса все повторяется, итак, до определенного момента, когда будет выращена наночастица металла. Момент прекращения роста – вопрос особый.

В простом качественном виде Мотт и Герни предложили близкую схему к проблеме скрытого фотографического изображения [231]. Специфический вид кинетики, где соседствуют попеременно потоки ионов меди и электронов изображен на рисунке 6.10.

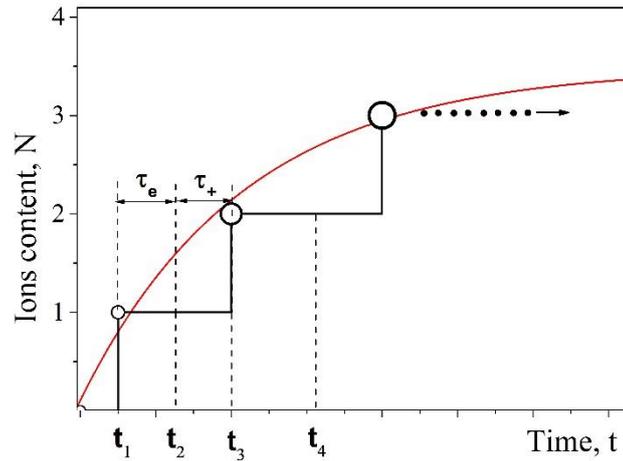


Рисунок 6.10 – Кинетика Мотта - Герни (для ионов меди и электронов)

Отрезок времени (0: t_1) соответствует осаждению A^+ на сток S. Отрезок времени (t_1 : t_2) соответствует времени перезарядки $[A S]^+ \rightarrow [A S]^0$. Отрезок времени (t_2 : t_3) соответствует увеличению числа атомных частиц на растущем нейтральном кластере до двух. Штриховой линией на рисунке показана интерполяционная кривая роста наночастицы. Таким образом, во все нечетные моменты t_j ($j=1, 3, 5, \dots$) идет увеличение числа атомных частиц (скачком). Горизонтальные участки кривой на рисунке 6.10 соответствуют длительности процессов перезарядки положительных кластеров до нейтральных (в четные моменты t_i ($i=2, 4, 6, \dots$)).

Представленный на рисунке 6.10 вид кинетики типа Мотта-Герни может быть рассчитан и аналитически в весьма различных моделях (например, в модели Хема [232]). Существенно, однако, следующее – истинное время роста наночастицы меди значительно меньше общего времени эксперимента по имплантации:

$$t - t \frac{\tau_e}{\tau_e + \tau_+} = t \left(\frac{\tau_+}{\tau_e + \tau_+} \right) \equiv t * \kappa;$$

где $\kappa < 1$.

Следуя упомянутой модели Хема [232], получим выражение для размера наночастицы

$$\alpha_{init}(t) = r_e \left[\frac{C_0 - C(t)}{C_{init}} \right]^{\frac{1}{3}}.$$

Здесь:

$$C(t) = C_0 \exp \left[-\kappa^2 \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{3}{2}} \right];$$

Причем:

$$\tau = \frac{r_e^2}{2D} \left(\frac{C_{init}}{C_0} \right)^{\frac{1}{3}};$$

где C_0 – средняя концентрация исходно имплантированных ионов, C_{init} – концентрация вещества в зародыше, D – коэффициент диффузии имплантированного иона, r_e – радиус эквивалентной сферы при имплантации. Схематично, процесс роста плазмонных наноструктур при импульсной ионной имплантации показан на рисунке 6.11. Исходя из полученной выше формулы для $C(t)$, может быть оценен и регулярный зародыш наночастицы.

Интересный момент состоит в том, что подобная схема intermittency позволяет предложить метод управления максимальным размером наночастицы, для чего достаточно ее все время держать в положительно заряженном состоянии, что, в свою очередь, можно осуществить, например, лазерным облучением с квантом энергии, равным:

$$h\nu \geq |E_i| = f(\alpha_{init}(t))$$

где $|E_i|$ является энергией ловушки носителей заряда в наночастице.

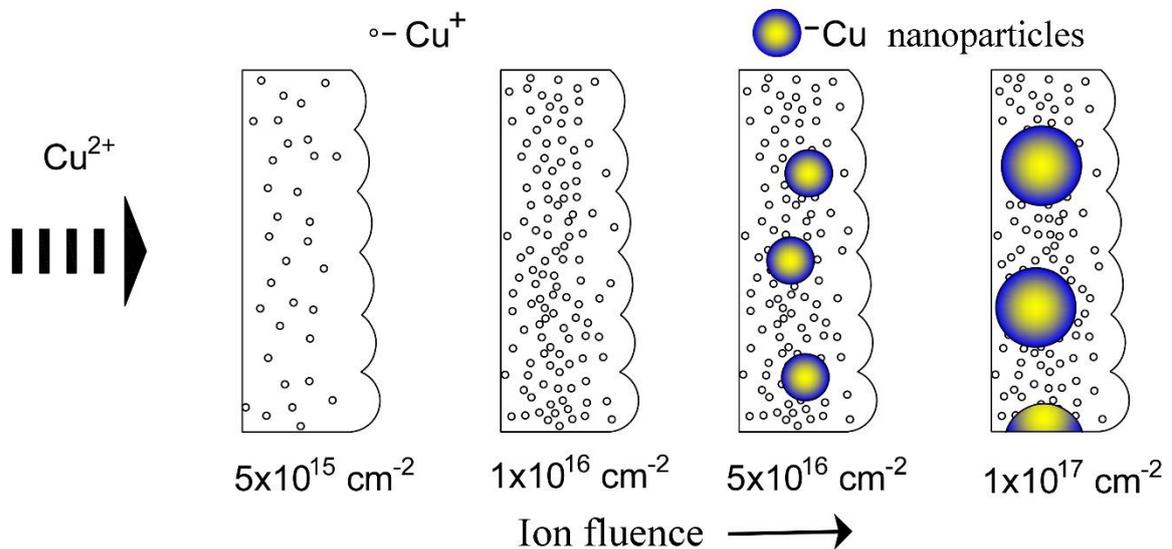


Рисунок 6.11 – Схематичное изображение роста плазмонных наночастиц в результате импульсной ионной имплантации. Стрелочкой показано направление увеличения флюенса имплантации

Другим нетривиальным результатом, проявляющимся при выращивании наночастиц металлов, является нарушение принципа симметрии Кюри-Пригожина (о соотношении причин и следствий симметрии) [233]. Здесь речь идет о форме, в которой растет наночастица - сферической или несферической. Решение этого парадокса возможно с привлечением идей синергетики и нанофракталов [234].

6.5 Спектроскопия оптического поглощения. Плазмонные наноструктуры меди.

Спектры РФЭС характеризуют непосредственно тонкий приповерхностный слой, однако в процессе импульсной ионной бомбардировки происходит передача импульса ускоренного иона

матрице, а характерная ударная волна распространяется гораздо дальше приповерхностного слоя. В результате происходит модификация не только приповерхностных слоев, но и возможны нарушения в объеме керамики. Оптическая спектроскопия позволяет проводить оценку оптических характеристик MgAl_2O_4 модифицированной ионами меди с учетом изменений не только в тонком приповерхностном слое, но и в объеме керамики.

На рисунке 6.11 приведены спектры наведенного оптического поглощения прозрачных керамик при дозах имплантации от $F = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Малый флюенс ($F = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) не инициирует значительных изменений в спектрах оптического поглощения керамики. При флюенсе $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается значительный радиационный отжиг УФ части спектра, сформированной за счет дефектов катионного перемешивания, а также кислородных вакансий с локализованными на таких дефектах электронами и дырками [136]. Увеличение дозы имплантации до $F = 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ведет к доминированию процессов радиационного формирования дефектов в анионной подрешетке, над процессами радиационного отжига, что проявляется в спектрах оптического поглощения в виде роста соответствующих полос. Помимо формирования собственных оптически-активных центров в матрице регистрируется новый пик с энергией максимума 2 эВ, характерный для поглощения металлическими наночастицами меди по механизму поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [136].

