

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА AB_2O_4 (A^{2+} : Mg, Zn; B^{3+} : Al, Ga) ШПИНЕЛЕЙ

Гаев С.С.¹, Киряков А.Н.¹, Зацепин А.Ф.¹

¹) Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина

E-mail: stas.gaev.98@bk.ru

OPTICAL PROPERTIES OF AB_2O_4 (A^{2+} : Mg, Zn; B^{3+} : Al, Ga) SPINELS

Gaev S.S.¹, Kiryakov A.N.¹, Zatsepin A.F.¹

¹) Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The diffuse reflection and luminescence spectra of AB_2O_4 materials (A^{2+} : Mg, Zn; B^{3+} : Al, Ga) obtained by the sol–gel method was studied. The dependence of the luminescent characteristics of trace impurities (Cr^{3+} , Mn^{2+}) on the type of matrix and the presence of cationic mixing was established.

Шпинели обладают привлекательными оптическими, электронными и магнитными свойствами ввиду чего широко применяются, в качестве катализаторов, функциональных керамик, магнитных материалов, матриц для их легирования различными $3d$ и $4f$ элементами и т.д. Химическая формула AB_2O_4 , где А и В – двухвалентный и трехвалентный катионы соответственно.

Наличие неэквивалентных катионных позиций в шпинели, а также близких по значению ионных радиусов разных сортов катионов стимулирует эффект катионного перемешивания, суть которого заключается в изовалентном замещении катионов A^{2+} на B^{3+} и наоборот. Комбинация различных факторов ведет к тому, что распределение катионов по позициям может быть «нормальное», где катионы А и В занимают преимущественно тетраэдрические и октаэдрические позиции соответственно, а также «обратное», когда ионы А расположены в октаэдрических узлах, а половина ионов В выталкивается в тетраэдрические узлы. Существует также промежуточное состояния, при котором осуществляется лишь частичное катионное перемешивание [1].

Эффект катионного перемешивания ведет к модификации оптических свойств таких как величина запрещенной зоны E_g , формирование собственных оптически-активных центров, а также энергетической структуры примесных центров. Несмотря на это в литературе отсутствует сравнительный анализ оптический свойств различных шпинелей, полученных одним методом.

В связи с этим целью работы является сравнительный анализ оптических свойств нанопорошков шпинелей – AB_2O_4 (A^{2+} : Mg, Zn; B^{3+} : Al, Ga).

На рисунке 1 представлены спектры диффузного отражения $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ и $ZnGa_2O_4$ шпинелей. Край фундаментального поглощения шпинелей, с Al^{3+} катионом располагается в ВУФ области, ввиду чего его регистрация в исследуемом диапазоне энергий не представляется возможной. Для

MgGa_2O_4 и ZnGa_2O_4 при энергии больше 4 эВ поглощение связано с межзонными переходами. Падение поглощения в диапазоне от 3-4 эВ обусловлено присутствием полосы зарядового переноса энергии на собственные и примесные центры свечения.

Из полученных выше спектров были определены энергетические щели для прямых переходов MgGa_2O_4 и ZnGa_2O_4 шпинелей 4,84 эВ и 4,44 эВ соответственно, что согласуется с литературными данными [2].

В спектрах оптического поглощения исследуемых шпинелей кроме примесного Cr^{3+} регистрируются полосы, характерные для примесного Mn^{2+} в окта- и тетра- позициях. Присутствие данных примесей обусловлено чистотой прекурсоров, используемых для синтеза нанопорошков (нитраты марки ХЧ). Характерные смещения полос ${}^4T_{1g}$ и ${}^4T_{2g}$ в спектрах возбуждения Cr^{3+} различных шпинелей свидетельствует об искажении симметрии решетки в результате изменения длины Cr-O связи.

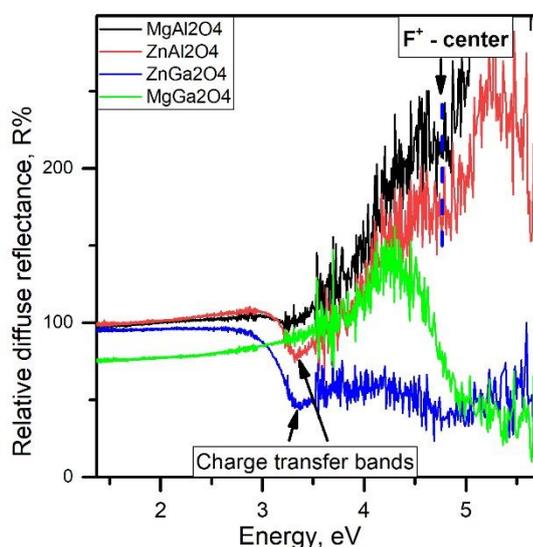


Рис. 1. Спектры диффузного отражения MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , MgGa_2O_4 и ZnGa_2O_4 шпинелей

1. Будников П. П., Кербе Ф. Г. Природа, №2, с. 72 (1965).
2. Safeera T. A. et al. Materials Science and Engineering: C. 94, 1037-1043 (2019).