

04,08

## Парамагнитные антисайт Mn-дефекты в нанокерамике алюмомагниевого шпинели

© А.Ф. Зацепин<sup>1</sup>, А.Н. Киряков<sup>1,¶</sup>, Д.Р. Байтимиров<sup>1</sup>, Т.В. Дьячкова<sup>2</sup>, А.П. Тютюнник<sup>2</sup>, Ю.Г. Зайнулин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: arseny.kiriakov@urfu.ru

Поступила в Редакцию 16 августа 2019 г.

В окончательной редакции 16 августа 2019 г.

Принята к публикации 3 сентября 2019 г.

Исследовано влияние структурных и размерных факторов на формирование собственных и примесных парамагнитных центров в нанокерамиках алюмомагниевого шпинели. Исследуемые образцы (с размером зерен  $\sim 30$  нм) были получены методом термобарического синтеза. В качестве эталонов были использованы микрокристаллическая керамика и монокристалл  $MgAl_2O_4$ . В монокристалле и микрокерамике присутствуют характерные парамагнитные центры  $Mn^{2+}$  (константа сверхтонкой структуры (СТС)  $A = 82$  Г). В исследуемых образцах нанокерамики в исходном состоянии регистрируются как примесные  $Mn^{2+}$  так и собственные  $F^+$ -центры. В отличие от нанокерамики в эталонных образцах центры типа  $F^+$  возникают только после облучения 130 keV ускоренными электронами. Параметры  $Mn^{2+}$  центров в нанокерамике существенно отличаются от таковых в микрокерамике и монокристалле. Для  $Mn^{2+}$ -центра в нанокерамике ЭПР сигнал характеризуется двумя аномальными константами СТС ( $A_1 = 91.21$  Г,  $A_2 = 87.83$  Г), обусловленными двумя разновидностями октаэдрически координированных ионов марганца (антисайт дефектов  $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}$ ). Особенности спектральных параметров марганцевых центров коррелируют с уменьшением параметра решетки  $MgAl_2O_4$  в наноструктурном состоянии. Наблюдаемые эффекты интерпретируются на основе предположенной схемы зарядовой компенсации  $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}$  алюминиевым антисайт дефектом и  $F^+$ -центром.

**Ключевые слова:** Электронный парамагнитный резонанс,  $MgAl_2O_4$ , нанокерамика, микрокерамика, сверхтонкая структура, антисайт дефекты.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48744.568

### 1. Введение

Интенсивное развитие фотоники и электроники диктует необходимость разработки новых функциональных материалов с особыми свойствами, такими как высокая радиационная стойкость, прозрачность в широком спектральном диапазоне, термостабильность. Керамика алюмомагниевого шпинели является одним из наиболее радиационно-стойких материалов, о чем свидетельствуют многие работы по облучению шпинели электронами, нейтронами, ионами различных энергий [1–7]. Шпинель также является привлекательным материалом для ее легирования переходными  $3d$ -элементами, а также редкими землями, с целью получения желаемых оптических свойств (поглощение, люминесценция) [8–11].

В результате высокоэнергетического воздействия на кристаллическую структуру шпинели (ионная имплантация, ускоренные электроны, быстрые нейтроны, термобарические воздействия) образуются как собственные так и примесные дефекты, с локальным возмущением кристаллического поля. Четкое представление влияния примесных и собственных дефектов на матрицу алюмомагниевого шпинели играет важную роль в понимании механизмов дефектообразования и их микроскопических параметров.

Известно, что нейтронная или онная бомбардировка алюмомагниевого шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) стимулирует образование дефектов анионной подрешетки —  $V_O$  [1–3]. Такие анионные дефекты могут вводиться также в результате термохимического окрашивания [12]. Анионные вакансии выступают в качестве эффективных ловушек электронов. В результате захвата одного, или двух электронов анионной вакансией происходит частичная или полная зарядовая компенсация, с образованием  $F^+$ - и  $F$ -центров соответственно. Захват одного неспаренного электрона характеризуется в спектрах электронного парамагнитного резонанса полосой поглощения с  $g$ -фактором  $\sim 2.003$  [1]. Особенности изменения ЭПР-сигнала с участием  $F^+$ -центра в монокристалле подробно описана в работе [13]. Однако поведение  $F^+$ -центров в синтезированных керамиках изучено слабо и требует подробного рассмотрения.