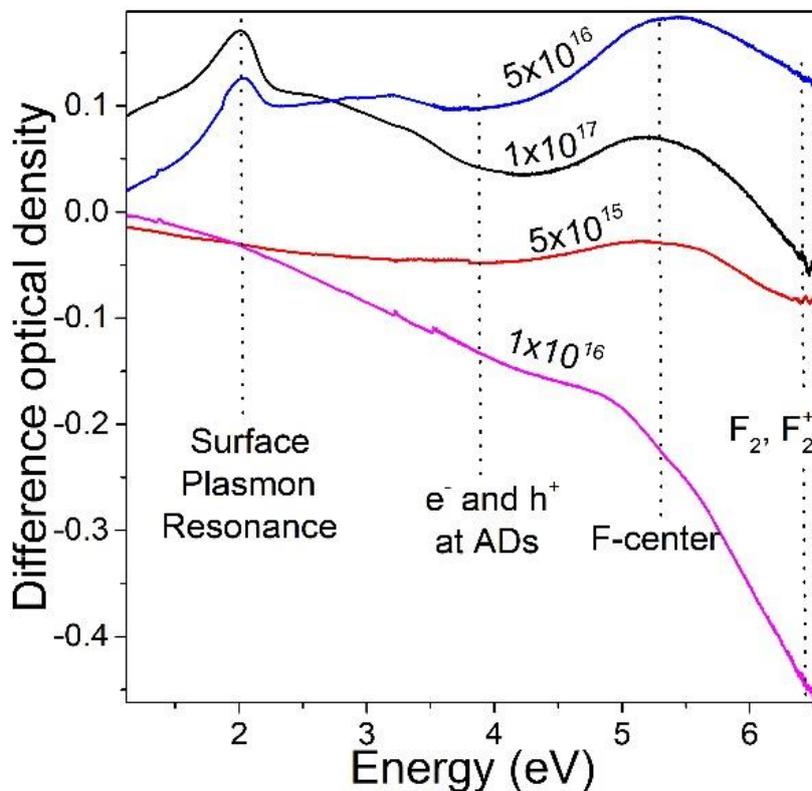


Рисунок 6.12 – Спектры наведенного оптического поглощения прозрачных керамик, модифицированных разными дозами имплантации

В целом данные РФЭС, представленные и проанализированные выше, демонстрируют существенные структурные превращения в кислородной подрешетке образца, имплантированного $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Эти преобразования являются следствием формирования радиационных дефектов. Данные оптического поглощения подтверждают формирование собственных кислородных дефектов при флюенсе $F \geq 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Представляется интересным тот факт, что, хотя в структуре образца доминируют кислородные октаэдры и была проведена обработка $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, можно увидеть наибольшую концентрацию оптически-активных центров с вовлечением кислородных дефектов. Когда преобладают тетраэдры кислорода, концентрация оптически активных центров уменьшается. Если принять во внимание тот факт, что электрон из F^+ -центра в структуре MgAl_2O_4 локализован на октаэдрически координированном ядре ^{27}Al (подробности см. в [17]), можно сделать вывод, что присутствие F^+ -центров и, возможно, F-центров тоже, является показателем наличия кислородных октаэдров в структуре MgAl_2O_4 . В то же время отсутствие сигнала ЭПР, связанного с F^+ -центрами, связано с краевыми границами чувствительности этих центров в ЭПР-спектроскопии по сравнению с оптической.

В качестве доказательства присутствия наночастиц может рассматриваться SPR-пик в спектрах оптического поглощения. Известно, что поглощение электромагнитной энергии по механизму SPR происходит в металлических наночастицах в результате когерентного возбуждения всех «свободных» электронов в зоне проводимости, что приводит к синфазным колебаниям [60]. Снижение сигнала Cu^{2+} в спектрах ЭПР для образцов, обработанных большими флюенсами облучения, можно интерпретировать с точки зрения агрегации отдельных ионов меди в наночастицы металлов из-за насыщения поверхностного слоя. Положение пика поверхностного плазмонного резонанса (2,1 эВ) и его FWHM ($\sim 0,3$ эВ) хорошо совпадают с данными, приведенными в [136], что указывает на небольшой размер синтезированных наночастиц (около 5 нм).

Известно, что благодаря поверхностному плазмонному резонансу вблизи металлических наночастиц благородных металлов образуется сильное электрическое поле (величина которого зависит от расстояния между наночастицами). Кроме того, поверхностный плазмонный резонанс в наночастицах обуславливает нелинейно-оптические эффекты, востребованные в новых функциональных материалах фотоники и оптоэлектроники [235–237]. Несмотря на более сильные окислительные свойства металлической меди, наночастицы меди также характеризуются наличием ППР и образуют сильное электрическое поле из-за поглощения квантов света при плазмонном резонансе. Из спектроскопии рамановского рассеяния света видно, что интенсивность новых мод Cu_2O в образцах облученной керамики резко возрастает (примерно на порядок) при возбуждении в высокоэнергетическое плечо максимума ППР лазерным излучением с длиной волны 633 нм (см. Рис. 3). Наночастицы металлической меди

усиливают колебательные моды, связанные с окисленной медью, что происходит благодаря близости Cu^0 и Cu^{2+} , Cu^+ . В этом случае энергия, поглощаемая механизмом SPR, частично расходуется на усиление колебаний мод рамановской спектроскопии.

В результате поглощения фотонов локализованным поверхностным плазмоном в металлических наночастицах возникает характерный диполь из поляризованных электронов проводимости и ионного остова, рисунок 6.13, поэтому разумно предположить, что дополнительные колебания атомов в наночастице металла стимулируются из-за колебаний такого диполя. Смещения ионов во время упомянутых колебаний будут противоположно ориентированы на направления смещения электронов. В этом случае интересно отметить, что в результате появления такого диполя наблюдается увеличение интенсивности Рамановских колебаний, характеризующих окисленную медь. Как дополнительное предположение, в результате ионной имплантации происходит формирование структуры «ядро-оболочка». Атомные колебания металлической меди (ядра) при поверхностном плазмонном резонансе дополнительно стимулируют некоторые колебания оболочки, состоящей из частиц окисленной меди (оболочки). Механизм образования наноструктур ядро-оболочка при ионной имплантации должен быть более подробно изучен как отдельное исследование.

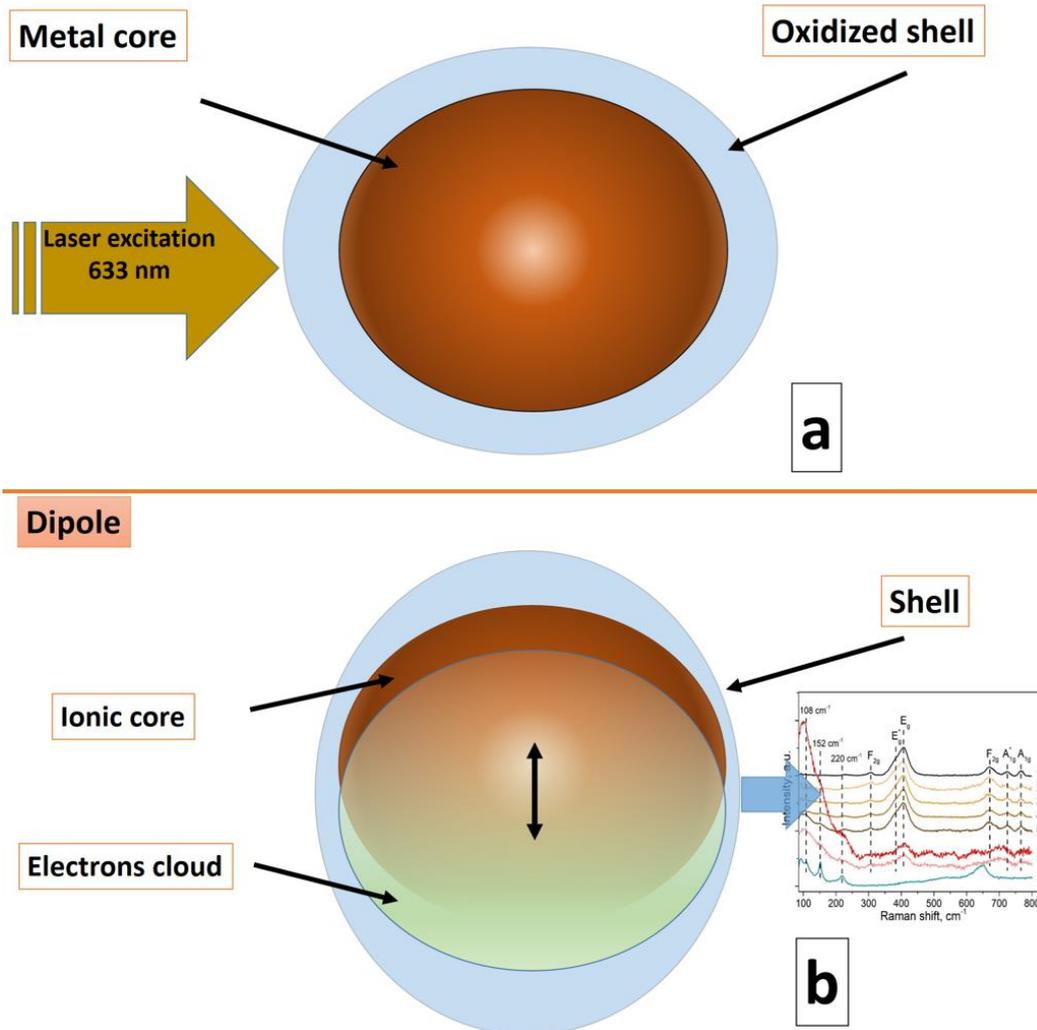


Рисунок 6.13 – модель «Core-Shell» плазмонной наноструктуры меди

Таким образом показано, что в диапазоне небольших доз имплантации в прозрачной керамике MgAl_2O_4 происходит радиационный отжиг дефектов анионной подрешетки. С ростом флюенса дефектообразование в кислородной подрешетке доминирует. Наблюдаемый пик оптического поглощения с энергией максимума 2 эВ свидетельствует о формировании металлических наночастиц меди в приповерхностном слое прозрачной керамики, облученной дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что подтверждает данные РФЭС для этого образца. Комплексный анализ имплантированных медью оптически керамик шпинели свидетельствует о формировании плазмонных наноструктур типа ядро-оболочка, отличительной особенностью которых является трансформация энергии электромагнитной волны в фонные колебания оксидного слоя наночастицы.

