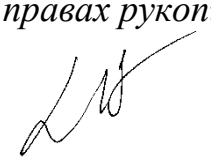
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



Чан Ньян Дат

СИНТЕЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛЕЙ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук

Полисадова Елена Федоровна

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СТРУКТУРНЫХ, СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ШПИНЕЛЕЙ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА 12
1.1. Структура кристаллов и применение шпинели 12
1.1.1. Структура кристаллов и применение шпинели $MgAl_2O_4$ 14
1.1.2. Структурные свойства и применение шпинели $MgGa_2O_4$ 17
1.1.3. Структура кристаллов двойной шпинели $MgAlGaO_4$ 18
1.1.4. Люминофоры для светодиодов на основе шпинелей 20
1.2. Спектральные характеристики шпинели 25
1.2.1. Спектральные свойства и дефекты шпинели неактивированной 25
1.2.2. Спектральные характеристики шпинели с ионами-активаторами 31
1.3. Методы синтеза шпинели 40
1.3.1. Метод твердофазных реакций 40
1.3.2. Метод соосаждения 41
1.3.3. Золь-гель метод 42
1.3.4. Метод получения керамики на основе шпинели 43
1.4. Выводы по главе 1 44
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА 46
2.1. Ускоритель электронов для синтеза 46
2.2. Методы исследования морфологии, микроструктуры и фазового состава 48
2.3. Методы исследования оптических и люминесцентных свойств 51
2.4. Вывод по главе 2 54
ГЛАВА 3. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛЬНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ 55
3.1. Метод радиационного синтеза 55
3.2. Режимы обработки шихты и влияние времени радиационной обработки лияние эффективность радиационного синтеза 63
3.3. Влияние морфологии исходных оксидных порошковых композиций на эффективность радиационного синтеза шпинелей 64
3.4. Влияние плотности мощности электронного пучка на эффективность радиационного синтеза шпинелей 70

3.3.1. Особенности радиационного спекания оксидных прекурсоров при различных плотностях мощности электронного пучка 70
3.3.2. Закономерности формирования шпинельных фаз $MgAl_2O_4$ и $MgAlGaO_4$ при изменении плотности мощности электронного пучка..... 74
3.5. Структура и морфология синтезированных шпинельных керамик..... 77
3.6. Вывод по главе 3 83
ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЕЙ 84
4.1. Люминесцентные свойства керамической нормальной, инверсной и двойной шпинелей с активатором Eu^{3+} 84
4.1.1. Катодолюминесценция..... 84
4.1.2. Фотолюминесценция 88
4.1.3. Сопоставление катодолюминесценции и фотолюминесценции..... 90
4.1.4. Анализ параметров Джадда–Офелта и радиационных характеристик ионов Eu^{3+}..... 92
4.1.5. Кинетика затухания люминесценции 96
4.2. Алюмомагниевая шпинель с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} в качестве люминофора для светодиодов..... 98
4.2.1. Люминесцентные свойства $MgAl_2O_4$ с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} ... 98
4.2.2. Процесс энергетического перехода между ионами в кристаллической решетке шпинели 103
4.2.3. Апробация люминофора в СД 104
4.3. Люминесцентные свойства шпинелей $ZnAl_2O_4$ и $ZnAlGaO_4$..... 107
4.4. Вывод по главе 4 112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 114
Список используемой литературы 116
Список опубликованых автором работ по теме диссертации 132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Развитие технологий светодиодного освещения открывает возможность создания альтернативных источников света, которые более эффективны, долговечны, экологичны, чем традиционные источники (газоразрядные лампы и лампы накаливания); перспективны в части создания «умных» адаптивных систем. В широко используемых в настоящее время светодиодах (СД) белого света формирование светового потока происходит на основе сочетания синего светодиода и желтого люминофора. Источники света с такими СД обладают недостаточным уровнем цветопередачи, что ведет к ограничению использования СД в тех сферах, где предусмотрены жесткие требования по индексу цветопередачи (медицинское освещение, полиграфия, телевещание и др.). Для обеспечения высокого качества света необходимо создание светодиода со спектром, максимально приближенным к солнечному, так называемый «полноспектральный» светодиод. В спектре СД с традиционными люминофорами на основе алюмоиттриевого граната, в спектре присутствует интенсивная «синяя» составляющая, и наблюдается недостаток красной спектральной составляющей. Формирование спектральных характеристик СД происходит именно за счет люминофора, поэтому разработка новых материалов, перспективных для создания светодиодов с заданным спектром, с возможностью регулирования спектрального состава излучения является актуальной задачей.

Для решения этих проблем существует острая необходимость разработки различных типов материалов путем легирования исходного материала ионами переходных металлов, а также ионами редкоземельных металлов для создания люминофоров, излучающих в «зеленом» и «красном» диапазонах. В последние годы, люминофор на основе шпинели привлек большое внимание благодаря своей выдающейся химической стабильности и эффективным эмиссионным свойствам в видимом диапазоне. Ионы переходных металлов и редкоземельные элементы,

легированные в $MgAl_2O_4$, демонстрируют сильное излучение в широком видимом спектре.

Следует также отметить, что температурные свойства люминофора оказывают большое влияние функциональные характеристики СД, работа при повышенных температурах приводит к снижению световой отдачи, к деградации СД. Поэтому поиск более термостойких материалов для люминофоров, обладающих хорошей световой отдачей, также является объектом внимания исследователей.

Люминофоры на основе шпинели в основном синтезируются традиционными методами, такими как твердотельный метод, метод соосаждения, золь-гель метод. В настоящее время существует множество методов синтеза люминофоров на основе шпинели, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, поэтому важно найти новые методы синтеза, а также оптимизировать и разработать традиционные методы. Использование высокоэнергетического электронного пучка для синтеза образцов люминофора, таких как YAG, является эффективным. В рамках данного диссертационного исследования была изучена возможность синтеза люминофорной керамики на основе шпинели в поле радиации, влияние условий синтеза на оптические свойства $MgAl_2O_4$ и других типов шпинелей.

Цели и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление возможности синтеза люминофорной керамики на основе шпинелей с различными активаторами в поле радиации, изучение люминесцентных свойств синтезированных образцов для применения в светодиодных источниках.

В связи с поставленной целью должны быть решены следующие **задачи**:

1. Экспериментально обосновать возможность синтеза люминофорной керамики на основе шпинелей из порошков тугоплавких оксидов стехиометрического состава путём прямого облучения мощным высокоэнергетическим электронным пучком (E = 1,4–2,5 МэВ) и установить принципиальную реализуемость метода для многокомпонентных оксидных систем.

2. Рассчитать массовые соотношения исходных оксидных компонентов для синтеза заданных шпинельных фаз, выбрать и обосновать типы активаторов (редкоземельные ионы, ионы переходных металлов) и их концентрации, обеспечивающие эффективную люминесценцию в видимом диапазоне.

3. Определить влияние технологических параметров радиационного синтеза (плотность мощности пучка, энергия электронов, режим сканирования) и свойств исходных порошков (дисперсность, распределение частиц) на эффективность образования шпинельных фаз, установить критерии оптимизации процесса.

4. Провести комплексные экспериментальные исследования кристаллической структуры, элементного и фазового состава, морфологии поверхности, люминесцентных и свойств синтезированных материалов, включая спектрально-кинетические характеристики и механизмы переноса энергии между активаторами.

5. Изготовить экспериментальные образцы светодиодов на основе синего (450 нм) чипа с использованием синтезированных люминофоров, измерить их светотехнические параметры (световой поток, световую отдачу, цветовые координаты) и оценить перспективность разработанных люминофоров для создания белых светодиодов с регулируемым спектром.

Научная новизна

1. Разработан и физически обоснован метод радиационно-стимулированного синтеза шпинельной керамики при использовании пучка высокоэнергетических электронов с энергией E = 1,4 МэВ, плотностью мощности P = 5–30 кВт/см². Выход шпинельной фазы нелинейно зависит от плотности мощности, установлены пороговые условия запуска радиационно-индуцированного массопереноса.

2. Показано, что эффективность радиационного метода синтеза керамики зависит от гранулометрического состава исходных оксидов (MgO, ZnO, Al_2O_3, Ga_2O_3), от времени воздействия электронного пучка на порошковую смесь.

3. Выявлены систематические различия в спектрально-кинетических

характеристиках ионов Eu^{3+} при их внедрении в нормальную ($MgAl_2O_4$), инверсную ($MgGa_2O_4$) и частично упорядоченную двойную ($MgAlGaO_4$) шпинели. Показано, что замена 50% катионов Al^{3+} на Ga^{3+} приводит к перераспределению интенсивностей переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ и изменению параметров Джадда–Офельта Ω_2/Ω_4, что отражает изменение локальной симметрии и ковалентности Eu–O связей.

4. Экспериментально установлена роль ионов Cr^{3+}, присутствующих в шпинелях как неконтролируемая примесь, в процессах переноса энергии возбуждения. Показано, что резонансный безызлучательный перенос от Eu^{3+} ($^5D_0$, $^5D_1$) и Er^{3+} ($^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$) на уровни Cr^{3+} ($^4T_2$, ^2E) усиливает люминесценцию хрома, перенос от Cr^{3+} ($^4T_2$) к Mn^{2+} ($^4E(D)$) сенсибилиризует свечение в полосе 520 нм, что позволяет целенаправленно перераспределять энергию между активаторами и управлять спектральным составом излучения радиационно-синтезированной шпинельной керамики.

Теоретическая значимость диссертационной работы

1. Развиты физические представления о радиационно-стимулированном синтезе многокомпонентных оксидных систем. Впервые экспериментально показано, что формирование шпинельных фаз ($MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $MgAlGaO_4$, $ZnAl_2O_4$, $ZnAlGaO_4$) под действием мощного электронного пучка идёт в неравновесных условиях объёмного энерговыделения. Процесс лимитируется не только термической диффузией, но и радиационными эффектами.

