

РАМАНОВСКАЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАТИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Щапова Ю.В.^{1,2}, Панкрушина Е.А.¹, Кисин А.Ю.^{1,3}, Кирыков А.Н.², Зацепин А.Ф.², Вотяков С.Л.¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, shchapova@igg.uran.ru,

²Уральской федеральный университет, г. Екатеринбург

³Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург

Магний-алюминиевая шпинель ($MgAl_2O_4$) – один из основных минералов широкого класса природных твердых растворов со структурой шпинели, ювелирный минерал, перспективный материал для создания функциональных керамик. Особенностью структуры шпинели ${}^{IV}(A_{1-\delta}B_{\delta}){}^{VI}(A_{\delta}B_{2-\delta})O_4$ является возможность стабилизации неупорядоченного распределения катионов A^{2+} и B^{3+} по октаэдрам и тетраэдрам – так называемого обращения структуры (δ - степень обращения, зависящая от химического состава, температуры, р-Т-условий синтеза образцов, а также предшествующих термо- и радиационных обработок). Экспериментальное определение параметра δ важно как для изучения генезиса природной шпинели, так и для направленного синтеза керамик на основе $MgAl_2O_4$ с заданными свойствами. Применение для этой цели локальных неразрушающих структурно-чувствительных методов спектроскопии рамановского рассеяния (РР) и фотолюминесценции (ФЛ), в отличие от монокристаллической рентгеновской и нейтронной дифракции [Andreozzi et al., 2000; Peterson et al., 1991], в настоящее время недостаточно разработано.

Цель работы - развитие методики локальной (с латеральным разрешением 1-2 мкм) оценки катионного разупорядочения в шпинели $MgAl_2O_4$ на основе совместного анализа данных РР и ФЛ; анализ закономерностей изменения спектроскопических свойств и степени обращения шпинели в зависимости от содержания Cr^{3+} , условий синтеза, лабораторной термо- и радиационной обработки.

Образцы и методики. Исследованы образцы благородной шпинели из месторождений Кухи-лал и Горон (Юго-Западный Памир), мраморов Мурзинско-Адуйского (Средний Урал) и Кочкарского (Южный Урал) антиклинориев, зальбанда кварцевой жилы Светлинского месторождения горного хрусталя, а также пробы синтетической прозрачной керамики $MgAl_2O_4$, полученной методом высокотемпературного прессования. Исследование РР и ФЛ выполнены на спектрометре LabRam HR800 Evolution при температуре 300 и 77 К, соответственно. С учетом наложения линий РР и ФЛ от типичных примесных ионов Mn^{2+}

и Cr^{3+} использовано возбуждение лазерным излучением $\lambda=488$ нм, что позволило выделить спектр РР вычитанием экспоненциального края полосы свечения Mn^{2+} (максимум 513 нм) из суперпозиционного спектра. Химический состав проб определен методом энергодисперсионного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV Jeol с ЭДС-приставкой INCA Energy 450 X-Max.

Результаты. В спектре РР в наиболее упорядоченной и беспримесной шпинели Кухи-лал с содержанием Cr_2O_3 ниже п.о. наблюдаются четыре из пяти колебательных мод A_{1g} , E_g , $3F_{2g}$, характерных для структуры $MgAl_2O_4$ (пространственная группа $Fd3m$) с $\delta=0$; все линии симметричной формы с шириной FWHM 5-6 cm^{-1} (для моды E_g) (рис. а).

В спектре ФЛ примесного иона Cr^{3+} (${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$) доминируют бесфононные R-линии с максимумами 684.7 и 684.5 нм и их фононное крыло. Наблюдается также набор бесфононных N-линий малой интенсивности (рис. б), обусловленных свечением Cr^{3+} в искаженных октаэдрических позициях [Mikenda, Preisinger, 1981], что указывает на низкую, но ненулевую степень обращения минерала. Анализ влияния лабораторного отжига при температурах 700-760 °С, соответствующих начальной стадии обращения структуры, выявил следующие структурно-чувствительные параметры колебательных мод и ФЛ: значение ширины на половине высоты (FWHM) моды E_g 408 cm^{-1} в спектрах РР; соотношение $I(380)/I(408)$ интегральных интенсивностей моды E_g 408 cm^{-1} и ее низкоэнергетического плеча в области 380 cm^{-1} ; положение центра колебательной моды $F_{2g}(1)$ в области 313 cm^{-1} (рис.в); значение относительной интенсивности N-линий в спектрах ФЛ, в частности, отношение n_2/N_1 .