6.6 Выводы

1. Проведена импульсная ионно-лучевая модификация прозрачной керамики MgAl_2O_4 ионами Cu^{2+} с энергией 30 кэВ с использованием различных флюенсов от $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ до $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$

2. Импульсная ионная бомбардировка при малых флюенсах имплантации (до $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) стимулирует радиационный отжиг анионных дефектов в матрице. Повышение дозы имплантации ведет к образованию собственных дефектов в анионной подрешетке, в результате доминирования процессов дефектообразования над процессами радиационного отжига.

3. В результате импульсной ионной имплантации микрокерамик MgAl_2O_4 ионами Cu^{2+} с плотностью потока более $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в приповерхностном слое формируются металлические наночастицы меди. Такие наночастицы поглощают электромагнитную энергию посредством механизма поверхностного плазмонного резонанса.

4. Обнаружен эффект усиления рамановских мод окисленной меди в результате возбуждения в пик поверхностного плазмона. Предполагается, что упомянутый эффект обусловлен структурой ядро-оболочка наночастиц меди.

5. Синтезируемые в результате импульсной ионной имплантации наночастицы меди формируют “Core – Shell” структуры, ядром которых выступает металлический медный кластер (Core), а поверхность кластера представляет собой окисленный слой меди (Shell).

6. Основные структурные изменения в результате ионной имплантации происходят в анионной подрешетке образцов шпинели, а частицы Cu^{2+} , Cu^+ и Cu^0 сильно влияют на электронно-оптические свойства исследуемых материалов. Установлена и продемонстрирована возможность управления электронно-оптическими свойствами прозрачных алюминиево-магниевого шпинелей, легированных медью, с помощью различных параметров импульсного ионного легирования.

Результаты, изложенные в данной главе опубликованы в работах [224; 238; 239].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. Выполнен термобарический синтез прозрачных нанокерамик алюмомагниевого шпинели, основанный на оригинальной методике прессования в тороидальной камере. Показана принципиальная возможность получения оптической прозрачности в MgAl_2O_4 как при сильной нестехиометрии, так и легировании 3d ионами.
2. На основе данных Рамановской спектроскопии и рентгено-фазового анализа установлено, что в термобарический синтез нанокерамик характеризуется двумя стадиями. На первой стадии «I» формируются избыточные анти-сайт дефекты. На второй стадии «II» происходит компенсация анти-сайт дефектов. В легированных марганцем нанокерамиках «II» стадия замедляется из-за формирования марганцевых анти-сайт дефектов.
3. Для примесных Mn^{2+} дефектов в сверхтонкой структуре ЭПР спектра обнаружена аномальная константа сверхтонкого расщепления, характеризующая локализацию марганцевых центров в анти-сайт позициях.
4. На основе данных ЭПР спектроскопии установлено формирование двух типов марганцевых анти-сайт дефектов $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}/([\text{Al}^{3+}]_{\text{Mg}^{2+}})$ и $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{Al}^{3+}}/(\text{F}^+)$, отличающихся локальным окружением и механизмами зарядовой компенсации. Кроме того, показано, что термобарический синтез ведет к формированию безрадиационных F и F^+ центров в матрице.
5. На основе данных оптической спектроскопии и фотолюминесценции собственных и примесных центров установлено, что нанокерамики характеризуются повышенной силой кристаллического поля, обусловленной эффектом сжатия решетки. С эффектом сжатия решетки в нанокерамиках также связан обнаруженный рост силы осциллятора собственных F^+ центров на порядок величины $f \approx 0,8$.
6. Полоса люминесценции в УФ спектральной области обусловлена свечением связанных на анти-сайт дефектах экситонов. В нанокерамике, в результате повышенной энергии связи экситонов происходит «синий» сдвиг полосы люминесценции.
7. В результате импульсной ионной имплантации микрокерамик MgAl_2O_4 ионами Cu^{2+} с плотностью потока более $5 \times 10^{16} \text{см}^{-2}$ в приповерхностном слое формируются металлические наночастицы меди. Такие наночастицы поглощают электромагнитную энергию посредством механизма поверхностного плазмонного резонанса. Вместе с тем, импульсная ионная бомбардировка при малых флюенсах имплантации (до $5 \times 10^{16} \text{см}^{-2}$) стимулирует радиационный отжиг анионных дефектов в матрице. Повышение дозы имплантации ведет к образованию собственных дефектов в анионной подрешетке, в результате доминирования процессов дефектообразования над процессами радиационного отжига.

8. Синтезируемые, в результате импульсной ионной имплантации керамик $MgAl_2O_4$, наночастицы меди формируют “Core – Shell” структуры, ядром которых выступает металлический медный кластер (Core), а поверхность кластера представляет собой окисленный слой меди (Shell). Обнаружен эффект усиления рамановских мод окисленной меди в результате возбуждения в пик поверхностного плазмона. Механизм усиления подразумевает безызлучательный перенос энергии электронной подсистемы к ионному остову наночастицы в момент плазмонного резонанса.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Результаты работы являются фундаментальной основой для разработки новых функциональных устройств с повышенной эффективностью и быстродействием для устройств лазерной техники, фотоники, а также микро-, оптоэлектроники.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ADs – anti-site defects (анти-сайт дефекты);

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

СТС – сверхтонкая структура;

ВУФ – вакуумный ультрафиолет;

УФ – ультрафиолет;

ИК – инфракрасный;

LED – light emitting diode (светодиод);

РЗЭ – редкоземельные элементы;

НР – hot pressure (горячее прессование);

НИР – hot isostatic pressure (горячее изостатическое прессование);

SPS – spark plasma sintering (искро-плазменное спекание);

ОСЧ – особо чистый;

CCD – charge-coupled device (прибор с зарядовой связью);

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель;

ОКР – область когерентного рассеяния;

СВЧ – сверхвысокие частоты;

FWHM – full width at half maximum (полная ширина на половине высоты);

ППР – поверхностный плазмонный резонанс;

ГПа – гигапаскаль;

τ – время жизни возбужденного состояния;

a – постоянная решетки;

К – градус Кельвина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sepulveda J.L. High-performance spinel ceramics for IR windows and domes / J.L. Sepulveda [et al.] // *Window and Dome Technologies and Materials XII* / J.L. Sepulveda [et al.]. – SPIE, 2011. – V. 8016. – P. 801604.
2. Young K.M. Diagnostics for Experimental Thermonuclear Fusion Reactors 2 / K.M. Young // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. – 1999. – V. 41. – № 3.
3. Rocha S. Da. Ab initio high-pressure thermodynamics of cationic disordered MgAl₂O₄ spinel / S. Da Rocha, P. Thibaudeau // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – № 41. – P. 7103-7115.
4. Muche D.N.F. Grain boundary energy, disordering energy and grain growth kinetics in nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel / D.N.F. Muche [et al.] // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 149. – P. 302-311.
5. Zou Y. Nanosintering mechanism of MgAl₂O₄ transparent ceramics under high pressure / Y. Zou [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 123. – № 2-3. – P. 529-533.
6. Guo S. Effect of pretreated microstructure on subsequent sintering performance of MgAl₂O₄ ceramics / S. Guo [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 6. – P. 7544-7551.
7. Gluchowski P. Luminescence studies of Cr³⁺ doped MgAl₂O₄ nanocrystalline powders / P. Gluchowski [et al.] // *Chemical Physics*. – 2009. – V. 358. – № 1-2. – P. 52-56.
8. Lu T.C. Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline Mg Al₂ O₄ ceramics / T.C. Lu [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88. – № 21. – P. 213120.
9. Regt de., Components of continuum radiation in an inductively coupled plasma / de, Regt [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1995. – V. 28. – № 1. – P. 40-46.
10. Gluchowski P. Luminescence and excitation spectra of Cr³⁺:MgAl₂O₄ nanoceramics / P. Gluchowski, W. Streck // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – V. 140. – № 1. – P. 222-227.
11. Mlcak R. Cathodoluminescence of Mn²⁺ centers in MgAl₂O₄ spinels / R. Mlcak, A.H. Kitai // *Journal of Luminescence*. – 1990. – V. 46. – № 6. – P. 391-396.
12. Costantini J.M. Color-center production and recovery in electron-irradiated magnesium aluminate spinel and ceria / J.M. Costantini [et al.] // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2016. – V. 28. – № 32. – P. 325901.
13. Казаринов Ю.Г. Влияние структурных дефектов и примесей на оптические и люминесцентные свойства кристаллов магний алюминиевой шпинели: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – 2016. – Харьков. – С. 1-133.
14. Ibarra A. High-dose neutron irradiation of MgAl₂O₄ spinel: Effects of post-irradiation thermal annealing on EPR and optical absorption / A. Ibarra [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2005. –