Катионная подрешетка шпинели состоит из двух сортов катионов, вследствие чего образуется 2 типа катионных подрешеток — алюминиевая и магниевая. Алюминиевые катионы находятся в октаэдрическом окружении кислорода, тогда как магниевые в тетраэдрическом. Между этими двумя типами подрешеток под высокоэнергетическим воздействием (нейтронное, электронное, ионное облучение, термобарические воз-

действия) возможно образование дефектов катионного перемешивания (антисайт дефекты, ADs). Такие дефекты представляют собой ион алюминия в положении магния  $[Al^{3+}]_{Mg^{2+}}$  и наоборот. Зарядовая компенсация в данном случае осуществляется путем образования пары таких дефектов  $[Al^{3+}]_{Mg^{2+}}$  и  $Mg^{2+}_{Al^{3+}}$  таким образом, что в целом сохраняется нейтральность в кристаллической решетке [14]. В керамиках, синтезированных в результате термобарической обработки, дефекты катионного перемешивания присутствуют в большем количестве, в следствии закалки неравновесного состояния системы под высоким давлением в результате быстрого снятия давления и температуры [15,16]. Исследования парамагнитных особенностей монокристаллической АМШ с ADs показали, что такие центры не обладают резонансным поглощением электромагнитной энергии в магнитном поле, но могут в значительной степени исказить сигнал присутствующих рядом парамагнитных центров (например,  $F^+$ -центров) [13]. Вопрос о роли собственных дефектов анионной и катионных подрешеток или же примесных центров в ЭПР-спектре нанокерамик остается открытым.

Примесные дефекты в шпинели чаще всего представлены ионами  $3d$ -элементов, с характерными спектральными особенностями, вызванными неэкранированной  $3d$ -оболочкой. Под воздействием различного рода облучений или сильных восстановителей, или больших механических нагрузок в матрице происходит искажение локального окружения  $3d$ -иона. В результате, спектральные характеристики  $3d$ -ионов изменяются, что позволяет использовать их в качестве индикаторов кристаллического поля. Например, внедрение в матрицу АМШ примесных ионов  $Mn^{2+}$  дает набор характерных линий сверхтонкого расщепления (СТС) в спектрах ЭПР за счет взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядра. Поскольку спин ядра  $Mn^{2+} I = 5/2$ , то под действием магнитного поля  $H$  магнитный момент ядра примет  $2I + 1 = 6$  значений. Таким образом, на электронный магнитный момент будут действовать шесть различных значений  $H$ . В таком поле магнитный момент электрона  $\mu_s$  будет обладать шестью возможными значениями энергии. В результате каждый зеемановский электронный подуровень расщепится на шесть подуровней сверхтонкой структуры.  $(2S + 1)$ . 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 перехода для  $\Delta M_s = \pm 1$ ;  $\Delta m_I = 0$ :  $|5/2m\rangle \leftrightarrow |3/2m\rangle$ ,  $|3/2m\rangle \leftrightarrow |1/2m\rangle$ ,  $|-1/2m\rangle \leftrightarrow |-3/2m\rangle$ ,  $|-3/2m\rangle \leftrightarrow |-5/2m\rangle$  и  $|1/2m\rangle \leftrightarrow |-1/2m\rangle$ . Однако ввиду сильной угловой зависимости первых четырех переходов как в порошковых образцах, так и в керамиках возможно зарегистрировать лишь  $|1/2m\rangle \leftrightarrow |-1/2m\rangle$  электронный переход [17].

Известно, что константа СТС линий марганца крайне чувствительна к параметрам решетки [18]. Одним из возможных факторов, оказывающих значительное влияние

на параметры решетки АМШ, является метод ее получения и размер кристаллитов. Ввиду чего исследование спектров ЭПР в диапазоне СТС  $Mn^{2+}$  в матрице шпинели, полученной в результате различных методов синтеза, позволит глубже понять фундаментальные особенности взаимодействия примесного иона марганца с матрицей.

Цель настоящей работы заключалась в изучении парамагнитных центров собственных и примесных дефектов, микро- и наномодификации керамик АМШ. Были решены следующие задачи: получение ЭПР спектров нанокерамики и эталонов до и после облучения 130 keV ускоренными электронами; исследование характеристик насыщения различных сигналов ЭПР; анализ полученных результатов.

## 2. Материалы и методы исследования

Образцы нанокерамики получены методом термобарической закалки нанопорошка АМШ в Институте химии твердого тела УрО РАН. Содержание примесей переходных элементов в исследуемых микро- и нанокерамиках находится в пределах норм, регламентируемых соответствующими документами на нитрат магния и алюминия (ГОСТ 11088-75, ГОСТ 3757-75). Информацию по режимам синтеза и аттестации образцов можно найти в [19]. Микрокерамики со следовыми примесями  $Mn^{2+}$  предоставлены Санкт-Петербургским университетом им. Петра Великого. Природный монокристалл  $MgAl_2O_4$  с примесью  $Mn^{2+}$  предоставлен институтом геологии и геохимии УрО РАН.