Проанализированы закономерности изменения РР и ФЛ в зависимости от содержания Cr, температуры отжига и дозы облучения образцов электронами и ионами. При содержании Cr_2O_3 менее 2 мас.% тренды изменения параметров FWHM(408), $I(380)/I(408)$, $\nu(313)$ и n_2/N_1 при варьировании содержания Cr и $T_{отж}$ близки между собой и, предположительно, связаны с вариациями степени катионного разупорядочения. Отметим, что в области концентраций $Cr_2O_3=0.4\pm 2$ мас.%

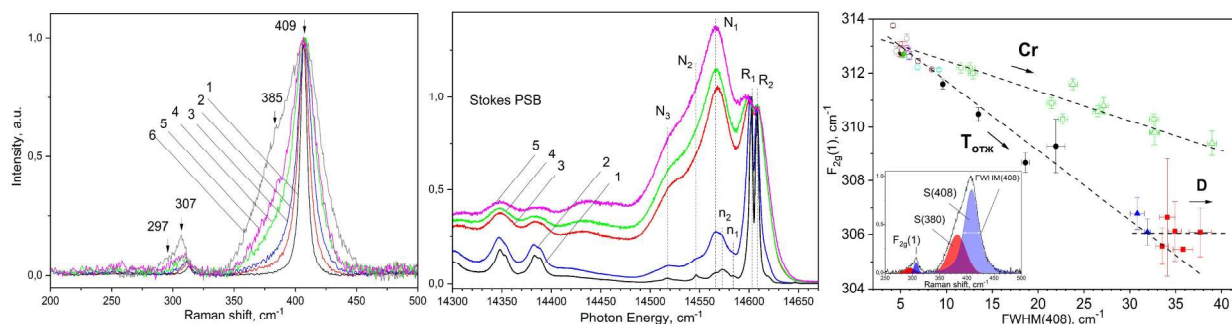


Рис. Спектры РР (а, $T_{\text{изм}}=300$ К) и ФЛ (б, 77 К) шпинели Кухи-лал в исходном состоянии (1) и после отжига 700, 720, 740, 760 °С (2-5) и синтетической керамики (6); тренды изменения параметров спектров РР - ширины моды E_g и положения $F_{2g}(1)$ с ростом содержания хрома (Cr), температуры отжига (Т) и дозы облучения образца (D) электронами и ионами (в)

относительная интенсивность ФЛ иона Cr^{3+} в полосе N_4 , связанная с образованием парных центров Cr-Cr [Mikenda, Preisinger, 1981], коррелирует с содержанием хрома. Для шпинели Кочкарского антиклинория с аномально высоким (2-15 мас.%) содержанием Cr_2O_3 спектры близки к спектрам синтетических твердых растворов $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ [Malezieux et al., 1983]; изменение положения центра линии $\nu(313)$ и ширины FWHM(408) в этом случае обусловлено влиянием Cr на решеточные T(Mg) моды и колебания атомов O в тетраэдрах MgO_4 ; вклад катионного разупорядочения, по-видимому, второстепенен. Показано, что для синтетической керамики MgAl_2O_4 характерна высокая степень обращения структуры; ионное облучение приводит к дополнительному уширению моды E_g 408 cm^{-1} и является проявлением разупорядочения кислородной подрешетки в поверхностных модифицированных слоях.

Авторы благодарны Н.С. Чебыкину за выполнение энергодисперсионного микроанализа состава проб. Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке грантов РФФИ №16-17-10283 и РФФИ №18-05-01153.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andreozzi G.B., Princivale F., Skogby H., Della Giusta A. Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl_2O_4 spinel: an X-ray single crystal study // American Mineralogist, 2000. V. 85. P. 1164–1117.
2. Malezieux J.M., Barbillat J., Cervelle B., Coutures J.P., Couzi M., Piriou B. Etude de spinelles de synthèse de la série $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ et de chromites naturelles par microsonde Raman-Laser // TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt., 1983. V. 32. P. 171-185.
3. Mikenda W., Preisinger A. N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+} -doped spinels: (I) Identification of N-lines // Journal of Luminescence, 1981. V.26. P.53–66.
4. Peterson R.C., Lager G.A., Hitterman R.L. A time-of-flight powder diffraction study of MgAl_2O_4 at temperatures up to 1273 K // American Mineralogist, 1991. V.76. P.1455–1458.