2. Выявлена корреляция между дисперсностью исходных оксидов и вкладом дефектных центров (F^+-центры, вакансии, кластеры) в спектры катодолюминесценции. Различие размеров частиц приводит к локальной нестехиометрии и росту концентрации дефектов.

3. Для шпинельных матриц впервые предложена и экспериментально подтверждена схема кросс-релаксации с участием ионов Cr^{3+}: $Eu^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$, $Er^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ и $Cr^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$. Неконтролируемая примесь хрома перераспределяет энергию возбуждения между активаторами, что можно использовать для управления спектром излучения.

4. Получение количественных спектроскопических характеристик Eu^{3+} в

шпинелях разного типа. В рамках теории Джадда–Офелта впервые определены параметры Ω_2 и Ω_4, рассчитаны вероятности радиационных переходов, коэффициенты ветвления и сечения стимулированного излучения для переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Показано, что локальная симметрия и ковалентность связи Eu–O существенно зависят от катионного состава и степени инверсии шпинели, что даёт количественную основу для прогнозирования люминесцентных свойств новых материалов.

Практическая значимость диссертационной работы

1. Разработан экспресс-метод получения шпинельных люминофоров: синтез занимает около 10 с на серийном ускорителе электронов. Это заметно снижает энергозатраты и время по сравнению с традиционным твердофазным методом. Определены рабочие параметры: размер частиц исходных порошков 5–10 мкм и плотность мощности пучка выше порога 3–5 кВт/см².

2. Синтезированы и апробированы люминофоры $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$, $MgAl_2O_4:Er^{3+}$, $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$, обеспечивающие световую отдачу до 10 лм/Вт при возбуждении синим чипом с λ=450 нм. Цветность излучения регулируется типом и концентрацией активатора в шпинельной матрице, что важно для создания полноспектральных светодиодов с улучшенной цветопередачей.

3. Впервые синтезированная цинк-алюмогаллатная шпинель $ZnAlGaO_4$, обладающая интенсивной синей люминесценцией (430 нм) с микросекундными временами затухания, которая может найти применение в фотонике, оптоэлектронике, сцинтилляционных детекторах и в качестве самоактивированного люминофора.

4. Разработаны практические рекомендации по выбору активаторов для люминофорных составов. Наиболее перспективны ионы Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} и Cr^{3+} при концентрации 0,5 вес.%; увеличение до 1 вес.% приводит к концентрационному тушению. Эти данные могут быть использованы при разработке промышленных люминофоров.

Методы и методология исследований

Для синтеза образцов шпинели применяют радиационный метод путем

облучения смеси порошков оксидов в стехиометрическом соотношении высокоэнергическим электронным пучком с энергией электронов 1,4-2,5 МэВ, плотностью мощности от 0,5 до 30 кВт/см^2, генерируемый ускорителем ЭЛВ-8 в составе стенда УНУ ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Исследование дисперсности всех исходных материалов оксидов проведено методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц. Люминесцентные свойства исследовались с помощью спектрофлюориметра *Cary Eclipse*, катодолюминесценция – с помощью импульсного оптического спектрометра с использованием для возбуждения сильноточного малогабаритного ускорителя электронов ГИН-600 со средней энергией электронов 250 кэВ, длительностью импульса 10 нс.

Исследование структуры синтезированных образцов шпинели проведено методом рентгеновской дифракции, элементный состав исследованных образцов, полученный методам энергодисперсионного анализа. Использовалось оборудование Центра коллективного пользования НОИЦ ««Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ. Светодиоды изготовлены на площадке АО НИИПП. Светотехнические параметры светодиодов измерены посредством спектрорадиометра CS-2000A.

Положения, выносимые на защиту

1. При воздействии мощного высокоэнергетического электронного пучка (E = 1,4 МэВ, P = 5–30 кВт/см²) на стехиометрические смеси оксидов MgO, Al_2O_3, Ga_2O_3, ZnO, в том числе с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+}, за время ~10 с формируется поликристаллическая однофазная керамика на основе нормальной ($MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$), инверсной ($MgGa_2O_4$) и двойных ($MgAlGaO_4$, $ZnAlGaO_4$) шпинелей с кубической структурой ($Fd\bar{3}m$), степенью кристалличности >97 % и равномерным распределением активаторов в катионной подрешётке.

2. Эффективность синтеза шпинельной керамики определяется гранулометрическим составом исходных порошков: максимальная эффективность (до 98 %) достигается при близких средних размерах частиц (5–10 мкм) и узком

распределении; значительное различие дисперсности компонентов вызывает локальную нестехиометрию и снижает выход до 56 %. Установлено пороговое значение плотности мощности (3–5 кВт/см²), ниже которого синтез не эффективен; при E = 1,4 МэВ эффективность синтеза выше, чем при 2,5 МэВ, благодаря меньшей глубине пробега и более локальному энерговыделению.

3. Перераспределение катионов в шпинельных матрицах (нормальная $MgAl_2O_4$, инверсная $MgGa_2O_4$, двойная $MgAlGaO_4$) позволяет управлять спектроскопическими свойствами ионов Eu^{3+}. Замена 50 % октаэдрических катионов Al^{3+} на Ga^{3+} меняет спектрально-кинетические характеристики люминесценции Eu^{3+} вследствие изменения локальной симметрии решётки и ковалентности связи Eu–O. Это подтверждается изменением параметров Джадда–Офелта Ω_2/Ω_4 и перераспределением интенсивностей переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается применением апробированных методик измерений, сопоставлением полученных результатов с известными литературными данными, апробацией результатов исследований в практике.

Апробация результатов работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях:

64-я Всероссийская научная конференция МФТИ, (г. Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2021 г.); VII Национальная научно-практическая конференция «Приборостроение и автоматизированный электропривод в топливно-энергетическом комплексе и жилищно-коммунальном хозяйстве», (г. Казань, 2021г.); Всероссийская научная конференция «Енисейская Фотоника – 2022», (г. Красноярск, 2022 г.); International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), (г. Томск, 2022, 2024 гг.); 21st International Conference on Defects in Insulating Materials (ICDIM) (Астана, 2024 г.); Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Научная сессия ТУСУР», (г. Томск, 2023, 2024 гг.); XIX и XX Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (LLPh-2023, LLPh-2025), (г. Иркутск, 2023,

2025 гг.).

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №23-73-00108 «Экспресс технология радиационного синтеза высокотемпературной керамики для фотоники» (2023-2026 г.).

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем, профессором Е.Ф. Полисадовой. Расчеты, измерения, экспериментальные работы были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ.

Публикации результатов работы

Основные результаты исследований отражены в 16 научных публикациях, из них 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и входящих в международные наукометрические базы Scopus и Web of science; 12 работ в сборниках трудов международных и российских конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и цитируемой литературы. Общий объём диссертации составляет 134 страниц, содержит 51 рисунок, 17 таблиц и список литературы из 128 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СТРУКТУРНЫХ, СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ШПИНЕЛЕЙ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

1.1. Структура кристаллов и применение шпинели

Шпинели представляют собой обширный класс оксидных соединений общей формулы AB_2O_4, где A – двухвалентный металл, а B – трёхвалентный металл. Благодаря особенностям кристаллической структуры, широким возможностям варьирования химического состава и разнообразию физических свойств шпинели относятся к числу наиболее важных функциональных материалов современной физики твёрдого тела и материаловедения [1-5]. К данному семейству относятся многочисленные алюминаты, галлаты, ферриты и другие оксидные соединения, среди которых наиболее известны $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ и $CdFe_2O_4$.

Шпинели широко распространены в природе и встречаются в виде минералов различного состава. Некоторые природные разновидности шпинелей традиционно используются в качестве драгоценных и поделочных камней. Окраска таких минералов определяется присутствием примесных ионов переходных металлов, в частности Cr^{3+}, Fe^{2+} и других элементов [6,7].

Кристаллическая структура шпинели относится к кубической сингонии и характеризуется плотной упаковкой ионов кислорода. Элементарная ячейка содержит 32 атома кислорода, 8 катионов типа A и 16 катионов типа B. В зависимости от распределения катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями различают нормальную, инверсную и смешанную шпинель. Схематическое изображение кристаллической структуры шпинели представлено на рисунке 1.1.

Для нормальной шпинели все катионы A^{2+} занимают тетраэдрические позиции, тогда как катионы B^{3+} располагаются в октаэдрических узлах кристаллической решётки. В инверсной шпинели катионы A^{2+} преимущественно локализуются в октаэдрических позициях, а катионы B^{3+} распределяются между тетраэдрическими и октаэдрическими узлами. В случае смешанной шпинели катионы обоих типов одновременно занимают оба вида координационных

позиций, а степень такого перераспределения характеризуется параметром инверсии.