V. 336. – № 2-3. – P. 156-162.

15. Cain L.S. Optical transitions in neutron-irradiated MgAl₂O₄ spinel crystals / L.S. Cain, G.J. Pogatshnik, Y. Chen // *Physical Review B*. – 1988. – V. 37. – № 5. – P. 2645-2652.
16. White G.S. Optical spectra of MgAl₂O₄ crystals exposed to ionizing radiation / G.S. White, R. V. Jones, J.H. Crawford // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – V. 53. – № 1. – P. 265-270.
17. Mironova-Ulmane N. Luminescence and EPR spectroscopy of neutron-irradiated single crystals of magnesium aluminium spinel / N. Mironova-Ulmane [et al.] // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 90. – P. 122-126.
18. Cynn H. Effects of cation disordering in a natural MgAl₂O₄ spinel observed by rectangular parallelepiped ultrasonic resonance and Raman measurements / H. Cynn, O.L. Anderson, M. Nicol // *Pure and Applied Geophysics PAGEOPH*. – 1993. – V. 141. – № 2-4. – P. 415-444.
19. Lushchik A. Creation and thermal annealing of structural defects in neutron-irradiated MgAl₂O₄ single crystals / A. Lushchik [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2018. – V. 435. – P. 31-37.
20. Hafner S. Ordnung/Unordnung Und Ultrarotabsorption Iii. Die Systeme MgAl₂O₄–Al₂O₃ Und MgAl₂O₄–LiAl₅O₈ / S. Hafner, F. Laves // *Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures*. – 1961. – V. 115. – № 5-6. – P. 321-330.
21. Sawai S. Visible photoluminescence from MgAl₂O₄ spinel with cation disorder and oxygen vacancy / S. Sawai, T. Uchino // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 112. – № 10. – P. 103523.
22. Reshak A.H. Investigation of electronic structure and optical properties of MgAl₂O₄: DFT approach / A.H. Reshak, S.A. Khan, Z.A. Alahmed // *Optical Materials*. – 2014. – V. 37. – P. 322-326.
23. Zhang D. Electronic structures of new tunnel barrier spinel MgAl₂O₄: First-principles calculations / D. Zhang [et al.] // *Rare Metals*. – 2012. – V. 31. – № 2. – P. 112-116.
24. Hosseini S.M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl₂O₄ oxide / S.M. Hosseini // *Physica Status Solidi (B) Basic Research* / S.M. Hosseini. – John Wiley & Sons, Ltd, 2008. – V. 245. – P. 2800-2807.
25. Takahashi S. Electronic states and cation distributions of MgAl₂O₄ and Mg_{0.4}Al_{2.4}O₄ microwave dielectric ceramics / S. Takahashi, H. Ogawa, A. Kan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38. – № 2. – P. 593-598.
26. Mattoeno G. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of MgAl₂O₄ thin films for humidity sensors / G. Mattoeno [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 1994. – V. 9. – № 6. – P. 1426-1433.
27. Strohmeier B.R. Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) by XPS / B.R. Strohmeier // *Surface Science Spectra*. – 1994. – V. 3. – № 2. – P. 121-127.
28. Omkaram I. Photoluminescence properties of MgAl₂O₄:Dy³⁺ powder phosphor / I. Omkaram, S. Buddhudu // *Optical Materials*. – 2009. – V. 32. – № 1. – P. 8-11.

29. Cummings K.A. Dielectric materials for window applications / K.A. Cummings, S.H. Risbud // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2000. – V. 61. – № 4. – P. 551-560.
30. Calame J.P. Applications of advanced materials technologies to vacuum electronic devices / J.P. Calame, D.K. Abe // *Proceedings of the IEEE*. – 1999. – V. 87. – № 5. – P. 840-864.
31. Mota F. Calculation of damage function of Al₂O₃ in irradiation facilities for fusion reactor applications / F. Mota [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – V. 442. – № 1-3 SUPPL.1. – P. S699-S704.
32. Kaminskii A.A. Physics and spectroscopy of laser crystals / A.A. Kaminskii, Kaminskii, A. Aleksandrovich // *MoIzN*. – 1986.
33. Kong L.B. Transparent Ceramics / L.B. Kong [et al.]; eds. C.P. Bergmann, P. Alegre. – Springer, 2015. – 978 p.
34. Ryshkewitch E. Oxide ceramics / E. Ryshkewitch, D.W. Richerson. – Westerville, OK (USA): American Ceramic Society Inc, 1985. – 594 p.
35. Zatsepin A. Kinetic selection of nonradiative excitation in photonic nanoparticles Gd₂O₃:Er / A. Zatsepin, Y. Kuznetsova // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22. – № 13. – P. 6818-6825.
36. Литвинова Т.Е. Металлургия иттрия и лантаноидов / Т.Е. Литвинова. – Санкт-Петербург: Национальный минеральносырьевой университет “Горный,” 2012. – 184 p.
37. Levin I. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences / I. Levin, D. Brandon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81. – № 8. – P. 1995-2012.
38. Kato T. Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal / T. Kato, G. Okada, T. Yanagida // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 5. – P. 5617-5622.
39. Itatani K. Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing / K. Itatani, T. Tsujimoto, A. Kishimoto // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – V. 26. – № 4-5. – P. 639-645.
40. Komornicki S. Structural, electrical and optical properties of TiO₂-WO₃ polycrystalline ceramics / S. Komornicki, M. Radecka, P. Sobaś // *Materials Research Bulletin*. – 2004. – V. 39. – № 13. – P. 2007-2017.
41. Euvananont C. TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications / C. Euvananont [et al.] // *Ceramics International*. – 2008. – V. 34. – № 4. – P. 1067-1071.
42. Xu G. Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method / G. Xu [et al.] // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – № 7. – P. 962-965.
43. Михайлович П.П. Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками / П.П. Михайлович [et al.] // *Известия Томского политехнического*

университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – V. 326. – № 3.

44. Lei L. Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering / L. Lei [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – № 1. – P. 23-28.
45. Reimanis, I. E., Kleebe, H. J., Cook, R. L., DiGiovanni A. Transparent spinel fabricated from novel powders: synthesis, microstructure and optical properties / A. Reimanis, I. E., Kleebe, H. J., Cook, R. L., DiGiovanni // *COLORADO SCHOOL OF MINES GOLDEN*. – 2004.
46. Clinard F.W. Ceramics for fusion applications / F.W. Clinard // *Ceramics International*. – 1987. – V. 13. – № 2. – P. 69-75.
47. Konings R.J.M. The EFTTRA-T4 experiment on americium transmutation / R.J.M. Konings [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2000. – V. 282. – № 2-3. – P. 159-170.
48. Sutorik A.C. Development of transparent ceramic spinel (MgAl₂O₄) for armor applications / A.C. Sutorik [et al.] // *Optics InfoBase Conference Papers* / A.C. Sutorik [et al.]. – Optical Society of America, 2010. – P. OWA6.
49. Sai Q. Mn, Cr-co-doped MgAl₂O₄ phosphors for white LEDs / Q. Sai [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2011. – V. 131. – № 11. – P. 2359-2364.
50. Sakuma T. Temperature variation of photoluminescence from Mn doped spinel crystals for a fluorescence thermometer application / T. Sakuma [et al.] // *ECS Solid State Letters*. – 2014. – V. 3. – № 8. – P. R33.
51. Aizawa H. Characteristics of chromium doped spinel crystals for a fiber-optic thermometer application / H. Aizawa [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2002. – V. 73. – № 8. – P. 3089.
52. Sanghera J. Transparent ceramics for high-energy laser systems / J. Sanghera [et al.] // *Optical Materials*. – 2011. – V. 33. – № 3. – P. 511-518.
53. Emeline A. V. Photoinduced radical processes on the spinel (MgAl₂O₄) surface involving methane, ammonia, and methane/ammonia / A. V. Emeline [et al.] // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – № 19. – P. 7368-7373.
54. Luo W. Fabrication and spectroscopic properties of Co:MgAl₂O₄ transparent ceramics by the HIP post-treatment / W. Luo [et al.] // *Optical Materials*. – 2017. – V. 69. – P. 152-157.
55. Morita K. Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl₂O₄ spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing / K. Morita [et al.] // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 84. – P. 9-19.
56. O'Neill H.S.C. Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution / H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky // *American Mineralogist*. – 1983. – V. 68. – P. 181-194.
57. Hobbs L.W. Faulted defect aggregates in neutron-irradiated MgAl₂O₄ spinel / L.W. Hobbs, F.W. Clinard // *Le Journal de Physique Colloques*. – 1980. – V. 41. – P. 232-236.