Аттестация микро- и нанокерамики выполнена с использованием рентгеновской порошковой дифракции на просвет. Измерения проводились при комнатной температуре на дифрактометре STADI-P оснащенном линейным мини ПЗС-детектором. Рабочее излучение  $CuK\alpha^1$ , измерение в диапазоне от 5 до 120° с шагом 0.05°. В качестве стандарта измерения был использован поликристаллический кремний ( $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$ ). Поиск и идентификация примесных фаз выполнена с помощью библиотеки стандартов ICDD, USA, Release 2016. Постоянная решетки и значение микронапряжений шпинели уточнены методом Ритвельда на основании данных РФА и программного обеспечения GSAS [20,21]. Результаты рентгенофазового анализа микро- и нанокерамики сведены в табл. 1. Значения постоянной решетки для образца природного монокристалла составляет 8.089 Å согласно литературным данным [22].

Спектры ЭПР получены на спектрометре ELEXSYS 580 (Bruker) с резонансной частотой 9.87 GHz (X-band) при комнатной температуре. Сигнал кварцевой пробирки фирмы Bruker учтен. Проведена нормировка ЭПР-сигнала на массу образцов.

Облучение ускоренными электронами выполнено на импульсном линейном ускорителе РАДАН-ЭКСПЕРТ с энергией электронов 130 keV, плотностью тока 60 A/cm<sup>2</sup>. Время импульса 1 ns. Флюенс при этом составил  $\sim 2.4 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3}$ .

Таблица 1. Структурные характеристики исследуемых образцов

Объект	Постоянная решетки, $a$ Å	Область когерентного рассеяния (ОКР), nm	Микронапряжения
Нанокерамика	8.0844(1)	30(2)	0.00092
Микрокерамика	8.0856(1)	180(5)	0.00013

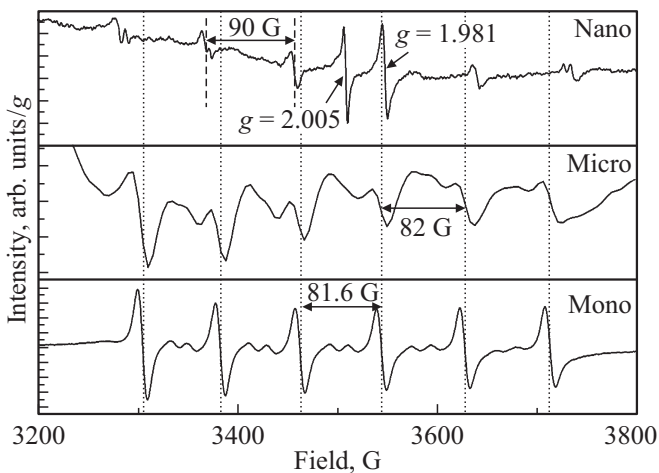


Рис. 1. Спектры ЭПР монокристаллического образца (Mono), микрокерамики (Micro) и нанокерамики (Nano) АМШ. Пунктирными линиями показаны полосы характерные для СТС иона  $Mn^{2+}$  в монокристалле.

### 3. Результаты

Сигнал ЭПР образцов нанокерамики, а также эталонов представлен на рис. 1. Во всех образцах в ЭПР спектре регистрируется сигнал сверхтонкой структуры (СТС) ионов  $Mn^{2+}$ . Амплитуда сигнала СТС наибольшая в природном монокристалле, что объясняется, во-первых, большей концентрацией примесного марганца, во-вторых, крайне низкой дефектностью образца.

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 [17]. В спектре ЭПР-эталонных в исследуемом диапазоне не регистрируются дополнительные полосы. Однако в нанокерамике наблюдаются дополнительные линии поглощения с  $g = 2.005$  и  $g = 1.981$ , положение которых характерно для  $F^+$ -центров и  $Ti^{3+}$ -примесей [2,23]. Из спектра ЭПР-нанокерамики также видно, что примесный  $Mn^{2+}$  имеет увеличенную на 10 G константу СТС.

Детальный анализ крайней полосы СТС представлен на рис. 2. Видно, что сигнал СТС представляет собой суперпозицию как минимум двух сигналов  $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}(1)$  и  $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}(2)$ . Среднее значение константы СТС (параметр  $A$ ) составило  $A_1 = 91.21$  G и  $A_2 = 87.83$  G соответственно. Ввиду того, что полосы СТС, расположенные ближе к центру, имеют меньшую разницу

перекрывающихся сигналов, то их сепарация возможна с большой ошибкой. Для расчета  $A_1$  и  $A_2$  использовались только первая и шестая компонента сверхтонкой структуры.