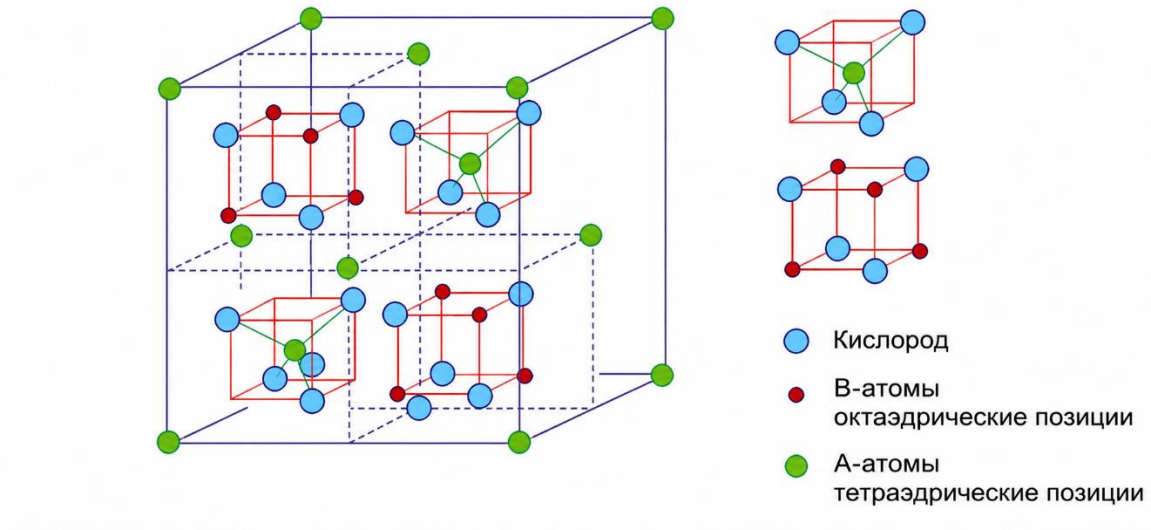


Рисунок 1.1 – Обобщенная кристаллическая структура шпинели

Следует отметить, что распределение катионов между различными координационными позициями оказывает определяющее влияние на физико-химические свойства материала. Даже незначительное изменение степени инверсии может приводить к существенным изменениям электронной структуры, магнитных характеристик, электропроводности и люминесцентных свойств шпинелей. По этой причине исследование катионного распределения является одной из ключевых задач при изучении материалов данного класса.

Степень инверсии определяется условиями синтеза, температурой термической обработки, скоростью охлаждения и присутствием легирующих примесей. Вследствие этого материалы одинакового химического состава могут демонстрировать различные функциональные характеристики в зависимости от особенностей формирования их кристаллической структуры. Данное обстоятельство открывает широкие возможности для целенаправленного управления свойствами шпинелей путём изменения условий получения и последующей обработки материалов.

Практически все элементы главных и переходных групп способны образовывать соединения со структурой шпинели, что обусловливает исключительное разнообразие данного семейства материалов [8]. Благодаря

высокой вариативности химического состава, особенностям распределения катионов и разнообразию электронных конфигураций шпинельные материалы обладают широким спектром физических и химических свойств, доступных в этом решеткой структуре, шпинели демонстрируют интересные магнитные [9,10], электронные [11,12], оптические [13] и каталитические [14,15] свойства. Прозрачные или полупрозрачные шпинели продемонстрировали оптические свойства электрохимической люминесценции и фотолюминесценции [13], а также паразитного поглощения света [16], что демонстрирует перспективы применения в лазерных устройствах [17] и магнитооптической записи [18]. Электрические характеристики шпинелей также позволили расширить их применение в областях хранения энергии, таких как суперконденсаторы [19-21] и металл-ионные батареи [22,23]. Между тем, соединения шпинели также широко использовались в качестве анодов и катодов в литий-ионных батареях. Шпинели также изучались в качестве электродных материалов в Na-ионных [24,25], Mg-ионных [26], и Zn-ионных батареях [27]. Преимущества соединений шпинели, такие как их контролируемый состав, структура, валентность и морфология, сделали их пригодными в качестве катализаторов в различных реакциях.

1.1.1. Структура кристаллов и применение шпинели $MgAl_2O_4$

Алюмомагниевая шпинель (АМШ) $MgAl_2O_4$ является одним из наиболее изученных представителей семейства шпинельных оксидов. Данный материал характеризуется высокой температурой плавления, химической инертностью, механической прочностью, низкой плотностью и высокой устойчивостью к воздействию агрессивных сред. Плотность $MgAl_2O_4$ составляет около 3,6 г/см³, а температура плавления достигает 2150 °C. Кроме того, материал обладает высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной областях спектра, что делает его перспективным для различных оптических применений [28-34].

Сочетание высоких механических, термических и оптических характеристик обусловило значительный интерес к $MgAl_2O_4$ как со стороны фундаментальных исследований, так и со стороны прикладного материаловедения. В настоящее время алюмомагниевая шпинель рассматривается в качестве перспективной

матрицы для люминофоров, сцинтилляторов, преобразователей излучения, прозрачной керамики и радиационно-стойких материалов [35].

Особое место $MgAl_2O_4$ занимает среди современных огнеупорных материалов. Высокая химическая стабильность, устойчивость к термическим ударам и низкий коэффициент теплового расширения обеспечивают возможность её эффективного использования в металлургической промышленности. Материалы на основе $MgAl_2O_4$ широко применяются при футеровке металлургических печей, изготовлении тиглей и других конструкционных элементов, работающих в условиях высоких температур и агрессивных химических воздействий [36].

В современных производствах металлургической отрасли при разливке жидких металлов, футеровке металлургических печей широко используются огнеупорные керамические материалы. Использование в качестве огнеупоров керамических материалов объясняется удачным сочетанием различных свойств: огнеупорности, термостойкости, износостойкости, шлако- и кислотоустойчивости, теплопроводности и др. [37]. Термостойкость $MgAl_2O_4$ лучше, чем у хромомагнезитового огнеупора. $MgAl_2O_4$ имеет более высокую химическую инертность и низкое линейное тепловое расширение, чем дихромат магния для применения в огнеупорных материалах наряду с экологичностью [38,39].

Присутствие шпинели $MgAl_2O_4$ микронного размера в матрице огнеупоров MgO-C улучшает термостойкость и коррозионные свойства огнеупорных изделий [40]. Присутствие наночастиц шпинели $MgAl_2O_4$ (размер <100 нм) в огнеупорах MgO-C также улучшило долговечность, стойкость к тепловому удару, коррозионную стойкость и стойкость к окислению [41,42].

Среди материалов по механической прочности оксинитрид алюминия (1524–1615 HV]), монокристаллический сапфир (α-Al_2O_3 1629–1817 HV) и поликристаллическая шпинель алюмината магния (1406–1679 HV) превосходит CaF_2 (166–170 HV) и MgF_2 (~ 605 HV), что делает их идеальным выбором для использованных экстремальных условий. Три керамики, оксинитрид алюминия, монокристаллический сапфир и поликристаллическая $MgAl_2O_4$, имеют схожие механические свойства, в то время как поликристаллическая $MgAl_2O_4$ имеет

лучшие оптические характеристики. Шпинель демонстрирует более высокий коэффициент пропускания, чем оксинитрид алюминия и сапфир, в диапазоне 4,5–5,5 мкм, что особенно важно для систем электрооптической визуализации [1].

Кристаллическая структура $MgAl_2O_4$ относится к типу нормальной шпинели и описывается гранецентрированной кубической решёткой. В идеальном случае катионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические позиции, тогда как катионы Al^{3+} располагаются в октаэдрических узлах кристаллической решётки. Однако реальные кристаллы обычно характеризуются определённой степенью катионного беспорядка, при котором часть ионов Al^{3+} может занимать тетраэдрические позиции, а часть ионов Mg^{2+} – октаэдрические. Подобное перераспределение катионов оказывает заметное влияние на электронную структуру и физические свойства материала [43].

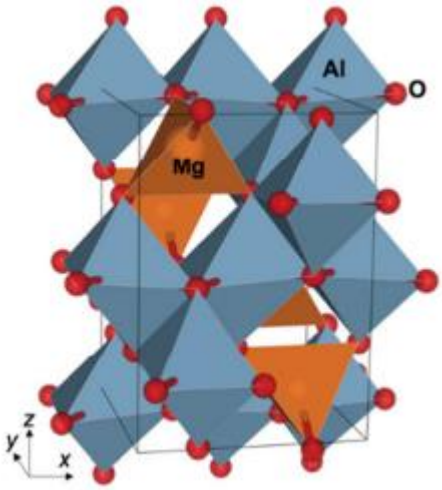


Рисунок 1.2 – Структура нормальной шпинели $MgAl_2O_4$

Одной из важных особенностей $MgAl_2O_4$ является склонность к образованию различных собственных дефектов кристаллической решётки. Наличие анионных вакансий, катионных вакансий и антиструктурных дефектов оказывает существенное влияние на процессы поглощения и переноса энергии возбуждения. Благодаря этому шпинель $MgAl_2O_4$ представляет значительный интерес как матрица для введения активаторных ионов переходных металлов и редкоземельных элементов.

Высокая ширина запрещённой зоны, низкий уровень собственного поглощения и хорошая химическая стабильность создают благоприятные условия для формирования эффективных люминесцентных центров. В результате $MgAl_2O_4$ активно исследуется как перспективная матрица для создания люминофоров, сцинтилляторов, дозиметрических материалов и функциональной прозрачной керамики нового поколения.

Дополнительным преимуществом алюмомагниевой шпинели является её высокая радиационная стойкость. Материал способен сохранять кристаллическую структуру и основные функциональные характеристики даже после воздействия интенсивных потоков ионизирующего излучения. Данное свойство делает $MgAl_2O_4$ перспективным материалом для применения в ядерной энергетике, космической технике, системах радиационного мониторинга и других областях, связанных с эксплуатацией в экстремальных условиях.

1.1.2. Структурные свойства и применение шпинели $MgGa_2O_4$

$MgGa_2O_4$ представляет собой тугоплавкий оксид (температура плавления ~1930 ℃) с шириной запрещённой зоны около 4,9 эВ, обладающий как диэлектрическими, так и полупроводниковыми свойствами [44].

$MgGa_2O_4$ представляет собой гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку Браве. Структура инверсной шпинели $MgGa_2O_4$ приведена на рисунке 1.3. Важной особенностью этого типа решетки является относительная легкость инверсии. Инверсия означает, что по сравнению с идеальной решеткой шпинели, где катионы A обычно располагаются в тетраэдрических узлах, катионы A могут располагаться в октаэдрических узлах, и наоборот для катионов B. Количественно процесс оценивается параметром y, равным числу катионов A, находящихся на октаэдрических позициях: $(A_{1-y}B_y)^{IV}[A_yB_{2-y}]^{VI}O_4$.

