

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПРОЗРАЧНЫХ НАНОКЕРАМИКАХ $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$

Дутов В.А.¹, Киряков А.Н.¹, Дьячкова Т.В.², Тютюнник А.П.², Зацепин А.Ф.¹

¹) Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина

²) Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии
Наук

E-mail: silver.beats@inbox.ru

OPTICAL PROPERTIES OF INTRINSIC AND IMPURITY DEFECTS IN TRANSPARENT NANOCERAMICS $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$

Dutov V.A.¹, Kiryakov A.N.¹, Dyachkova T.V.², Tyutyunnik A.P.², Zatsepin A.F.¹

¹) Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

²) 2 Institute of Solid State Chemistry of Ural Branch of Academy Science, 91
Pervomayskaya str., Yekaterinburg, Russia

Optical nanoceramics of $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ ($x=0.005, 0.00005$) were obtained by thermobaric synthesis. An analysis of the structural and optical properties of nanoceramics showed that impurity Cr^{3+} ions are localized in distorted octahedra near structural defects.

Алюмомагниева шпинель является перспективной матрицей для легирования различными типами люминесцентных ионов. Преимущество шпинели перед простыми оксидами типа MgO или Al_2O_3 заключается в формировании сложной катионной подрешетки, состоящей из $2+$ и $3+$ катионов, локализованных в тетра- и октаэдрических кислородных структурах. В результате в шпинелях могут формироваться примесные поливалентные дефекты одного и того же иона в разных структурных позициях [1].

В оксидных диэлектриках примесные ионы переходных металлов имеют широкий спектр валентных состояний, зависящий от симметрии решетки, катионной подрешетки и условий синтеза. Локализация примесного иона одного валентного состояния в разных структурных окта- и тетраэдрических позициях приводит к модификации его энергетической структуры в результате разного характера расщепления энергетических уровней в кристаллическом поле. Например, ион Mn^{2+} демонстрирует уменьшение энергии излучательного перехода при изменении координации с 4 на 6 [2]. Так, анализ энергетических уровней примесных $3d$ ионов позволяет выявить нехарактерные (дефектные) состояния и получить информацию о взаимодействии таких дефектных ионов с матрицей.

Цель настоящей работы заключается в изучении структурно-оптических свойств нанокерамик $MgAl_2O_4$ легированных ионами хрома.

Синтез нанопорошка выполнен методом соосаждения из растворов. Концентрация примесного Cr^{3+} составляет 0.05 и 0.0005 мол.%. Нанокерамики получены методом термобарического синтеза при давлениях 2-9 ГПа, температуре

600 °С и времени выдержки 30 мин. Спектры оптического поглощения были сняты с помощью спектрометра Lambda 35.

По результатам РФА керамики характеризуются 100% $MgAl_2O_4$ фазы. Уточнение дифрактограмм по методу Ритвельда показало, что керамики сформированы из нанозерен, ОКР которых не превышает 30 нм. В керамиках присутствуют остаточные напряжения, величина которых коррелирует с ростом давления синтеза.

В керамиках с малой примесью изменение параметра решетки носит нелинейный характер с экстремумом при 6 ГПа. В случае с повышенной концентрацией хрома наблюдается увеличенное значение постоянной решетки, которая с ростом давления увеличивается из-за вхождения ионов хрома в дефектные позиции.

На рисунке 1 представлены спектры оптического поглощения чистых и легированных разным количеством примеси нанокерамик. Присутствуют собственные оптически активные F⁺центры, и ADs дефекты, характеризующиеся захваченным электроном или дыркой с максимумами поглощения при 4.75 и 3.45 эВ соответственно. Также, наблюдается поглощение ионов Cr^{3+} , обусловленное переходами ${}^4A_2g - {}^4T_2g$ и ${}^4A_2g - {}^4T_1g$.

Также были сняты спектры фотолюминесценции, свидетельствующие о присутствии ионов Cr^{3+} в нормальных и в дефектных позициях. Выполнен анализ кинетических зависимостей ионов Cr^{3+} . Обнаружено аномальное поведение ионов Cr^{3+} во время синтеза нанокерамик при 4ГПа.

RFBR (grants № 20-42-660012)", "Project (FEUZ-2020-0059)", "Grant No. AAAA-A19-119031890025-9"

1. Kiryakov A. N., Zatsepin A. F., Osipov V. V. Optical properties of polyvalent iron ions and anti-site defects in transparent $MgAl_2O_4$ ceramics //Journal of Luminescence. – 2021. – Т. 239. – С. 118390.
2. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – Наука, 1976.