58. Clinard F.W. Neutron irradiation damage in MgO, Al₂O₃ and MgAl₂O₄ ceramics / F.W. Clinard, G.F. Hurley, L.W. Hobbs // *Journal of Nuclear Materials*. – 1982. – Vols. 108-109. – № C. – P. 655-670.
59. Kang S.-J.L. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure* / S.-J.L. Kang. – Elsevier, 2005. – 280 p.
60. Gritsyna V.T. Spectroscopic features of iron-doped magnesium-aluminum spinel crystals / V.T. Gritsyna, V.A. Kobayakov, L.A. Litvinov // *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*. – 1986. – V. 45. – № 2. – P. 262-266.
61. Valiev D. Luminescent properties of MgAl₂O₄ ceramics doped with rare earth ions fabricated by spark plasma sintering technique / D. Valiev [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – № 17. – P. 20768-20773.
62. Jouini A. Crystal growth and optical absorption of pure and Ti, Mn-doped MgAl₂O₄ spinel / A. Jouini [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – V. 287. – № 2. – P. 313-317.
63. Sosman L.P. Photoluminescence of the Mg₂Al₄Si₅O₁₈-Al₂O₃-MgAl₂O₄-SiO₂ ceramic system containing Fe³⁺ and Cr³⁺ as impurity ions / L.P. Sosman [et al.] // *Optical Materials*. – 2018. – V. 76. – P. 353-358.
64. Hanamura E. Optical properties of transition-metal doped spinels / E. Hanamura [et al.] // *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*. – 2003. – V. 12. – № 4. – P. 467-473.
65. Izumi K. Optical properties of 3d transition-metal-doped Mg Al₂ O₄ spinels / K. Izumi [et al.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2007. – V. 76. – № 7. – P. 075111.
66. Li J.-G. Fabrication of Translucent Magnesium Aluminum Spinel Ceramics / J.-G. Li [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 83. – № 11. – P. 2866-2868.
67. Bratton R.J. Translucent Sintered MgAl₂O₄ / R.J. Bratton // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1974. – V. 57. – № 7. – P. 283-286.
68. Dericioglu A.F. Effects of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄ / A.F. Dericioglu, Y. Kagawa // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – V. 23. – № 6. – P. 951-959.
69. Meir S. Synthesis and Densification of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by SPS Processing / S. Meir [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – V. 92. – № 2. – P. 358-364.
70. Frage N. Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel / N. Frage [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42. – № 9. – P. 3273-3275.
71. Dericioglu A.F. Effect of Chemical Composition on the Optical Properties and Fracture Toughness of Transparent Magnesium Aluminate Spinel Ceramics / A.F. Dericioglu [et al.] // *MATERIALS TRANSACTIONS*. – 2005. – V. 46. – № 5. – P. 996-1003.

72. Tsukuma K. Transparent MgAl₂O₄ Spinel Ceramics Produced by HIP Post-Sintering / K. Tsukuma // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2006. – V. 114. – № 1334. – P. 802-806.
73. Villalobos G.R. Degradation of Magnesium Aluminum Spinel by Lithium Fluoride Sintering Aid / G.R. Villalobos, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – V. 88. – № 5. – P. 1321-1322.
74. MgAl₂O₄ - Spinel: Interactive 3D Structure [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.chemtube3d.com/_spinelfinal/.
75. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка, А.С. Похомов. – Москва: МИР, 1976. – 358 p.
76. Чашухин И.С. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей / И.С. Чашухин, С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2007. – 310 p.
77. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 2 / А. Вест; ed. Д.Ю. Третьяков. – Москва: МИР, 1988. – 336 p.
78. Errandonea D. Induced Phase Transitions in AB₂X₄ Chalcogenide Compounds / D. Errandonea [et al.]; eds. F.J. Manjon, I. Tiginyanu, V. Ursaki. – Berlin: Springer, 2014. – 243 p.
79. Méducin F. Study of cation order-disorder in MgAl₂O₄ spinel by in situ neutron diffraction up to 1600 K and 3.2 GPa / F. Méducin [et al.] // *American Mineralogist*. – 2004. – V. 89. – № 7. – P. 981-986.
80. Izumi K. Optical response and electronic structure of Zn-doped MgAl₂O₄ / K. Izumi, T. Mizokawa, E. Hanamura // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 102. – № 5. – P. 053109.
81. Verble J.L. Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite / J.L. Verble // *Physical Review B*. – 1974. – V. 9. – № 12. – P. 5236-5248.
82. Shebanova O.N. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum / O.N. Shebanova, P. Lazor // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 174. – № 2. – P. 424-430.
83. Wang A. Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001 / A. Wang [et al.] // *American Mineralogist*. – 2004. – V. 89. – № 5-6. – P. 665-680.
84. Lenaz D. Raman study of MgCr₂O₄-Fe²⁺Cr₂O₄ and MgCr₂O₄-MgFe₂₃₊O₄ synthetic series: The effects of Fe²⁺ and Fe³⁺ on Raman shifts / D. Lenaz, V. Lughì // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2013. – V. 40. – № 6. – P. 491-498.
85. D’Ippolito V. Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels / V. D’Ippolito [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2015. – V. 46. – № 12. – P. 1255-1264.
86. Lazzeri M. Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered Mg Al₂ O₄ spinel / M.

- Lazzeri, P. Thibaudau // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2006. – V. 74. – № 14. – P. 140301.
87. Wijs G.A. De. First-principles calculation of the phonon spectrum of (formula presented) spinel / G.A. De Wijs [et al.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2002. – V. 65. – № 9. – P. 1-5.
88. Ikesue A. Ceramic laser materials / A. Ikesue, Y.L. Aung // *Nature Photonics*. – 2008. – V. 2. – № 12. – P. 721-727.
89. Grimes N.W. Structural and electronic properties of epitaxial V₂O₃ / N.W. Grimes // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – V. 77. – № 41. – P. 413101.
90. White G.S. Thermochemical coloration and annealing of spinel and magnesium oxide / G.S. White, K.H. Lee, J.H. Crawford // *Applied Physics Letters*. – 1979. – V. 35. – № 1. – P. 1-3.
91. Summers G.P. Radiation damage in MgAl₂O₄ / G.P. Summers [et al.] // *Physical Review B*. – 1980. – V. 21. – № 6. – P. 2578-2584.
92. Ibarra A. Dose dependence of neutron irradiation effects on MgAl₂O₄ spinels / A. Ibarra [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 1998. – Vols. 258-263. – № PART 2 B. – P. 1902-1907.
93. Ibarra A. Thermoluminescent processes of MgAl₂O₄ irradiated at room temperature / A. Ibarra, D.F. Mariani, M. Jiménez De Castro // *Physical Review B*. – 1991. – V. 44. – № 22. – P. 12158-12165.
94. Yoshimura E.M. Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel / E.M. Yoshimura, E.G. Yukihiro // *Radiation Measurements*. – 2006. – V. 41. – № 2. – P. 163-169.
95. Lorincz A. Thermally stimulated processes involving defects in γ - and x-irradiated spinel (MgAl₂O₄) / A. Lorincz [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – V. 53. – № 2. – P. 927-932.
96. Ibarra A. Optical and dielectric properties of neutron irradiated MgAl₂O₄ spinels / A. Ibarra, R. Vila, F.A. Garner // *Journal of Nuclear Materials*. – 1996. – Vols. 233-237. – № PART II. – P. 1336-1339.
97. Kotomin E.A. Radiation-induced point defects in simple oxides / E.A. Kotomin, A.I. Popov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1998. – V. 141. – № 1-4. – P. 1-15.
98. Ibarra A. Neutron irradiation effects on the V-centers of MgAl₂O₄ spinels / A. Ibarra [et al.] // *Materials Science Forum*. – 1996. – Vols. 239-24. – P. 595-598.
99. Ibarra A. V centers in MgAl₂O₄ spinels / A. Ibarra, F.J. López, M. Jiménez De Castro // *Physical Review B*. – 1991. – V. 44. – № 14. – P. 7256-7262.
100. Gritsyna V.T. Structure of the electron and hole centers in magnesium-aluminium spinel crystals irradiated by neutrons / V.T. Gritsyna, V.A. Kobayakov // *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*. – 1985. – V. 55(2). – P. 354-358.
101. Dereń P.J. Site selection spectroscopy of Cr³⁺ in MgAl₂O₄ green spinel / P.J. Dereń, M.