В непрозрачном состоянии $MgGa_2O_4$ имеет различные применения, включая электронику, производство энергии и спинтронику [44,45], но наиболее интересное применение заключается в том, что прозрачность (в состоянии монокристалла) может сочетаться с n-типом электронной проводимости [44,46]. Например, из этого материала могут быть получены фотодетекторы, газовые датчики, прозрачные

электроды, твердотельные люминофоры, волноводы, светодиоды или лазерные ионные хосты (работают при <100 К) [46-50]. Более того, в первую очередь благодаря частично инвертированному характеру своей кубической решетки, $MgGa_2O_4$ является полезным носителем для спектроскопии легирующих примесей катионов переходных металлов.

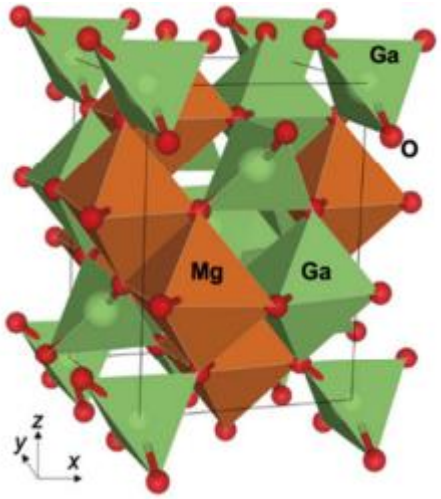


Рисунок 1.3 – Структура инверсной шпинели $MgGa_2O_4$

Помимо указанных преимуществ, шпинель $MgGa_2O_4$ представляет значительный интерес как модельная система для исследования процессов переноса заряда, образования дефектов и механизмов люминесценции. Наличие частично инверсной структуры способствует формированию разнообразных локальных состояний в запрещенной зоне, которые могут участвовать в процессах накопления и высвобождения энергии.

Благодаря этим особенностям материалы на основе $MgGa_2O_4$ активно исследуются не только как люминофоры для светодиодных источников света, но и как материалы для длительного послесвечения, датчиков излучения и различных фотонных устройств. Возможность варьирования степени инверсии и состава легирующих примесей делает данную матрицу перспективной для создания материалов с заранее заданными спектральными характеристиками.

1.1.3. Структура кристаллов двойной шпинели $MgAlGaO_4$

Ряд бинарных шпинельных твердых растворов с значительной смешиваемостью при конечных температурах известен уже давно [51,52].

В работе [53] *Pilania* и др. предсказал и доказал существование двойной шпинели $MgAlGaO_4$ при смешивании нормальной шпинели $MgAl_2O_4$ и обратной шпинели $MgGa_2O_4$. Решетки $MgAlGaO_4$ схематически изображены на рисунке 1.4.

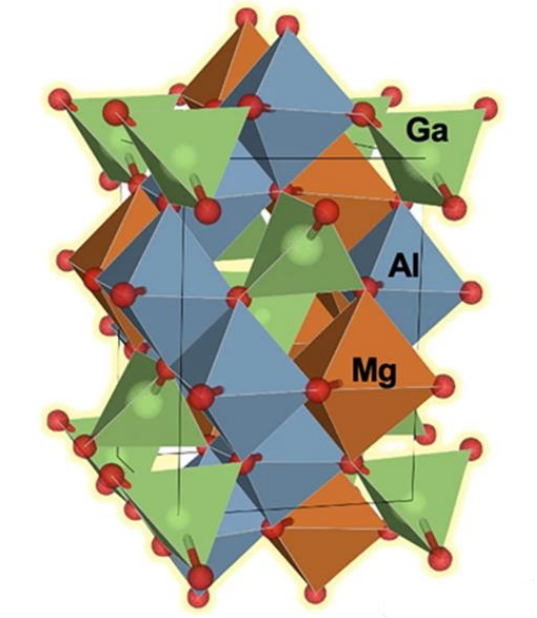


Рисунок 1.4 – Структуры двойной шпинели $MgAlGaO_4$

Определённый порядок расположения катионов в двойной шпинели может быть легко интерпретирован и обоснован с учетом конфигураций катионного упорядочения в основном состоянии двух родительских одинарных шпинелей. Ранее обсуждалось, что $MgAl_2O_4$ и $MgGa_2O_4$ имеют нормальное и инверсное шпинельное основные состояния с конфигурациями $[Mg]^т[Al_2]^оO_4$ и $[Ga]^т[Mg\ Ga]^оO_4$, соответственно (т – тетрадэдрическая позиция и о – октаэдрическая позиция). В инверсном шпинеле Mg и Ga демонстрируют симметричное относительно обмена упорядочение на октаэдрической подрешетке. Иными словами, обозначив октаэдрические позиции как o_I (Mg) и o_{II} (Ga), симметричное преобразование $[Ga]^т[Mg^{oI}Ga^{oII}]O_4 \rightarrow [Ga]^т[Ga^{oI}Mg^{oII}]O_4$ обеспечивает симметрию одиночной инверсной шпинели.

Упорядочение катионов в $MgAlGaO_4$ (рисунок 1.4) связано с инверсной шпинелью $[Ga]^т[Mg^{oI}Al^{oII}]O_4$. Конфигурация стабильной упорядоченной двойной шпинели идентична структуре $MgGa_2O_4$, где Ga в октаэдрах замещены Al.

Локальные окружения двойной шпинели сохраняют координации атомов из простых шпинелей (Al в нормальной, Mg и Ga в инверсной конфигурации).

Легирование активаторными ионами шпинельной матрицы $MgAlGaO_4$ представляет значительный научный и практический интерес. Сложная кристаллическая структура данного соединения обеспечивает возможность формирования различных локальных окружений активаторных центров, что может существенно влиять на спектрально-люминесцентные свойства материала. Особый интерес представляет введение редкоземельных ионов, размеры которых существенно превышают размеры замещаемых катионов.

1.1.4. Люминофоры для светодиодов на основе шпинелей

Развитие технологии светодиодного освещения открывает отличные возможности для создания более эффективных, долговечных и доступных источников света по сравнению с традиционным освещением. В светодиодах с люминофорным преобразованием люминофор поглощает часть излучения синего или ультрафиолетового светодиодного чипа и переизлучает энергию в более длинноволновой области спектра. В результате смешения первичного и преобразованного излучения формируется белый свет.

Выбор материала люминофора оказывает существенное влияние на качество излучения светодиодного источника света, производимого светодиодом, включая его способность к цветопередаче (точность передачи цветов), цветовую температуру (теплый или холодный внешний вид) и эффективность. Различные составы люминофора могут производить различные оттенки белого света, обеспечивая настройку под различные приложения и предпочтения.

Принцип работы современных светодиодов с люминофорным преобразованием основан на частичном преобразовании коротковолнового излучения светодиодного чипа в излучение большей длины волны. Как правило, в качестве первичного источника возбуждения используются светодиодные чипы синего или ультрафиолетового диапазона. Поглощая энергию возбуждающего излучения, люминофор переходит в возбужденное состояние, после чего происходит релаксация электронов и испускание фотонов с большей длиной

волны. Суммарное излучение чипа и люминофора воспринимается человеческим глазом как белый свет.

Эффективность такого преобразования определяется рядом параметров люминофорного материала, среди которых особое значение имеют квантовый выход люминесценции, спектральный состав излучения, термическая стабильность, химическая стойкость и устойчивость к фотодеградации. Для практического применения в светодиодной технике люминофор должен обладать высокой эффективностью поглощения возбуждающего излучения и минимальными потерями энергии в процессе переизлучения. Кроме того, спектр испускания должен обеспечивать формирование требуемых характеристик белого света, включая высокое значение индекса цветопередачи и оптимальную коррелированную цветовую температуру.

Одним из важных факторов, ограничивающих эффективность светодиодных источников света, является температурное тушение люминесценции. В процессе работы светодиода температура активного слоя и люминофорного покрытия может существенно возрастать, что приводит к снижению интенсивности люминесценции вследствие увеличения вероятности безызлучательных переходов. В связи с этим разработка люминофоров с высокой термической стабильностью является одной из ключевых задач современной светотехники. Материалы, сохраняющие высокую интенсивность свечения при повышенных температурах, позволяют обеспечить стабильность характеристик светодиодных устройств в течение длительного времени эксплуатации.

Дополнительные требования предъявляются к химической и механической устойчивости люминофоров. В условиях длительной эксплуатации материал должен сохранять стабильность структуры и не подвергаться деградации под действием влаги, кислорода окружающей среды и интенсивного светового потока. Наличие высокой химической стойкости особенно важно для мощных светодиодов, работающих в условиях повышенных температур и высоких плотностей энергии.

В последние годы особое внимание уделяется поиску новых матриц для люминофоров, способных обеспечить улучшенные оптические характеристики по сравнению с традиционными материалами. Среди различных оксидных систем шпинели занимают особое место благодаря сочетанию высокой термической и химической стабильности, широких возможностей легирования и сравнительно низкой стоимости получения. Структура шпинели допускает введение большого количества различных активаторных ионов без существенного нарушения кристаллической решетки, что позволяет целенаправленно изменять спектральные характеристики люминесценции.

Дополнительным преимуществом шпинельных матриц является наличие различных типов собственных дефектов, способных участвовать в процессах переноса энергии между центрами свечения. В ряде случаев такие дефекты могут способствовать повышению эффективности люминесценции или формированию новых полос излучения. В результате появляется возможность создания люминофоров с широкими спектрами свечения, что особенно важно для разработки светодиодов полного спектра.

Благодаря совокупности перечисленных свойств шпинели $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ и твердые растворы на их основе рассматриваются как перспективные материалы для создания люминофоров нового поколения. Их высокая термическая устойчивость, возможность эффективного легирования ионами переходных и редкоземельных элементов, а также способность формировать излучение в различных областях спектра делают данные материалы перспективными для применения в современных энергоэффективных светодиодных источниках света с улучшенными характеристиками цветопередачи.