Влияние электронного облучения с энергией 130 keV на сигнал ЭПР представлен на рис. 3.

В образцах регистрируется появление дополнительного сигнала с  $g$ -факторами: 2.007, 2.007, 2.005 для

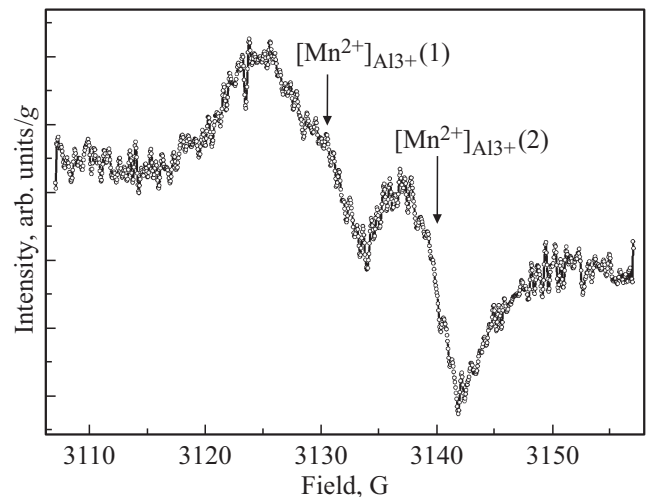


Рис. 2. Первая компонента СТС примесного  $Mn^{2+}$  в нанокерамике. Показано наличие двух сигналов, образующих полосу сверхтонкой структуры.

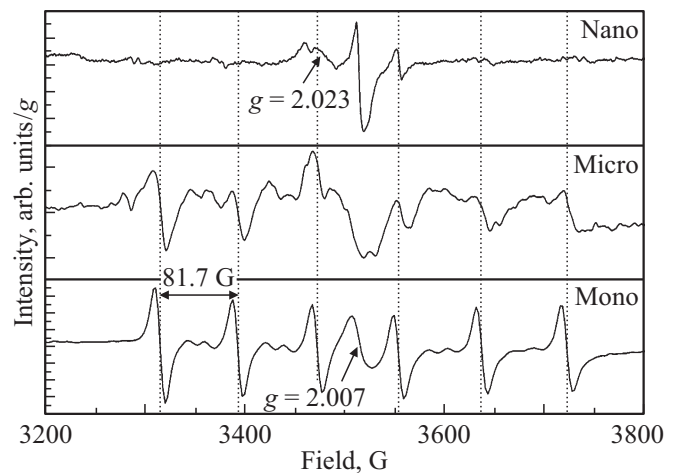
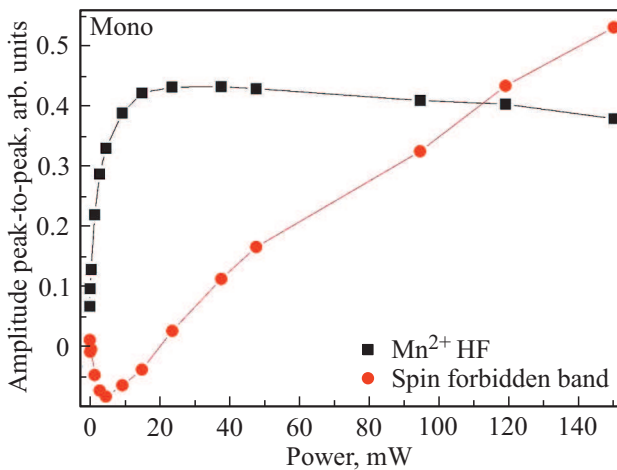


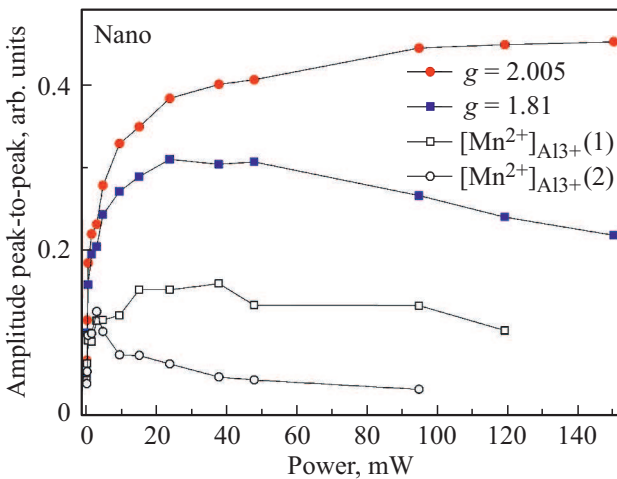
Рис. 3. Спектры ЭПР монокристаллического образца (Mono), микрокерамики (Micro) и нанокерамики (Nano) АМШ после облучения ускоренными электронами. Пунктирными линиями показаны характерные полосы СТС иона  $Mn^{2+}$ .

