

## ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С НЕУПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КАТИОНОВ ПО ПОЗИЦИЯМ

Сушанек Л.Я.<sup>1</sup>, Щапова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Киряков А.Н.<sup>2</sup>, Зацепин А.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>) Институт Геологии и Геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>) Уральский Федеральный Университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
E-mail: lev.sushanek@gmail.com

## LATTICE DYNAMICS AND OPTICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM-ALUMINUM SPINEL WITH A DISORDERED CATION DISTRIBUTION OVER POSITIONS

Sushanek L.Y.<sup>1</sup>, Shchapova Y.V.<sup>1,2</sup>, Kiryakov A.N.<sup>2</sup>, Zatsepin A.F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>) Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>) Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The influence of cation disordering on Raman, photoluminescence and optical absorption spectra were analyzed at various temperatures.

Шпинель  $MgAl_2O_4$  представляет интерес для исследования в связи со своими радиационными, химическими, термическими свойствами и разработкой на ее основе функциональных материалов. Нарушение структуры, т.е. нарушение упорядоченного распределения катионов по позициям, шпинели позволяет управлять его свойствами. Ангармонизм колебаний – одна из важных характеристик динамики решетки и проявляется в спектрах комбинационного рассеяния света в конечной ширине колебательных мод и изменении их энергии, интенсивности, ширины в зависимости от температуры.

Цель настоящей работы – определение влияния катионного разупорядочения на ангармонизм колебаний решетки и оптические свойства шпинели  $^{IV}(Mg_{1-\delta}Al_{\delta})^{VI}(Al_{2-\delta}Mg_{\delta})O_4$ , где  $\delta$  – параметр разупорядочения, методом спектроскопии КР в диапазоне температур  $T=77-873$  К. Измерения выполнены на спектрометре Horiba LabRam HR 800 Evolution с термоприставкой Linkam THMS 600. Исследуемые образцы – монокристаллы природной низкопримесной шпинели (Кухилал, Юго-Западный Памир) и синтетической керамики  $MgAl_2O_4$ , полученной методом горячего прессования; для частичного разупорядочения природных образцов использован лабораторный отжиг на воздухе ( $700-760$  °С, 3 часа) с закалкой в воде.

Для спектров шпинели с упорядоченным распределением катионов,  $\delta=0$ , характерны моды  $311 (F_{2g})$ ,  $408 (E_g)$ ,  $670 (F_{2g})$ ,  $727 (A_{1g})$ ,  $770 \text{ см}^{-1} (A_{1g})$ . В спектрах шпинели с  $0 < \delta < 1$  дополнительно регистрируются моды  $720 (A_{1g})$  и

низкоинтенсивная мода  $220 \text{ см}^{-1}$  [1]. Температурные зависимости положения и ширины колебательных мод демонстрируют различия в зависимости от степени катионного разупорядочения. Положение моды  $E_g$  деформационных колебаний тетраэдрических группировок  $\text{MgO}_4$  при  $408 \text{ см}^{-1}$  наиболее чувствительно к катионному перемешиванию: значения изобарического параметра при  $T=293\text{K}$  для упорядоченной природной и неупорядоченной синтетической шпинели близки ( $-0.0111$  и  $-0.0108 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ , соответственно); значение указанного параметра для дополнительной  $E_g$  моды  $380 \text{ см}^{-1}$  почти в два раза выше ( $-0.0199 \text{ см}^{-1}/\text{K}$ ). Анализ ангармонизма колебаний по известному соотношению показал, что для моды  $408 \text{ см}^{-1}$  вклад фонон-фононного взаимодействия практически не зависит от разупорядочения и близок к нулю. Установлена роль размерного фактора и взаимодействия фононов в наблюдаемом ангармонизме колебаний мод различной симметрии при перемешивании катионов. Проанализировано влияние разупорядочения катионной подрешетки на спектры фотолюминесценции и оптического поглощения шпинели при различных температурах.

*Работа выполнена в рамках Госзадания ИГГ УрО РАН (№ 123011800012-9) с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, дооснащение и развитие которого поддержано грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075 -15-2021-680.*

1. Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения: монография / Ю.В. Щапова и др./ под ред. Вотякова С.Ю. – из-во СО РАН, 2020. – 424 с.