Люминофоры, применяемые в светодиодных источниках света, должны обеспечивать не только требуемые спектральные характеристики излучения, но и высокие значения индекса цветопередачи, а также долговременную стабильность эксплуатационных параметров. Индекс цветопередачи (CRI) – это величина, описывающая степень различий между цветом объекта, воспринимаемого человеческим глазом под образцом источника света, и цветом под стандартным

источником света (солнечный свет) с той же цветовой температурой. Более высокий индекс цветопередачи указывает на образец источника света, передающий цвет более похожий на стандартный источник света, и, таким образом, считается, что он имеет лучшее качество света. Стабильность важна для светодиодных люминофоров. Более высокая стабильность означает более длительный срок службы и, следовательно, лучшую практичность и применимость. Стабильность относится не только к сроку службы люминофора, но и к влиянию окружающей среды. Обычно проверка стабильности проводится в экстремальных условиях, таких как высокая температура и высокая влажность.

Недостаток красного излучения в светодиодах (LED) является проблемой, связанной с эффективностью и качеством света, особенно в белых светодиодах. Белые светодиоды обычно создаются путем комбинирования синего света от синих светодиодов с фосфором желтого цвета или другими материалами, чтобы регулировать спектр излучения. Однако в некоторых белых светодиодах может наблюдаться недостаток красного излучения, что влияет на качество цвета и характеристики освещения. Материалы, используемые для генерации света в светодиодах, такие как нитрид галлия (GaN) или другие соединения, могут иметь спектр излучения, недостаточный для покрытия красной области, что приводит к дефициту этого диапазона. Недостаток красного излучения может привести к тому, что свет будет казаться более холодным, с недостаточной цветовой балансировкой, особенно по сравнению с естественным солнечным светом или светом других источников. Для приложений, где требуется точная передача цветов (например, в художественном освещении или при освещении, требующем точной идентификации цветов), дефицит красного излучения может привести к проблемам с восприятием цветов.

В последние годы значительное внимание уделяется разработке и исследованию красных люминофоров, предназначенных для компенсации недостатка красной составляющей в спектре белых светодиодов. Ионы переходных металлов и редкоземельных элементов вводят в матрицы сульфидов, оксидов и нитридов для формирования требуемых люминесцентных характеристик. Для

создания источников красного люминофора использовались образцы с активаторами Eu^{3+}, Sm^{3+}, Mn^{4+}, Cr^{3+} например $Li_3Y_3BaSr(MoO_4)_8:Sm^{3+}$, Eu^{3+} [54], $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$: Sm^{3+} [55], $Cs_3GdGe_3O_9:Eu^{3+}$ [56], $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$: Cr^{3+} [57], $SrMg_2La_2W_2O_{12}:Eu^{3+}$ [58], $(Ba, Ca)_2ScAlO_5:Eu^{3+}$ [59], $NaBaBi_2(PO_4)_3:Eu^{3+}$ [60].

В конструкции СД, наиболее уязвимым элементом является люминофор. Нагревание люминофора приводит к спаду эффективности преобразования излучения чипа в видимое. Для уменьшения нагревания люминофора теплом от чипа, люминофор в полимерной пленке пространственно отделяется от чипа. Кроме того, для достижения максимальной эффективности можно выбрать люминофоры со светоизлучающими свойствами, которые в меньшей степени зависят от температуры.

В настоящее время активно ведутся исследования люминофоров, излучающих в области «зеленого» и «красного» диапазонов, для создания эффективных светодиодов полного спектра. По литературным данным, $MgAl_2O_4$ с активаторами является хорошим излучателем в зеленой и красной областях спектра, что может быть использовано для создания люминофора для СД.

Активированные ионы, введенные в решетки шпинелей $MgAl_2O_4$ и $MgGa_2O_4$ различными методами синтеза, проявляют сильную эмиссию при возбуждении УФ и синими длинами волн, что позволяет использовать эти образцы в качестве люминесцентных материалов для светодиодных источников.

Шпинели $MgAl_2O_4$ и $MgGa_2O_4$ с активатором ионов Mn^{2+} [61-67] и Tb^{3+} [68,69] светятся в зеленой области при возбуждении синим и УФ чипами. Данные материалы могут использоваться в качестве эффективных зеленых люминофоров для светодиодных источников света.

В работах [70,71,72] люминофоры $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ с различными концентрациями иона Eu^{3+} исследованы. Цвет излучения в красной области подтверждается цветовыми координатами *CIE X,Y*. Чистота цвета синтезированного люминофора высока, что делает его подходящим красным люминофором для светодиодов. Ионы Eu^{3+} в матрице $MgGa_2O_4$ демонстрируют аналогичные спектрально-люминесцентные характеристики, как и на основе

$MgAl_2O_4$. Эти образцы, используемые в качестве красных люминофоров для светодиодов.

Марганец имеет несколько различных валентных состояний. При введении в матрицу шпинели каждое валентное состояние проявляет свою собственную характеристику излучения. Помимо зеленого излучения иона Mn^{2+} на основе шпинели, существует также ярко-красное излучение иона Mn^{4+} с пиком 651 нм при возбуждении УФ и синими чипами. Это также перспективный источник красных люминофоров для светодиодов [73,74].

Ближние инфракрасные люминофоры также исследуются учеными при легировании Ni^{2+} в матрицу шпинели [75,76]. Светодиод с ближним инфракрасным люминофором имеет множество преимуществ по сравнению с традиционными источниками света в ближнем инфракрасном диапазоне и имеет широкие перспективы применения в системах ночного видения, неразрушающем контроле, биовизуализации и других областях.

1.2. Спектральные характеристики шпинели

1.2.1. Спектральные свойства и дефекты шпинели неактивированной

Для шпинелей в стехиометрическим состоянии обычно возникают собственные дефекты, однако синтезированные образцы шпинелей, которые точно соответствуют химическому равновесию, трудно контролировать. Под воздействием радиации могут возникать структурные дефекты в кристаллической решетке синтезированной шпинели. Радиационно-индуцированные структурные дефекты оказывают большое влияние на оптические свойства кристалла шпинели. Поэтому механизмы формирования радиационно-индуцированных дефектов играют ключевую роль в формировании и управлении оптико-люминесцентными свойствами материала. В чистых стехиометрических шпинелях могут быть три типа внутренних дефектов: смещенные атомы, дефекты Шоттки и Френкеля и примерно до 30% катионного антисайтового беспорядка [77,78]. Самый простой тип точечных дефектов является вакансией. В кристаллах шпинели могут существовать анионные вакансии и два типа катионных вакансий: тетраэдрические и октаэдрические.

Следует отметить, что спектральные свойства шпинелей тесно связаны не только с типом структурных дефектов, но и с их пространственным распределением, концентрацией и взаимодействием между собой. В реальных материалах дефекты формируют сложную систему локальных энергетических уровней внутри запрещенной зоны, которые определяют механизмы поглощения, переноса и релаксации энергии возбуждения.

Кроме того, наличие дефектов существенно влияет на вероятность безызлучательных переходов, что напрямую отражается на квантовой эффективности люминесценции. Таким образом, управление дефектной структурой рассматривается как один из ключевых инструментов целенаправленной модификации оптических свойств шпинелей.

1.2.1.1. Анионные вакансии

Двухзарядная анионная вакансия в оксидных кристаллах может захватывать как 1 и 2 электрона, формируя активные оптически F^+ и F- центры соответственно.

Анионные вакансии можно формировать под действием облучения, химически (отжигом в восстановительной среде), а также высокой температуры и закалкой (термообработкой). При этом облучение создает не только анионные вакансии, но и атомы внедрения (пары Френкеля). Когда пространственное расстояние элементов в парах Френкеля мало, межузельный атом компенсирует локальный заряд вакансии, в других случаях компенсация заряда может обеспечиваться как за счет захвата электронов (образование F-центров), так и за счет образования катионных вакансий тем же облучением, т. е. за счет образования дефектных комплексов. В работе [79] формирование F- и F^+-центров осуществлялось путем вакуумного высокочастотного индукционного нагрева порошков $MgAl_2O_4$. Данный метод позволяет эффективно контролировать стехиометрию материала и степень катионного разупорядочения в структуре шпинели. Спектральные характеристики анионных вакансий представлены в таблице 1.1 и на рисунке 1.5.

Таблица 1.1 – Спектральные свойства анионных вакансий [79]

Центр свечения	F- центр	F^+- центр
Тип дефекта	кислородная вакансия с двумя электронами	кислородная вакансия с одним электроном
Полоса свечения	378,1 нм	576,7 нм
Полоса поглощения	246 нм	266 нм
Тип образца	монокристалл	монокристалл

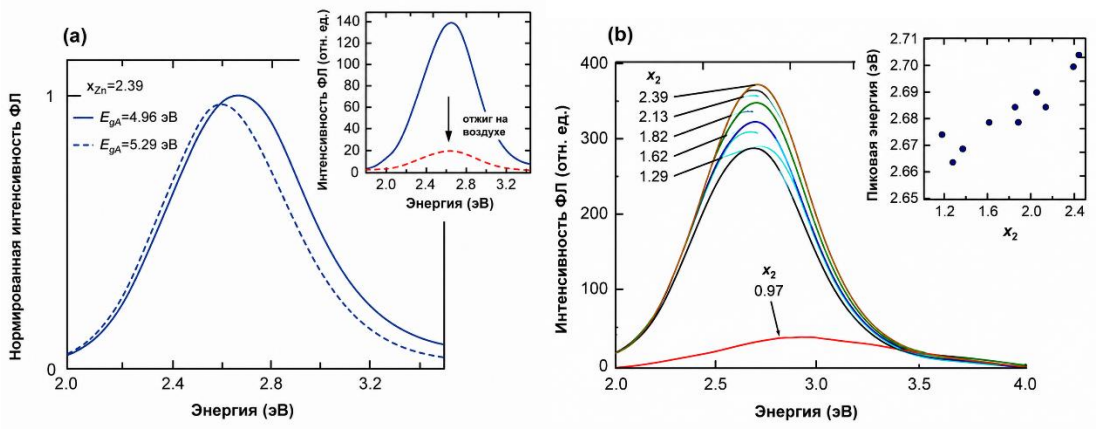


Рисунок 1.5 – Спектры ФЛ индукционно-нагретого образца $MgAl_2O_4$ с соотношением Al_2O_3/MgO x_2 = 2,39 (а) и с различными соотношениями Al_2O_3/MgO (б) при возбуждении светом различной энергии [79]

Полоса свечения при 2,7 эВ (459 нм) в синей области приписывается F^+-центров. $MgAl_2O_4$ с избыточной нестехиометрией Al_2O_3 может производить большое количество положительно заряженных кислородных вакансий (F^+-центров) при нагревании в вакууме при 1900 °C. Поэтому полученная шпинель проявляет голубовато-белую фотолюминесценцию с квантовым выходом фотолюминесценции 20%, что приписывается процессам возбуждения и рекомбинации с участием центра F^+-центров [79].