**Таблица 2.** Параметры СТС иона Mn<sup>2+</sup> в моно, микро и нанокерамике АМШ

Объект	g-фактор		Константа СТС, G		Амплитуда (arb.un/g)	
	Исходные образцы	После облучения электронами	Исходные образцы	После облучения электронами	Исходные образцы	После облучения электронами
Нанокерамика	2.0062	2.0081	91.37	90.9	11.8	8
Микрокерамика	2.0059	2.0064	82.0	82.6	5	4.6
Природный монокристалл	2.0054	2.0080	81.6	81.7	1181.7	554.5



**Рис. 4.** Зависимость ЭПР-сигналов СТС монокристалла от мощности СВЧ-излучения.



**Рис. 5.** Зависимость ЭПР-сигналов нанокерамики от мощности СВЧ-излучения.

монокристалла, микро- и нанокерамики соответственно. Во всех образцах отмечается снижение амплитуды полос СТС Mn<sup>2+</sup>. Дополнительной особенностью спектров ЭПР микро- и нанокерамики является появление широкого сигнала с g = 2.023. Параметры СТС эталонов и нанокерамики АМШ до и после облучения электронами

представлены в табл. 2. Видно, что облучение ускоренными электронами ведет к падению амплитуды сигнала СТС Mn<sup>2+</sup>, наибольшую чувствительность проявляет образец природного монокристалла. Регистрируется также изменение g-фактора и незначительное изменение параметра А. Мы не наблюдали каких-либо изменений в полуширинах линий СТС ( $\Delta H$ ).

Для оценки наблюдаемых изменений в полосе поглощения иона Mn<sup>2+</sup> между монокристаллическим образцом и нанокерамикой спектры ЭПР СТС иона Mn<sup>2+</sup> были записаны при различной мощности электромагнитного излучения. На рис. 4 представлены кривые зависимости интенсивности компонент СТС Mn<sup>2+</sup> монокристалла от мощности СВЧ излучения. Насыщение разрешенных переходов СТС Mn<sup>2+</sup> в монокристалле происходит при 15 mW. В нанокерамике, ввиду того, что полоса СТС иона Mn<sup>2+</sup> формируется за счет двух сигналов были определены две характерные мощности насыщения для [Mn<sup>2+</sup>]<sub>Al<sup>3+</sup></sub> (1) и [Mn<sup>2+</sup>]<sub>Al<sup>3+</sup></sub> (2), составившие 32 mW и 2.6 mW соответственно, рис. 5. Это позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые сигналы относятся к различным центрам. Характер зависимости кривой насыщения полосы с g = 1.981 в нанокерамике совпадает с полосой Mn<sup>2+</sup> в монокристалле, из чего следует, что часть сигнала связана со сверхтонкой структурой Mn<sup>2+</sup>. Судя по всему, в нанокерамике при указанном g-факторе происходит наложение сигналов. Насыщение сигнала F<sup>+</sup>-центров по нашим оценкам происходит при 100 mW. Полосы запрещенных переходов монокристаллического образца демонстрируют минимум при 5 mW на кривой зависимости интенсивности от мощности электромагнитного поля. Последующее увеличение мощности приводит к линейному росту интенсивности спин-запрещенных переходов.

#### 4. Обсуждение

В работах [24,25] нами было показано, что в спектрах оптического поглощения прозрачных микро- и нанокерамик, подвергнутых электронной бомбардировке, регистрируются полосы, характерные для F<sup>-</sup> и F<sup>+</sup>-центров. Микрокерамика получена методом одноосного горячего прессования в графитовой пресс-форме, что по всей видимости послужило причиной возникновения анион-

ных вакансий по механизму термохимического окрашивания [26]. В результате последующего облучения 130 keV электронами происходит их локализация на анионных вакансиях. В нанокерамике в исходных образцах регистрируются ЭПР сигнал  $F^+$ -центров. Наличие анионных дефектов в нанокерамике объясняется 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. Таким образом, при помощи термобарического синтеза можно имитировать высокоэнергетическое воздействие на матрицу шпинели.