- Malinowski, W. Stręk // *Journal of Luminescence*. – 1996. – V. 68. – № 2-4. – P. 91-103.
102. Chasse M. Optical absorption microspectroscopy (l-OAS) based on schwarzschild-type cassegrain optics / M. Chasse [et al.] // *Applied Spectroscopy*. – 2015. – V. 69. – № 4. – P. 457-463.
103. Jouini A. Optical properties of transition metal ion-doped MgAl₂O₄ spinel for laser application / A. Jouini [et al.] // *physica status solidi (c)*. – 2007. – V. 4. – № 3. – P. 1380-1383.
104. Romejin F.C. Physical and Crystallographic Properties of Some Spinel / F.C. Romejin // *Philips research reports*. – 1953. – V. 8. – P. 304-342.
105. Goodenough J.B. Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels / J.B. Goodenough, A.L. Loeb // *Physical Review*. – 1955. – V. 98. – № 2. – P. 391-408.
106. Miller A. Distribution of Cations in Spinel / A. Miller // *Journal of Applied Physics*. – 1959. – V. 30. – № 4. – P. S24-S25.
107. McClure D.S. The distribution of transition metal cations in spinels / D.S. McClure // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1957. – V. 3. – № 3-4. – P. 311-317.
108. Chen X.Y. Structure and photoluminescence study of porous red-emitting MgAl₂O₄:Eu³⁺ phosphor / X.Y. Chen [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – V. 123. – № 1-3. – P. 202-208.
109. Maia A.S. Luminescent nanoparticles of MgAl₂O₄:Eu, Dy prepared by citrate sol-gel method / A.S. Maia [et al.] // *Optical Materials*. – 2008. – V. 31. – № 2. – P. 440-444.
110. Balabanov S.S. Fabrication and measurement of optical and spectral properties of the transparent Yb:MgAl₂O₄ ceramics / S.S. Balabanov [et al.] // *Optical Materials*. – 2017. – V. 71. – P. 17-22.
111. Nakagawa H. Luminescence properties and afterglow in spinel crystals doped with trivalent Tb ions / H. Nakagawa [et al.] // *Journal of Luminescence* / H. Nakagawa [et al.]. – North-Holland, 2003. – Vols. 102-103. – P. 590-596.
112. Tabaza W.A.I. Luminescence of Ce doped MgAl₂O₄ prepared by the combustion method / W.A.I. Tabaza, H.C. Swart, R.E. Kroon // *Physica B: Condensed Matter*. – 2014. – V. 439. – P. 109-114.
113. Ohtaki M. High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O / M. Ohtaki [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – V. 79. – № 3. – P. 1816-1818.
114. Duan X. Co/Cr co-doped MgGa₂O₄ nanoparticles: Microstructure and optical properties / X. Duan [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – V. 73. – P. 90-95.
115. Henning J.C.M. ESR investigations of nearest-neighbor Cr³⁺-Cr³⁺ interactions in Cr-doped spinel MgAl₂O₄ / J.C.M. Henning, H. Van Den Boom // *Physical Review B*. – 1973. – V. 8. – № 5. – P. 2255-2262.
116. Stahl-Brada R. Paramagnetic Resonance Spectra of Chromium and Manganese in the Spinel

- Structure / R. Stahl-Brada, W. Low // *Physical Review*. – 1959. – V. 116. – № 3. – P. 561-564.
117. Boom H. Van den. An orthorhombic chromium-center in the spinel $MgAl_2O_4$ / H. Van den Boom, J.C.M. Henning // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1973. – V. 34. – № 7. – P. 1211-1216.
118. Fuxi G. *Optical and Spectroscopic Properties of Glass* / G. Fuxi. – Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG, 1992. – 291 p.
119. Abragam, A.; Bleaney B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* / B. Abragam, A.; Bleaney. – Oxford: Oxford University Press, 1970. – 900 p.
120. Shaffer J.S. Electron-spin-resonance study of manganese-doped spinel / J.S. Shaffer, H.A. Farach, C.P. Poole // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. – № 5. – P. 1869-1875.
121. Tomita A. Luminescence channels of manganese-doped spinel / A. Tomita [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2004. – V. 109. – № 1. – P. 19-24.
122. Simanek E. EPR parameters and ionic-covalent transition in solids / E. Simanek, K.A. Mueller // *Chemical Physics Letters*. – 1970. – V. 4. – № 8. – P. 482-484.
123. Howe R.F. EPR observation of trapped electrons in colloidal TiO_2 / R.F. Howe, M. Grätzel // *Journal of Physical Chemistry*. – 1985. – V. 89. – № 21. – P. 4495-4499.
124. Lombard P. Spectroscopic studies of Ti^{3+} ions speciation inside $MgAl_2O_4$ spinels / P. Lombard [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2009. – V. 311. – № 3. – P. 899-903.
125. Tijero J.M.G. Use of luminescence of Mn^{2+} and Cr^{3+} in probing the disordering process in $MgAl_2O_4$ spinels / J.M.G. Tijero, A. Ibarra // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1993. – V. 54. – № 2. – P. 203-207.
126. Cynn H. High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the $MgAl_2O_4$ spinel / H. Cynn [et al.] // *Physical Review B*. – 1992. – V. 45. – № 1. – P. 500-502.
127. Menegazzo G. Cation and vacancy distribution in an artificially oxidized natural spinel / G. Menegazzo, S. Carbonin, A. Della Giusta // *Mineralogical Magazine*. – 1997. – V. 61. – № 406. – P. 411-421.
128. Millard, Roberta Lauren; Peterson, Ronald C.; Hunter B.K. Temperature dependence of cation disorder in $MgAl_2O_4$ spinel using ^{27}Al and ^{17}O magic-angle spinning NMR / B.K. Millard, Roberta Lauren; Peterson, Ronald C.; Hunter // *American Mineralogist*. – 1992. – V. 77. – P. 44-52.
129. Wood, Bernard J.; Kirkpatrick, R. James; Montez B. Order-disorder phenomena in $MgAl_2O_4$ spinel / B. Wood, Bernard J.; Kirkpatrick, R. James; Montez // *American Mineralogist*. – 1986. – V. 71. – P. 999-1006.
130. Gobbi G.C. Direct determination of cation disorder in $MgAl_2O_4$ spinel by high-resolution ^{27}Al magic-angle-spinning nmr spectroscopy / G.C. Gobbi [et al.] // *Chemistry Letters*. – 1985. – V. 14. – № 6. – P. 771-774.

131. Brun, E.; Hafner S. Die elektrische Quadrupolaufspaltung von Al^{27} in Spinell $MgAl_2O_4$ und Korund Al_2O_3 / S. Brun, E.; Hafner // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1962. – V. 117. – P. 63-78.
132. Yamanaka, T.; Takéuchi Y. Order-disorder transition in $MgAl_2O_4$ spinel at high temperatures up to 1700 C / Y. Yamanaka, T.; Takéuchi // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1983. – V. 165. – P. 65-78.
133. Zinkle S.J. Microstructure of Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$ irradiated at low temperatures / S.J. Zinkle, G.P. Pells // Journal of Nuclear Materials. – 1998. – V. 253. – № 1-3. – P. 120-132.
134. Kazarinov Y. Spectroscopic studies of defects in gamma-and neutron-irradiated magnesium aluminates spinel ceramics / Y. Kazarinov [et al.]. – Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, 2017. – 8-13 p.
135. Tuross A. Radiation damage in spinel single crystals / A. Tuross [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1996. – V. 113. – № 1-4. – P. 261-265.
136. Kishimoto N. Metal nanocrystal formation in magnesium aluminate spinel and silicon dioxide with high-flux Cu- ions / N. Kishimoto [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2000. – V. 166. – P. 840-844.
137. Bandourko V. Ion-induced photon emission of magnesium aluminate spinel during 60 keV Cu-implantation / V. Bandourko [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms / V. Bandourko [et al.]. – North-Holland, 2001. – Vols. 175-177. – P. 68-73.
138. Kittel C. Introduction to solid state physics / C. Kittel. – New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1956. – 617 p.
139. Gritsyna V.T. Point Defects in Magnesium Aluminates Spinel Ceramics Doped with Lithium Fluoride / V.T. Gritsyna [et al.] // Acta Physica Polonica, A. – 2010. – V. 117. – № 1.
140. Gritsyna V.T. Radiation-induced luminescence in magnesium aluminate spinel crystals and ceramics / V.T. Gritsyna [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2006. – V. 250. – № 1-2 SPEC. ISS. – P. 342-348.
141. Gritsyna V.T. Structure and Electronic States of Defects in Spinel of Different Compositions $MgO \cdot nAl_2O_3 : Me$ / V.T. Gritsyna [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 82. – № 12. – P. 3365-3373.
142. Ito M. Reversible photoinduced interconversion of color centers in $\alpha-Al_2O_3$ prepared under vacuum / M. Ito, A. Fujiwara, T. Uchino // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – № 49. – P. 20949-20957.
143. Harlow G.E. Electronic structure of spinel / G.E. Harlow, T.J. Shankland // Geochimica et

Cosmochimica Acta. – 1974. – V. 38. – № 4. – P. 589-599.

144. Bortz, M. L.; French, R. H.; Jones, D. J.; Kasowski, R. V.; Ohuchi F.S. Temperature dependence of the electronic structure of oxides: MgO, MgAl₂O₄ and Al₂O₃ / F.S. Bortz, M. L.; French, R. H.; Jones, D. J.; Kasowski, R. V.; Ohuchi // Physica Scripta. – 1990. – V. 41. – № 4. – P. 537.

145. Bandyopadhyay P.K. Luminescence and photoconductivity in magnesium aluminum spinel / P.K. Bandyopadhyay, G.P. Summers // Physical Review B. – 1985. – V. 31. – № 4. – P. 2422-2426.

146. Kappers L.A. F⁺ and F' centers in magnesium oxide / L.A. Kappers, R.L. Kroes, E.B. Hensley // Physical Review B. – 1970. – V. 1. – № 10. – P. 4151-4157.

147. Lee K.H. Luminescence of the F center in sapphire / K.H. Lee, J.H. Crawford // Physical Review B. – 1979. – V. 19. – № 6. – P. 3217-3221.

148. Ibarra A. Neutron-induced changes in optical properties of MgAl₂O₄ spinel / A. Ibarra, F.A. Garner, G.L. Hollenberg // Journal of Nuclear Materials. – 1995. – V. 219. – P. 135-138.

149. Gritsyna V. Effects of transition-metal-doping on the radio-luminescence properties of magnesium aluminate spinel crystals / V. Gritsyna, Y. Kazarinov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2018. – V. 3. – P. 7-12.