Особый интерес представляют процессы образования F- и F^+-центров, поскольку именно они часто являются основными центрами собственной люминесценции оксидных кристаллов. В зависимости от степени ионизации кислородной вакансии изменяется ее энергетическое положение в запрещенной

зоне, что приводит к появлению полос поглощения и излучения в видимой области спектра.

Следует подчеркнуть, что устойчивость данных центров существенно зависит от условий синтеза и последующей термической обработки. В частности, высокая температура и вакуумные условия способствуют стабилизации анионных вакансий, тогда как окислительная атмосфера может приводить к их рекомбинации и исчезновению люминесцентного отклика.

1.2.1.2. Катионные вакансии

Для синтетических кристаллов шпинели характерно наличие катионных вакансий различной природы и концентрации. В нестехиометрических соединениях образование таких вакансий является одним из основных механизмов компенсации избыточного заряда. При этом вакансии могут формироваться как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях кристаллической решетки. Установлено, что для синтетических кристаллов $MgAl_2O_4$ характерен значительный катионный антисайтовый беспорядок, величина которого может достигать 30 %. Такое разупорядочение сопровождается формированием высокой концентрации электронных и дырочных ловушек, существенно влияющих на процессы переноса заряда и люминесценции [80]. Кристаллы $MgAl_2O_4$ всегда демонстрируют значительные отклонения от стехиометрии, т.е. состав можно описать как $(MgO)(Al_2O_3)_x$ при $x \geqslant 1{,}0$. При этом для поддержания кристаллической структуры шпинели образуются катионные вакансии, преимущественно тетраэдрического типа [81]. Было замечено, что после облучения высокими дозами нейтронов зарождение и рост собственных дефектов значительно тормозятся, тогда как число антисайтовых дефектов значительно увеличивается, что резко контрастирует с реакцией на излучение, наблюдаемой в других керамических оксидах.

В работе [82] исследован сложный спектр поглощения катионной вакансии (также называемой V-центром) в монокристаллических и поликристаллических образцах $MgAl_2O_4$ методами оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса. Показано, что полоса оптического поглощения с

максимумом около 3,4 эВ обусловлена локализацией дырки на тетраэдрических и октаэдрических катионных вакансиях.

В работе [83] установлено, что при выращивании кристаллов $MgAl_2O_4$ в условиях избытка магния интенсивность полос люминесценции с максимумами 1,72 и 2,75 эВ существенно уменьшается либо полностью исчезает.

В работе [84] люминесценции катионных вакансий исследованы. Результаты приведены на рисунке 1.6 и таблице 1.2.

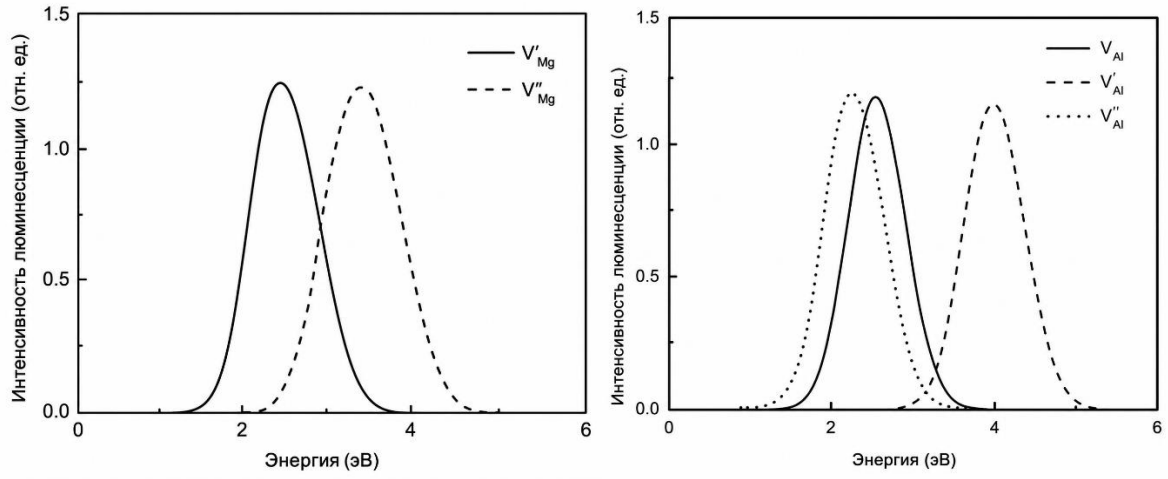


Рисунок 1.6 – Спектры люминесценции вакансии Mg в зарядовом состоянии -1 (V'_{Mg}) и -2 (V''_{Mg}) (а) и вакансии Al в зарядовом состоянии -1 (V'_{Al}), -2 (V''_{Al}) и (V'''_{Al}) [84]

Спектры люминесценции V'_{Mg}, V''_{Mg} показаны на рисунке. Пики свечения расположены при 2,63 эВ (472нм) и 3,4 эВ (365нм) соответственно. V_{Mg} с двухвалентным отрицательным зарядом эквивалентен отрицательному зарядовому центру. Чем ближе одновалентная положительная дырка к V_{Mg}, тем сильнее связь с V_{Mg}. Тем больше энергии требуется для возбуждения дырки и тем короче длина волны энергии поглощения для возбуждения дырки.

Спектры люминесценции, соответствующие различным зарядовым состояниям вакансий алюминия, представлены на рисунке 1.6. Пики свечения расположены при 2,62 эВ (473нм) 4,06 эВ (305нм) и 2,36 эВ (525нм) соответственно.

Пики свечения V_{Mg} и V_{Al} с локализованными дырочными состояниями при 2,63 эВ и 2,62 эВ, близкие к пику F^+-центров (2,69 эВ). С помощью молекулярно-динамического моделирования, в $MgAl_2O_4$ пары вакансий V_{Mg} + V_O и V_{Al} + V_O

преимущественно образуются [85]. Образование пар дефектов Шоттки довольно легко происходит в условиях теплового равновесия [86]. Полученные результаты позволяют предположить, что вакансии магния и алюминия принимают участие в процессах компенсации заряда, связанных с образованием F- и F^+-центров.

Таблица 1.2 – Спектральные свойства катионных вакансий [84]

Центр свечения	V_{Mg}		V_{Al}		
	V'_{Mg}	V''_{Mg}	V'_{Al}	V''_{Al}	V'''_{Al}
Тип дефекта	вакансии Mg в зарядовом состоянии -1	вакансии Mg в зарядовом состоянии -2	вакансии Al в зарядовом состоянии -1	вакансии Al в зарядовом состоянии -2	вакансии Al в зарядовом состоянии -3
Полоса свечения	472	365	473	305	525
Полоса поглощения	388	314	394	270	338
Тип образца	кристалл	кристалл	кристалл	кристалл	кристалл

Катионные вакансии и антиструктурные дефекты играют не менее важную роль в формировании спектральных характеристик шпинелей. В отличие от анионных вакансий, они характеризуются более сложной природой локализации зарядов и могут существовать в различных зарядовых состояниях.

Взаимодействие катионных вакансий с окружающей кристаллической решеткой приводит к значительным локальным искажениям, что способствует формированию широких полос люминесценции и увеличению неоднородного уширения спектральных линий. Особенно важно, что такие дефекты могут выступать в качестве центров захвата носителей заряда, участвуя в процессах длительного послесвечения и фотостимулированной люминесценции.

Таким образом, собственные спектрально-люминесцентные свойства неактивированных шпинелей определяются совокупным влиянием различных типов структурных дефектов, включая анионные и катионные вакансии, антиструктурные дефекты и дефекты Шоттки. Взаимодействие указанных

дефектов формирует сложную систему локальных энергетических уровней, ответственных за процессы поглощения, рекомбинации и излучения.

Понимание механизмов образования и трансформации дефектов под воздействием радиации, температуры и условий синтеза является необходимым условием для целенаправленного управления оптическими свойствами шпинелей. Это особенно важно при разработке люминофоров нового поколения, предназначенных для высокоэффективных светодиодных источников света.

1.2.2. Спектральные характеристики шпинели с ионами-активаторами

1.2.2.1. Спектральные характеристики редкоземельных центров

Редкоземельные элементы представляют собой группу химических элементов, включающую лантаноиды, а также скандий и иттрий, близкие к ним по физико-химическим свойствам. В люминесцентном материаловедении наибольший интерес представляют именно ионы лантаноидов благодаря особенностям их электронной структуры.

В группу лантаноидов входят 15 химически близких элементов таблицы Менделеева, в том числе элементы с номерами от 57 (La) до 71 (Lu). Также есть Sc (Z=21) и Y (Z=39). Ионы редкоземельных металлов от Ce^{3+} до Yb^{3+} имеют электроны, которые частично заполняют уровень 4f, поэтому для каждого иона существуют определенные энергетические уровни и они имеют разные оптические свойства.