Снижение амплитуды СТС в ЭПР спектре  $Mn^{2+}$  после облучения ускоренными электронами коррелирует с ростом сигнала от  $F^+$ -центров. В работе [13] авторы показывают, что в шпинели возможно образование комплексных дефектов, с участием как  $F^+$ -центра, так и антисайт дефектов. Однако механизм взаимодействия  $F^+$ -центра с примесным  $Mn^{2+}$  пока что под вопросом. Вероятно, при близком расположении  $F^+$ -центров к примесному  $Mn^{2+}$  волновые функции локализованного электрона на  $F^+$ -центре и неспаренного электрона могут  $Mn^{2+}$  перекрываться.

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 [27]. По результатам расчетов установлено, что времена релаксации  $F^+$ -центра в нанокерамике составляют:  $T_1 = 4.41 \cdot 10^{-4}$  s  $T_2 = 1.09 \cdot 10^{-8}$  s.

По данным табл. 2 видно, что происходит незначительный сдвиг положения  $g$ -фактора СТС в зависимости от модификации кристаллической решетки (нано, микро или моно). 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 [28] показано, что в результате сжатия матрицы шпинели происходит рост дефектов катионной подрешетки (антисайт дефектов). В нашем случае с образцах нанокерамики в результате закалки (резком сбросе давления и температуры) сохраняется сильное неравновесное состояние системы с большим количеством антисайт дефектов. Таким образом, по нашему мнению, наблюдаемый сдвиг  $g$ -фактора ЭПР сигнала СТС примесного  $Mn^{2+}$ , обусловлен высокой концентрацией собственных дефектов матрицы.

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 до-

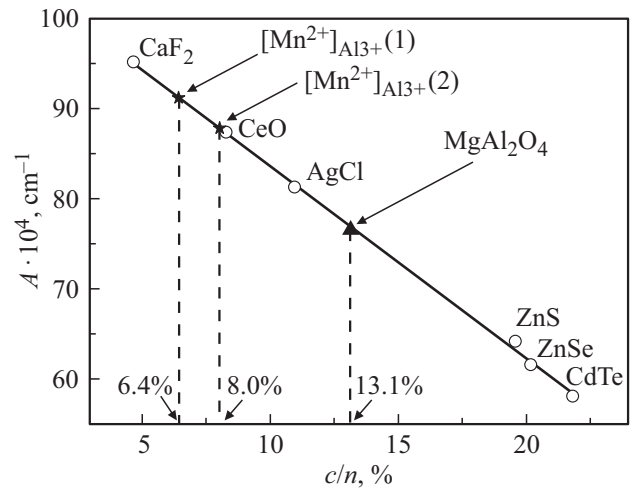


Рис. 6. Константа сверхтонкого расщепления  $A$  в примесном  $Mn^{2+}$  как функция параметра ковалентности  $c/n$  [18]. Звездочками показаны значения центров  $Mn^{2+}$  в нанокерамике. Треугольником — значение для монокристалла  $MgAl_2O_4$  [18].

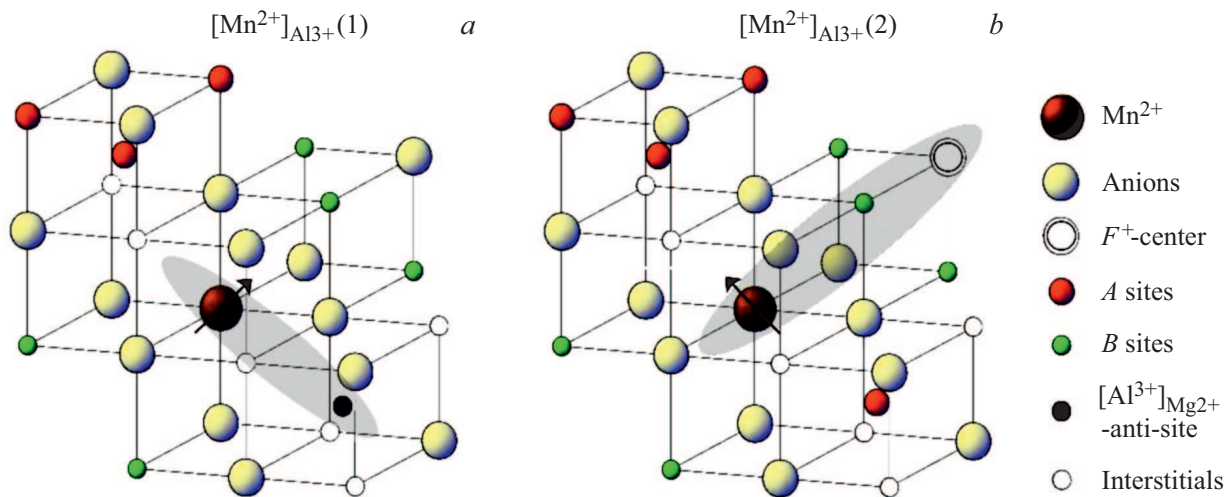
ли ковалентной связи параметр  $A$  растет. Например,  $CdTe$ :  $A = 55 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $ZnS$ :  $A = 64 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $MgO$ :  $A = 81 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $CaF_2$ :  $A = 96 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [18]. Основываясь на представленной в работе [18] зависимости параметра  $A$  от  $c/n$  (рис. 6), где  $c$  — степень ковалентности (взята из выражения разницы электроотрицательностей примеси переходного металла и ее лиганда),  $n$  — количество лигандов, проведена графическая оценка параметра ковалентности парамагнитных центров  $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}(1)$  и  $[Mn^{2+}]_{Al^{3+}}(2)$  в нанокерамике, составившая 6.4 и 8.0% соответственно. Применяя найденные значения параметра ковалентности можно уточнить количество лигандов по эмпирической формуле (1) [30].