150. Penilla E.H. The role of scattering and absorption on the optical properties of birefringent polycrystalline ceramics: Modeling and experiments on ruby (Cr:Al₂O₃) / E.H. Penilla [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2016. – V. 119. – № 2. – P. 23106.

151. Kingsley J.J. Combustion synthesis and properties of fine particle fluorescent aluminous oxides. V. 13 / J.J. Kingsley, N. Manickam, K.C. Patil. – 1990. – 179-189 p.

152. Lou F.H. Visible and ultra-violet emission and absorption spectra of MgAl₂O₄:Cr / F.H. Lou, D.W.G. Ballentyne // IOP Publishing Ltd. – 1968. – V. 1. – P. 608.

153. Ikeda K. Optical Spectra of Synthetic Spinel in the System MgAl₂O₄-MgCr₂O₄ / K. Ikeda [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – V. 80. – № 10. – P. 2672-2676.

154. Clinard F.W. Structural performance of ceramics in a high-fluence fusion environment / F.W. Clinard [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 1984. – V. 123. – № 1-3. – P. 1386-1392.

155. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин. – Москва: Недра, 1975. – 327 p.

156. Mikenda W. N-lines in the luminescence spectra of Cr³⁺-doped spinels (II) origins of N-lines / W. Mikenda, A. Preisinger // Journal of Luminescence. – 1981. – V. 26. – № 1-2. – P. 67-83.

157. Skvortsova V. Neutron irradiation influence on magnesium aluminium spinel inversion / V. Skvortsova, N. Mironova-Ulmane, U. Ulmanis // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms / V. Skvortsova, N. Mironova-Ulmane, U. Ulmanis. – North-Holland, 2002. – V. 191. – P. 256-260.

158. Phan T.-L. A new band in Cr³⁺-doped MgAl₂O₄ natural spinel at room temperature / T.-L. Phan,

- M.-H. Phan, S.-C. Yu // *physica status solidi (b)*. – 2004. – V. 241. – № 2. – P. 434-438.
159. Rodríguez-Mendoza U.R. Mn²⁺ Luminescence in Mg-Al Spinels / U.R. Rodríguez-Mendoza, V.D. Rodríguez, A. Ibarra // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 1995. – V. 136. – № 1-4. – P. 29-32.
160. McClure D.S. Optical spectra of transition-metal ions in corundum / D.S. McClure // *The Journal of Chemical Physics*. – 1962. – V. 36. – № 10. – P. 2757-2779.
161. Ferguson J. Electronic structure of ni²⁺ in MgF₂ and ZnF₂ / J. Ferguson [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1965. – V. 42. – № 2. – P. 775-786.
162. Tsujikawa I. Absorption lines of manganous fluosilicate hexahydrate / I. Tsujikawa // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1963. – V. 18. – № 10. – P. 1391-1399.
163. Singh V. Synthesis, characterization, photoluminescence and EPR investigations of Mn doped MgAl₂O₄ phosphors / V. Singh [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – № 7. – P. 2067-2074.
164. ГОСТ 11088-75. Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2) - Взамен ГОСТ 11088-64; Введ. 01.01.1976. - Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. – 16 с.
165. ГОСТ 3757-75. Реактивы. Алюминий азотнокислый 9-водный. Технические условия - Взамен ГОСТ 3757-65; Введ. 30.06.1976. - Москва: Издательство стандартов, 1976. – 8 с.
166. Гольева Е.В. Синтез и исследование физико-химических свойств нанопорошков ванадата иттрия и алюмомагниевого шпинели: Автореф. ... дис. кан. хим. наук. – С.-Петербург, 2017. – 20 с.
167. Altomare A. EXPO2009: Structure solution by powder data in direct and reciprocal space / A. Altomare [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – V. 42. – № 6. – P. 1197-1202.
168. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – № 2. – P. 65-71.
169. Larson A. GSAS GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM / A. Larson, R. Von Dreele. – Los Alamos, 1994. – 84-748 p.
170. Toby B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS / B.H. Toby // *Journal of Applied Crystallography*. – 2001. – V. 34. – № 2. – P. 210-213.
171. Wolff P.M. de. A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing / P.M. de Wolff // *Journal of Applied Crystallography*. – 1968. – V. 1. – № 2. – P. 108-113.
172. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids / E.D. Palik; ed. E.D. Palik. – Academic Press, 1998. – 999 p.
173. Poole C.P. Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques / C.P. Poole. – New York: Dover Publications, INC, 1983. – 780 p.

174. Клява Я.Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел / Я.Г. Клява; ed. Н. Дундина. – Рига: Зинатне, 1988. – 320 p.
175. Ландсберг Г.С. Оптика: Учебное пособие. 6-е изд. / Г.С. Ландсберг. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 p.
176. Gavrilov N. V. High-current pulse sources of broad beams of gas and metal ions for surface treatment / N. V. Gavrilov, E.M. Oks // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2000. – V. 439. – № 1. – P. 31-44.
177. Ziegler J.F. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) / J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – V. 268. – № 11-12. – P. 1818-1823.
178. Bordes N. Ion-beam induced disordering and onset of amorphization in spinel by defect accumulation / N. Bordes [et al.] // Journal of Materials Research. – 1995. – V. 10. – № 4. – P. 981-985.
179. Andreozzi G.B. Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl₂O₄ spinel: An X-ray single-crystal study / G.B. Andreozzi [et al.] // American Mineralogist. – 2000. – V. 85. – № 9. – P. 1164-1171.
180. Núñez-Valdez M. Reexploring the cation ordering and magnetic cation substitution effects on the elastic anisotropy of aluminum spinels / M. Núñez-Valdez [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2018. – V. 124. – № 17. – P. 175901.
181. Cho J. High temperature deformability of ductile flash-sintered ceramics via in-situ compression / J. Cho [et al.] // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 1-9.
182. Palosz B. Origin of macrostrains and microstrains in diamond-SiC nanocomposites based on the core-shell model / B. Palosz [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102. – № 7. – P. 074303.
183. Search H. Structural and electronic properties of epitaxial V₂O₃ / H. Search [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – V. 77. – № 41. – P. 413101.
184. Zhang J. The strength of moissanite / J. Zhang [et al.] // American Mineralogist. – 2002. – V. 87. – № 7. – P. 1005-1008.
185. Chen J. Yield strength enhancement of MgO by nanocrystals / J. Chen [et al.] // Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40. – № 21. – P. 5763-5766.
186. Enomoto A. High-pressure transitions in MgAl₂O₄ and a new high-pressure phase of Mg₂Al₂O₅ / A. Enomoto [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – № 2. – P. 389-395.
187. Kiryakov A.N. Microstructure of luminescent MgAl₂O₄ nanoceramics / A.N. Kiryakov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering / A.N. Kiryakov [et al.]. – Institute of Physics Publishing, 2018. – V. 443.

188. Kiryakov A.N. Morphological and electron-optical properties of aluminium-magnesium spinel nanoceramics doped with gadolinium ions / A.N. Kiryakov [et al.] // AIP Conference Proceedings / A.N. Kiryakov [et al.]. – American Institute of Physics Inc., 2018. – V. 2015.
189. Kortov V. Carbothermal reduction synthesis of alumina ceramics for luminescent dosimetry / V. Kortov [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V. 170. – P. 168-174.
190. Uenaka Y. Photoexcitation, trapping, and recombination processes of the F-type centers in lasing MgO microcrystals / Y. Uenaka, T. Uchino // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2011. – V. 83. – № 19. – P. 195108.
191. Popov A.I. Dynamics of F-center annihilation in thermochemically reduced MgO single crystals / A.I. Popov [et al.] // Solid State Communications. – 2001. – V. 118. – № 3. – P. 163-167.
192. Solov'ev S. V. Thermal- and photo-induced transformations of luminescence centers in α -Al₂O₃ anion-defective crystals / S. V. Solov'ev, I.I. Milman, A.I. Syurdo // Physics of the Solid State. – 2012. – V. 54. – № 4. – P. 726-734.
193. Summers G.P. Luminescence from oxygen vacancies in MgO crystals thermochemically reduced at high temperatures / G.P. Summers [et al.] // Physical Review B. – 1983. – V. 27. – № 2. – P. 1283-1291.
194. Kortov V. Manufacture of luminescent ceramics by vacuum sintering of nanopowder oxides / V. Kortov [et al.] // Vacuum. – 2017. – V. 143. – P. 433-437.
195. La S.Y. The F⁺ center in reactor-irradiated aluminum oxide / S.Y. La, R.H. Bartram, R.T. Cox // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1973. – V. 34. – № 6. – P. 1079-1086.
196. Свиридов Д.Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов; ed. Б.Н. Гречушников. – Москва: Наука, 1976. – 267 p.
197. Stomblер M.P. Electron-spin-resonance study of manganese-substituted spinel / M.P. Stomblер, H.A. Farch, C.P. Poole // Physical Review B. – 1972. – V. 6. – № 1. – P. 40-45.
198. Hannay N.B. The Dipole Moment of Hydrogen Fluoride and the Ionic Character of Bonds / N.B. Hannay, C.P. Smyth // Journal of the American Chemical Society. – 1946. – V. 68. – № 2. – P. 171-173.
199. Breivogel F.W. EPR spectra of Mn²⁺ in chloride, bromide, and iodide host compounds / F.W. Breivogel, V. Sarkissian // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – V. 48. – № 6. – P. 2442-2445.
200. Zatsеpin A.F. Paramagnetic Mn Antisite Defects in Nanoceramics of Aluminum–Magnesium Spinel / A.F. Zatsеpin [et al.] // Physics of the Solid State. – 2020. – V. 62. – № 1. – P. 137-143.
201. Dutov V.A. Low temperature ESR of MgAl₂O₄ nanoceramics / V.A. Dutov [et al.] // AIP Conference Proceedings / V.A. Dutov [et al.]. – American Institute of Physics Inc., 2019. – V. 2174.
202. Tyutyunik O.K. Radioluminescence mechanism of magnesium aluminate spinel transparent ceramics / O.K. Tyutyunik [et al.] // Functional Materials. – 2010. – V. 17. – P. 41-45.
203. Jiang S. Ab initio many-body study of the electronic and optical properties of MgAl₂O₄ spinel