Электронные энергетические уровни 4f ионов лантаноидов специфичны для каждого иона. На эти энергетические уровни меньше влияет окружающая среда, поскольку 4f-электроны экранируются внешними электронными оболочками $5s^2$ и $5p^6$. Поскольку незаполненные 4f-электроны расположены глубже внутри заполненных 5s- и 5p-слоев и экранируются этими слоями, 4f-электроны РЗЭ-ионов слабо взаимодействуют с кристаллической решеткой (частично энергетический вклад за счет этого взаимодействия составляет всего около 0,01 эВ), но они довольно сильно взаимодействуют друг с другом. Несмотря на то, что РЗЭ-элементы расположены в узлах кристаллической решетки, они все равно имеют свои характерные энергетические уровни. Многие ионы используются в

качестве люминесцентных центров в люминесцентных материалах. Поскольку 4f-электроны эффективно экранируются внешними электронными оболочками $5s^2$ и $5p^6$, энергетические уровни редкоземельных ионов слабо зависят от воздействия кристаллического поля. Вследствие этого спектры их излучения характеризуются высокой структурированностью и состоят из узких линий, обусловленных внутриконфигурационными 4f–4f переходами.

1.2.2.2. Спектральные характеристики иона Eu^{3+} в структуре шпинели

Электронная конфигурация иона Eu^{3+} имеет вид: $1s^22s^22p^6…(4f^6)5s^25p^6$. Как и другие РЗЭ ионы, состояние иона Eu^{3+} по-прежнему является характерным состоянием для европия в дополнение к состоянию иона Eu^{2+}.

Ионы Eu^{3+} являются одними из наиболее эффективных активаторов красного свечения. Их спектры люминесценции характеризуются набором узких линий, соответствующих переходам между уровнями конфигурации $4f^6$, что обеспечивает высокую цветовую чистоту излучения.

В работе [87] спектры возбуждения и фотолюминесценции нанолюминофоров $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ исследованы. Спектры возбуждения фотолюминесценции люминофоров $Mg_{1-x}Al_2O_4:xEu^{3+}$ (x = 1, 3 и 5 мол. %) показаны на рисунке 1.7. При введении Eu^{3+} в $MgAl_2O_4$, ионы Eu^{3+} в первую очередь замещают тетраэдрические позиции катионов Mg. Такое предпочтение объясняется более близкими значениями ионных радиусов Eu^{3+} и Mg^{2+} по сравнению с радиусами Eu^{3+} и Al^{3+}, что делает замещение магниевых позиций энергетически более выгодным.

Полоса переноса заряда в диапазоне от 250 до 450 нм, связанная с переходом $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$, видна в спектрах возбуждения фотолюминесценции (контролируемое излучение $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ при 616 нм) и вызвана переносом электронов с 2p-орбит ионов O^{2-} на ионы Eu^{3+} на 4f-оболочки [88]. Пики, обнаруженные при 361, 379, 392, 410 и 447 нм, соответствовали внутри-4f-переходам $^7F_0\rightarrow{}^5G_3$, $^7F_0\rightarrow{}^5G_4$, $^7F_0\rightarrow{}^5L_6$, $^7F_0\rightarrow{}^5D_3$ и $^7F_0\rightarrow{}^5D_2$ [89,90].

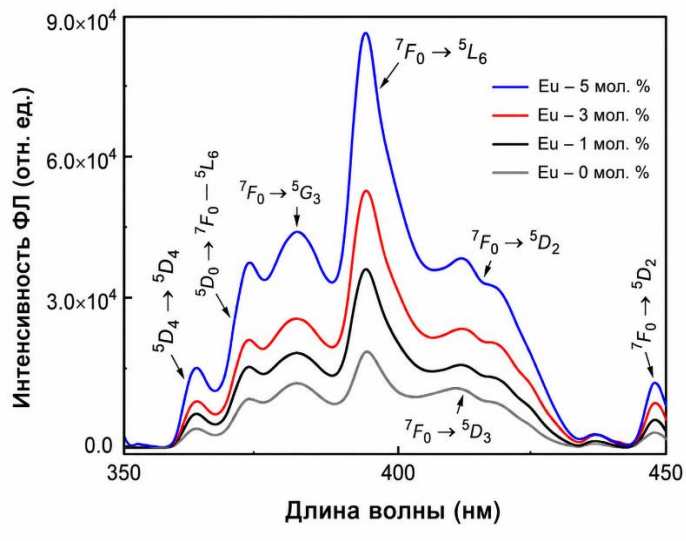


Рисунок 1.7 – Спектры возбуждения фотолюминесценции люминофоров $Mg_{1-x}Al_2O_4:xEu^{3+}$ (x = 1, 3 и 5 мол. %) [87]

На рисунке 1.8 представлены спектры фотолюминесценции нанолюминофоров $Mg_{1-x}Al_2O_4:xEu^{3+}$ (x = 1–9 мол. %) при возбуждении на длине волны 394 нм. В спектрах наблюдаются четыре полосы излучения, соответствующие переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7FJ$ (J = 0, 1, 2 и 3) ионов Eu^{3+}.

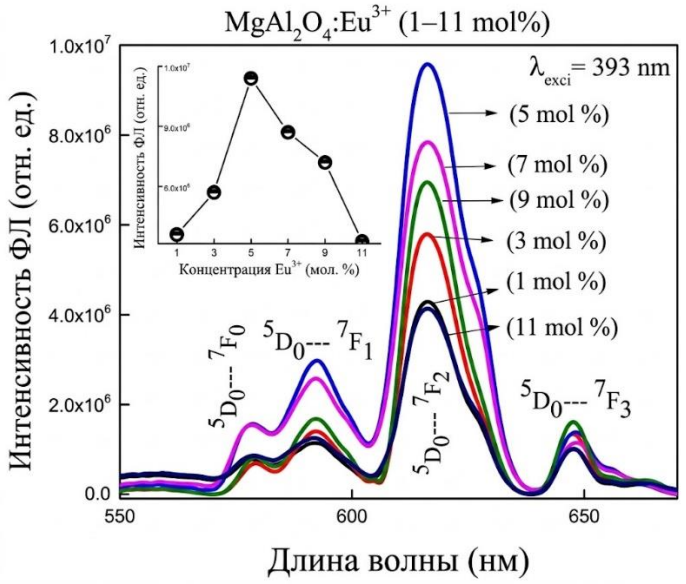


Рисунок 1.8 – Спектры фотолюминесценции (ФЛ) нанолюминофоров $Mg_{1-x}Al_2O_4:xEu^{3+}$ (x = 1–9 мол. %) при возбуждении 394 нм [87]

Установлено, что относительная интенсивность переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ существенно зависит от концентрации активатора. Максимальная интенсивность люминесценции достигается при содержании Eu^{3+}, равном 5 мол. %,

что позволяет рассматривать данную концентрацию как оптимальную для формирования красного излучения.

Подобно тому, как на основе шпинели $MgAl_2O_4$, ионы Eu^{3+}, добавленные в структуру решетки $MgGa_2O_4$, также проявляют характерные люминесцентные свойства.

В работе [91] исследованы спектры возбуждения и фотолюминесценции образцов $Mg_{1-x}Eu_xGa_2O_4$ (x = 3,5 %), представленные на рисунке 1.9. При ультрафиолетовом возбуждении с длиной волны 257 нм образец демонстрирует интенсивную красную люминесценцию. Наиболее выраженной особенностью спектра является интенсивная полоса излучения с максимумом при 613 нм, а также ряд менее интенсивных линий в диапазоне 580–720 нм. Указанные полосы соответствуют переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7FJ$ (J = 0–4) ионов Eu^{3+} и являются характерными для люминесценции европия в шпинельных матрицах.

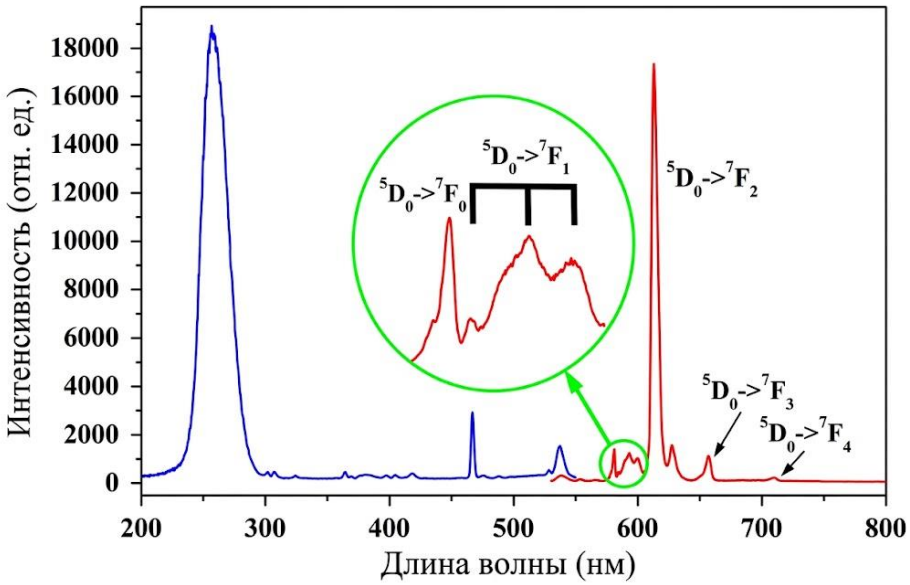


Рисунок 1.9 – Спектры возбуждения при λ_{em} = 613 нм и фотолюминесценции при λ_{ex} = 257 нм иона Eu^{3+} на основе $MgGa_2O_4$ [91]

Спектр возбуждения, зарегистрированный при длине волны мониторинга 613 нм, содержит интенсивную широкую полосу с максимумом около 257 нм. Кроме того, в спектре возбуждения наблюдаются узкие линии в диапазоне 300–550 нм, обусловленные внутриконфигурационными 4f–4f-переходами ионов Eu^{3+}.