$$c = 1 - 0.16(X_A - X_B) - 0.035(X_A - X_B)^2, \quad (1)$$

где  $X_A$  — электроотрицательность аниона,  $X_B$  — электроотрицательность катиона. В случае с идеальным монокристаллом  $MgAl_2O_4$  (без примесей и каких-либо структурных дефектов [18]) 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 [31] также показано, что увеличение параметра  $A$  может быть вызвано ростом координационного числа примесного марганца.

По всей видимости, дополнительное сжатие решетки и наличие значительной доли антисайт 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,



**Рис. 7.** Схема зарядовой компенсации примесного  $Mn^{2+}$  с участием антисайт дефекта (а),  $F^+$ -центра (б). Серым цветом на схеме указано направление взаимодействия.

логично предположить компенсацию недостающего положительного заряда в узле через вторую координационную сферу. Один из наиболее вероятных механизмов компенсации заряда заключается в локализации антисайт дефекта, рис. 7, 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 мы рассматриваем участие  $F^+$ -центров. Такой центр может выступать как зарядовый компенсатор октаэдрического  $Mn^{2+}$  во второй координационной сфере, рис. 7, б.

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

## 5. Заключение

Исследование парамагнитных центров алюмомагниевого шпинели в нанокерамике и ее микрокерамическом аналоге показывает, что в микрокерамике параметры примесных и собственных центров близки к монокристаллу. Это позволяет заключить, что значительные по размеру зерна могут рассматриваться в данном случае как отдельные микроскопические монокристаллы. В нанокерамике из-за низкой размерности и особенностей ее получения (термобарический синтез) возникают дополнительные искажения в решетке, приводящие к аномальным параметрам собственных и при-

месных центров, таких как  $F^+$ -центры и  $Mn^{2+}$ -центры. В качестве конкретных примеров можно выделить следующее:

1. Установлено, что исходные нанокерамики содержат значительную долю  $F^+$ -центров с  $g = 2.005$ . После облучения электронами амплитуда указанного сигнала растет, регистрируется также появление широкого сигнала с  $g = 2.023$  неизвестной природы. Характерные времена спин-спиновой и спин решеточной релаксации  $F^+$ -центра составляют  $1.09 \cdot 10^{-8}$  s и  $4.41 \cdot 10^{-4}$  s соответственно.

2. Обнаружена аномальная константа СТС примесного  $Mn^{2+}$  связанная с шестикратной координацией по кислороду. Особенности спектроскопических параметров СТС марганцевых центров коррелируют с уменьшением параметра решетки в наноструктурном состоянии.

3. Сигналы СТС с  $A_1 = 91.21$  G и  $A_2 = 87.83$  G возникают благодаря зарядовой компенсации примесного  $Mn^{2+}$  с участием антисайт дефекта  $[Al^{3+}]_{Mg^{2+}}$  и  $F^+$ -центра соответственно.

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

## Благодарности

Выражаем благодарность Ю.В. Шаповой и Е.В. Гольевой за предоставленные образцы монокристалла и прозрачной микрокерамики АМШ. Отдельная благодарность В.А. Важнину за полезные дискуссии.

## Финансирование работы

Работа поддержана Министерством образования и науки (госзадание № 3.1485.2017/4.6) и Правительством Российской Федерации (акт 211, контракт № 02.А03.21.0006), а также проектом „Новые функциональные материалы для перспективных технологий“ № АААА-А19-119031890025-9..