- / S. Jiang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 111. – № 4. – P. 043516.
204. Zhou G. Φ 140 mm sapphire crystal growth by temperature gradient techniques and its color centers / G. Zhou [et al.] // Materials Letters. – 2006. – V. 60. – № 7. – P. 901-904.
205. Evans B.D. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in α -Al₂O₃: their relation to radiation-induced electrical degradation / B.D. Evans // Journal of Nuclear Materials. – 1995. – V. 219. – P. 202-223.
206. Wang Z. The unusual variations of photoluminescence and afterglow properties in monoclinic ZrO₂ by annealing / Z. Wang [et al.] // Journal of Luminescence. – 2012. – V. 132. – № 11. – P. 2817-2821.
207. Trees R.E. Configuration interaction in Mn II / R.E. Trees // Physical Review. – 1951. – V. 83. – № 4. – P. 756-760.
208. Грум-Гржимайло С.В. Окраска самоцветов / С.В. Грум-Гржимайло // Записки Всесоюзного минералогического общества, 1 серия. – 1958. – V. 6. – P. 175.
209. Веденеева Н.Е. Термическое выцветание розовых турмалинов / Н.Е. Веденеева, С.В. Грум-Гржимайло // Труды Ин-та кристаллографии АН СССР. – 1948. – V. 4. – P. 215.
210. Веденеева Н.Е. Об окраске минералов вызванной хромом / Н.Е. Веденеева, С.В. Грум-Гржимайло // ДАН СССР. – 1936. – V. 3. – P. 383.
211. Singh V. Combustion synthesized MgAl₂O₄:Cr phosphors-An EPR and optical study / V. Singh [et al.] // Journal of Luminescence. – 2009. – V. 129. – № 2. – P. 130-134.
212. Molla A.R. Microstructure, mechanical, thermal, EPR, and optical properties of MgAl₂O₄:Cr³⁺ spinel glass-ceramic nanocomposites / A.R. Molla [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 583. – P. 498-509.
213. Brik M.G. Luminescence of Cr³⁺ ions in ZnAl₂O₄ and MgAl₂O₄ spinels: Correlation between experimental spectroscopic studies and crystal field calculations / M.G. Brik [et al.] // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 177. – P. 145-151.
214. Gritsyna V. Radio-Luminescence of Defects and Impurity Ions in Magnesium Aluminates Spinel Crystals | Scientific.Net / V. Gritsyna, Y. Kazarinov, A. Moskvitin // Solid State Phenomena. – 2013. – V. 200. – P. 203-208.
215. Pille A. Morphology and luminescence of MgAl₂O₄ ceramics obtained via spark plasma sintering / A. Pille [et al.] // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – № 7. – P. 8305-8312.
216. Li Q. Study of cation vacancies with localized hole states in MgAl₂O₄ crystals / Q. Li [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2020. – V. 145. – P. 109542.
217. И. Б.В. Экситоны в низкоразмерных системах / Б.В. И. // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – V. 5. – P. 93-99.
218. Zheng K. Exciton Binding Energy and the Nature of Emissive States in Organometal Halide

- Perovskites / K. Zheng [et al.] // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2015. – V. 6. – № 15. – P. 2969-2975.
219. Гуртов В.А. Физика твердого тела для инженеров / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко. – Москва: Техносфера, 2007. – 518 p.
220. Rosenblatt G.H. Luminescence of F and F⁺ centers in magnesium oxide / G.H. Rosenblatt [et al.] // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39. – № 14. – P. 10309-10318.
221. Feldbach E. Optical characteristics of virgin and proton-irradiated ceramics of magnesium aluminate spinel / E. Feldbach [et al.] // *Optical Materials*. – 2019. – V. 96. – P. 109308.
222. Prieditis G. Luminescence characteristics of magnesium aluminate spinel crystals of different stoichiometry / G. Prieditis [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* / G. Prieditis [et al.]. – Institute of Physics Publishing, 2019. – V. 503. – P. 012021.
223. Киряков А.Н. Рентгенолюминесценция микро- и нанокерамики MgAl₂O₄ / А.Н. Киряков [et al.]. – 2018. – 205 p.
224. Zatsepin A.F. Modification of MgAl₂O₄ Electron-Optic Properties by Pulsed Ion Beam / A.F. Zatsepin [et al.] // *Physics of Atomic Nuclei*. – 2019. – V. 82. – № 11. – P. 1558-1564.
225. Carles R. Plasmon-resonant Raman spectroscopy in metallic nanoparticles: Surface-enhanced scattering by electronic excitations / R. Carles [et al.] // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2015. – V. 92. – № 17. – P. 174302.
226. Ponosov Y.S. Measurements of Raman scattering by electrons in metals: The effects of electron-phonon coupling / Y.S. Ponosov, S. V. Streltsov // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2012. – V. 86. – № 4. – P. 045138.
227. Singhal A. Copper(I) Oxide Nanocrystals-One Step Synthesis, Characterization, Formation Mechanism, and Photocatalytic Properties / A. Singhal, M.R. Pai, R. Rao // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 2013. – № 14. – P. 2640-2651.
228. Dawson P. The dielectric and lattice vibrational spectrum of cuprous oxide / P. Dawson, M.M. Hargreave, G.R. Wilkinson // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1973. – V. 34. – № 12. – P. 2201-2208.
229. Thermo Scientific X. P. S. Knowledge Base (Web-version), © 2013-2016 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://xpssimplified.com/knowledgebase.html>.
230. Elmhamdi A. Characterization and catalytic properties of CuO/CeO₂/MgAl₂O₄ for preferential oxidation of CO in H₂-rich streams / A. Elmhamdi [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – V. 188. – P. 292-304.
231. Mott N.F. Electronic Processes in Ionic Crystals / N.F. Mott, R.W. Gurney. – New York: Oxford University Press, 1940. – 209 p.
232. Ham F.S. Theory of diffusion-limited precipitation / F.S. Ham // *Journal of Physics and*

Chemistry of Solids. – 1958. – V. 6. – № 4. – P. 335-351.

233. Nikolis G. Self-organization in Nonequilibrium Processes. From Dissipative Structures to Ordering through Fluctuations / G. Nikolis, I. Prigozhin. – New York: Wiley, 1977. – 512 p.

234. Oksengendler B.L. Nanofractals, Their Properties and Applications / B.L. Oksengendler [et al.] // Horizons in World Physics / B.L. Oksengendler [et al.]. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2019. – P. 1-35.

235. Ghosh S.K. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications / S.K. Ghosh, T. Pal // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – № 11. – P. 4797-4862.

236. Shao B. Upconversion emission enhancement by porous silver films with ultra-broad plasmon absorption / B. Shao [et al.] // Optical Materials Express. – 2017. – V. 7. – № 4. – P. 1188.

237. Susman M.D. Real-time plasmon spectroscopy study of the solid-state oxidation and Kirkendall void formation in copper nanoparticles / M.D. Susman [et al.] // Nanoscale. – 2017. – V. 9. – № 34. – P. 12573-12589.

238. Zatsepin A.F. Ion-beam synthesis of copper nanoparticles in transparent ceramics of aluminum-magnesium spinel / A.F. Zatsepin [et al.] // Vacuum. – 2020. – V. 175. – P. 109243.

239. Zatsepin A.F. Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel implanted with copper ions / A.F. Zatsepin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 834.

Автор считает своей приятной обязанностью выразить благодарность научному руководителю Зацепину Анатолию Федоровичу, за предложенную тему исследования, а также поддержку и внимание в ходе выполнения работы.

Автор признателен Щаповой Юлии Владимировне и Гольевой Елене Владимировне за любезно предоставленные образцы природного монокристалла и микрокерамики алюмомагниевого шпинели. Особую благодарность выражаю Дьячковой Татьяне Витальевне, Тютюннику Александру Петровичу, а также Зайнуллину Юрию Григорьевичу за синтез нанокерамических образцов.

Автор от всего сердца хотел бы поблагодарить Оксенгендлера Бориса Леонидовича, за развитие идеи роста плазмонных наночастиц меди и полезные дискуссии.