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.M. Costantini, G. Lelong, M. Guillaumet, W.J. Weber, S. Takaki, K. Yasuda. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 325901 (2016).
- [2] A. Ibarra, D. Bravo, M.A. Garcia, J. Llopis, F.J. Lopez, F. Garner. *J. Nucl. Mater* **258**, 1902 (1998).
- [3] G.P. Summers, G.S. White, K.H. Lee, Jr.J.H. Crawford. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **21**, 2578 (1980).
- [4] Ю. Казаринов, В. Кватчадзе, В. Грицина, М. Абрамишвили, З. Акхвледзиани, М. Галусташвили, Г. Деканоцишвили, Т. Калабегшвили, Т. Тавкелидзе. *Вопросы атомной науки и техники* **5**, 8 (2017).
- [5] I.V. Afanasyev-Charkin, D.W. Cooke, V.T. Gritsyna, M. Ishimaru, K. Sickafus. *Vacuum* **58**, 2 (2000).
- [6] M. Ishimaru, Y. Hirotsu, I.V. Afanasyev-Charkin, K.E. Sickafus. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 1237 (2002).
- [7] M. Ishimaru, Y. Hirotsu, K.E. Sickafus. *Microscopy* **51**, 219 (2002).
- [8] N. Kishimoto, Y. Takeda, N. Umeda, V.T. Gritsyna, C.G. Lee, T. Saito. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166**, 840 (2000).
- [9] E. Hanamura, Y. Kawabe, H. Takashima, T. Sato, A. Tomita. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **12**, 467 (2003).
- [10] V.T. Gritsyna, V.A. Kobayakov, L.A. Litvinov. *J. Appl. Spectrosc.* **45**, 837 (1986).
- [11] D. Valiev, S. Stepanov, O. Khasanov, E. Dvilis, E. Polisadova, V. Paygin. *Opt. Mater.* **91**, 396 (2019).
- [12] S. Sawai, T. Uchino. *J. Appl. Phys.* **112**, 103523 (2012).
- [13] A. Lushchik, S. Dolgov, E. Feldbach, R. Pareja, A.I. Popov, E. Shablonin, V. Seeman. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* **435**, 31 (2018).
- [14] A. Navrotsky, O.J. Kleppa. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2701 (1967).
- [15] V. D'Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lottici. *J. Raman Spectrosc.* **46**, 1255 (2015).
- [16] Y. Zou, D. He, X. Wei, R. Yu, T. Lu, X. Chang, S. Wang, L. Lei. *Mater. Chem. Phys.* **123**, 529 (2010).
- [17] J.S. Shaffer, H.A. Farach, JrC.P. Poole. *Phys. Rev. B.* **13**, 1869 (1976).
- [18] E. Simanek, K.A. Mueller. *Chem. Phys. Lett.* **4**, 482 (1970).
- [19] A.N. Kiryakov, A.F. Zatsepin, T.V. Dyachkova, A.P. Tyutyunnik, Y.G. Zainulin, G. Yakovlev, V.A. Pustovarov, D. Bautimirov. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **443**, 012014 (2018).
- [20] B.H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
- [21] A.C. Larson, R.B. Von. Dreele Report IAUR. 86 (1994).
- [22] H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura, T. Yokokawa. *Am. Mineral.* **82**, 1125 (1997).
- [23] P. Lombard, B. Boizot, N. Ollier, A. Jouini, A. Yoshikawa. *J. Cryst. Growth.* **311**, 899 (2009).
- [24] A.N. Kiryakov, A.F. Zatsepin, Y.V. Shchapova, E.V. Golyeva, V.A. Pustovarov. *KnE Mater. Sci.* **4**, 98 (2018).
- [25] A.N. Kiryakov, A.F. Zatsepin, A.I. Slesarev, T.V. Dyachkova, Y.G. Zainulin, M. Mashkovtsev, G. Yakovlev, A.S. Vagapov. *AIP Conf. Proc.* — AIP Publishing. **2015**, 020039 (2018).
- [26] V. Kortov, S. Zvonarev, A. Kiryakov, D. Ananchenko. *Mater. Chem. Phys.* **170**, 168 (2016).
- [27] Ч. Пул Техника эпр-спектроскопии / Пер. с англ. Мир, М. (1970).
- [28] F. Médugin, S.A. Redfern, Y. Le Godec, H.J. Stone, M.G. Tucker, M.T. Dove, W.G. Marshall. *Am. Mineral.* **89**, 981 (2004).
- [29] N.B. Hannay, C.P. Smyth. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 171, (1946).
- [30] JrF.W. Breivogel, V. Sarkissian. *J. Chem. Phys.* **48**, 2442 (1968).

*Редактор Д.В. Жуманов*