Таким образом, ионы Eu^{3+} в шпинельных матрицах $MgAl_2O_4$ и $MgGa_2O_4$ обеспечивают формирование интенсивного красного излучения как при ультрафиолетовом, так и при синем возбуждении. Высокая интенсивность люминесценции и хорошая цветовая чистота излучения позволяют рассматривать данные материалы в качестве перспективных красных люминофоров для белых светодиодных источников света.

1.2.2.3. Спектральные характеристики иона Mn^{2+} в структуре шпинели

Электронная конфигурация иона Mn^{2+} имеет вид $[Ar]3d^5$. При внедрении ионов Mn^{2+} в кристаллическую решетку шпинели энергетические уровни 3d-электронов расщепляются под действием кристаллического поля окружающих анионов. В результате возникают электронные переходы между уровнями d-конфигурации, ответственные за характерную люминесценцию марганца в видимой области спектра.

В работе [92] люминесцентные свойства иона Mn^{2+} на основе шпинели $MgAl_2O_4$ исследованы. На рисунке 1.10 показаны спектры возбуждения и фотолюминесценция образцов $Mg_{1-x}Al_2O_4:xMn^{2+}$ (x = 0,03;0,05;0,07;0,1).

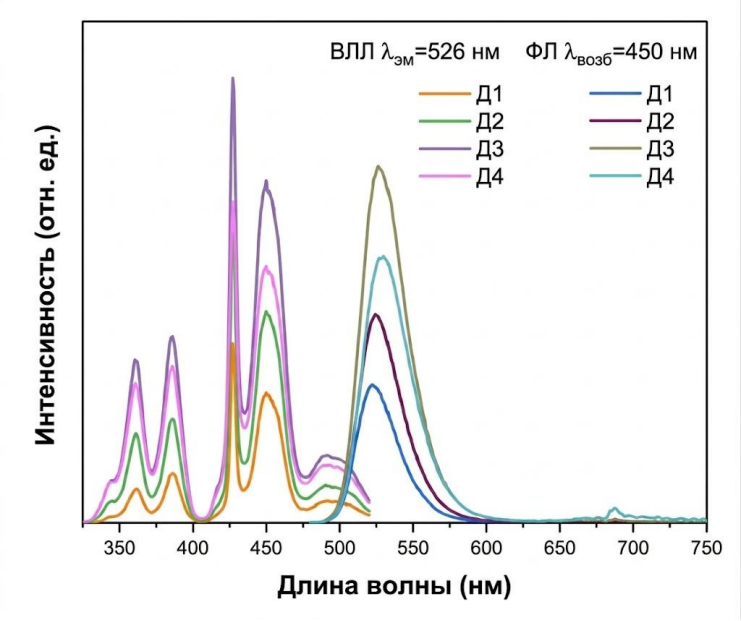


Рисунок 1.10 – спектры возбуждения и фотолюминесценция образцов $Mg_{1-x}Al_2O_4:xMn^{2+}$ (x = 0,03;0,05;0,07;0,1) [92]

При легировании шпинели $MgAl_2O_4$ ионами Mn^{2+} последние преимущественно замещают катионы магния в тетраэдрических позициях кристаллической решетки. Такое распределение обусловлено меньшим различием между ионными радиусами Mg^{2+} (0,072 нм) и Mn^{2+} (0,083 нм) по сравнению с радиусами Al^{3+} (0,054 нм) и Mn^{2+}.

В спектрах возбуждения D1-D4 полосы возбуждения с максимумами при 278 нм, 365 нм, 385 нм, 426 нм и 451 нм связаны с переходом Mn^{2+} из основного состояния $^6A_{1(S)}$ в возбужденные состояния, которые представляют собой $^6A_{1(S)} \rightarrow {}^4A_{2(4F)}$, $^4E_{(D)}$,$^4T_{2(4D)}$, [$^4A_{1(4G)}$,$^4E_{(4G)}$] и $^4T_{2(G)}$ соответственно.

При возбуждении излучением с длиной волны 450 нм все исследованные образцы демонстрируют интенсивную зеленую люминесценцию при комнатной температуре. В спектрах наблюдается узкая эмиссионная полоса с максимумом около 525 нм, обусловленная переходом $^4T_1(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$ тетраэдрически координированных ионов Mn^{2+}. Установлено, что увеличение концентрации активатора сопровождается смещением максимума излучения от 520 до 530 нм и одновременным уширением полосы люминесценции.

Ионы Mn^{2+}, добавленные в структуру $MgGa_2O_4$, также проявляют характерное излучение.

В работе [93] исследованы люминесцентные свойства шпинели $MgGa_2O_4$, активированной ионами Mn^{2+}. Спектры фотолюминесценции, зарегистрированные до и после термического отжига, представлены на рисунке 1.11. Независимо от условий синтеза термообработанные образцы характеризуются более высокой интенсивностью люминесценции по сравнению с исходными порошками.

Хотя абсолютная интенсивность ФЛ была намного ниже, чем у образцов после отжига, только синтезированные частицы, приготовленные из восстановительной среды, демонстрировали характерное зеленое излучение, переход из низшего возбужденного состояния в основное состояние, $^4T_1$ в $^6A_1$, тетраэдрический расположенный Mn^{2+}. Напротив, при использовании воздуха в качестве газа-носителя полученный порошок дает только красное излучение без индуцированного Mn^{2+} зеленого излучения в люминофоре $MgGa_2O_4$:Mn^{2+}. Авторы

пришли к выводу, что красная люминесценция в люминофоре $MgGa_2O_4$:Mn обусловлена присутствием марганца в различных зарядовых состояниях и кристаллографических позициях. При этом зеленое и красное излучение связаны с различными механизмами возбуждения и локальным окружением активаторных центров.

Следует отметить, что эффективность люминесценции активаторных ионов существенно зависит от характера их взаимодействия с кристаллической матрицей шпинели. В частности, локальная симметрия кристаллического поля, степень катионного беспорядка и наличие дефектов оказывают прямое влияние на интенсивность и спектральное положение эмиссионных полос.

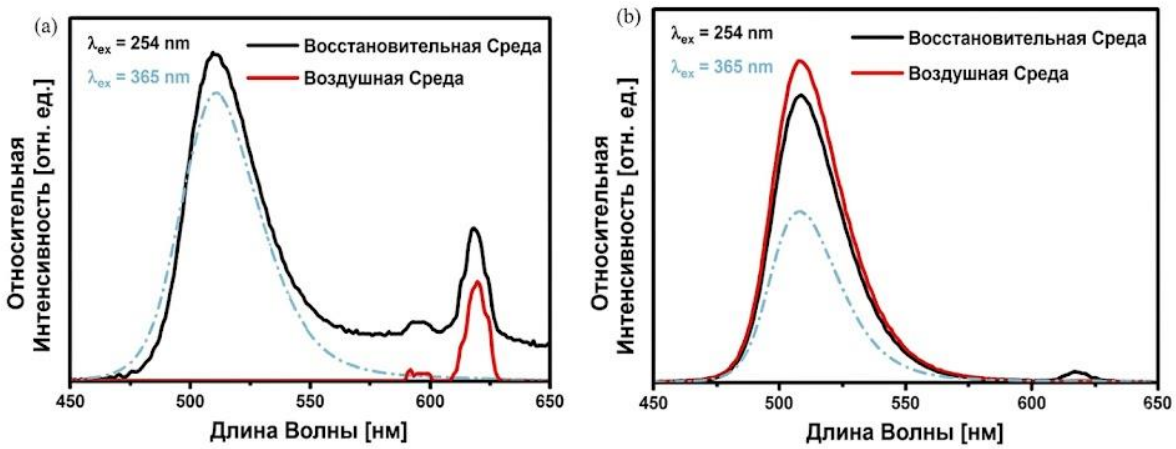


Рисунок 1.11 – Спектры ФЛ порошков $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, полученных при различных условиях распыления. (а) Синтезированный при восстановлении окружающей среды (черный) и атмосферного воздуха (красный). (б) После отжига соответствующих образцов [93]

В результате один и тот же активаторный ион может демонстрировать различные спектральные характеристики в зависимости от типа шпинельной матрицы ($MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ или твердые растворы на их основе), что открывает широкие возможности для спектральной инженерии люминесцентных материалов.

1.2.2.4. Спектральные характеристики иона Cr^{3+} в структуре шпинели

Ионы Cr^{3+} являются одной из наиболее распространенных неконтролируемых примесей в синтетических кристаллах шпинели. Даже при концентрациях порядка 1–10 ppm их присутствие может быть надежно

зарегистрировано методами фотолюминесценции и катодолюминесценции благодаря высокой эффективности излучательных переходов [94].

Электронная конфигурация иона Cr^{3+} имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 (3d^3) 4s^0$. Как и у других ионов переходных металлов, электронная конфигурация иона хрома содержит электроны на атомных d – орбиталях, что приводит к переходам энергетических состояний при возбуждении светом.

При введении в шпинель $MgAl_2O_4$ ионы Cr^{3+} преимущественно замещают катионы алюминия в октаэдрических позициях решетки, не требуя дополнительной зарядовой компенсации. Однако для реальных синтетических образцов характерна определенная степень катионного разупорядочения, что приводит к неоднородному уширению спектральных линий люминесценции [95].

В работе [95] люминесцентные свойства иона Cr^{3+} на основе шпинели $MgAl_2O_4$ исследованы. Образцы шпинели с легированием ионов Cr^{3+} а (0.05−0.2 at% относительно ионов алюминия), были получены в результате высокотемпературного твердофазного синтеза. Спектры люминесценции $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ приведены на рисунке 1.12.

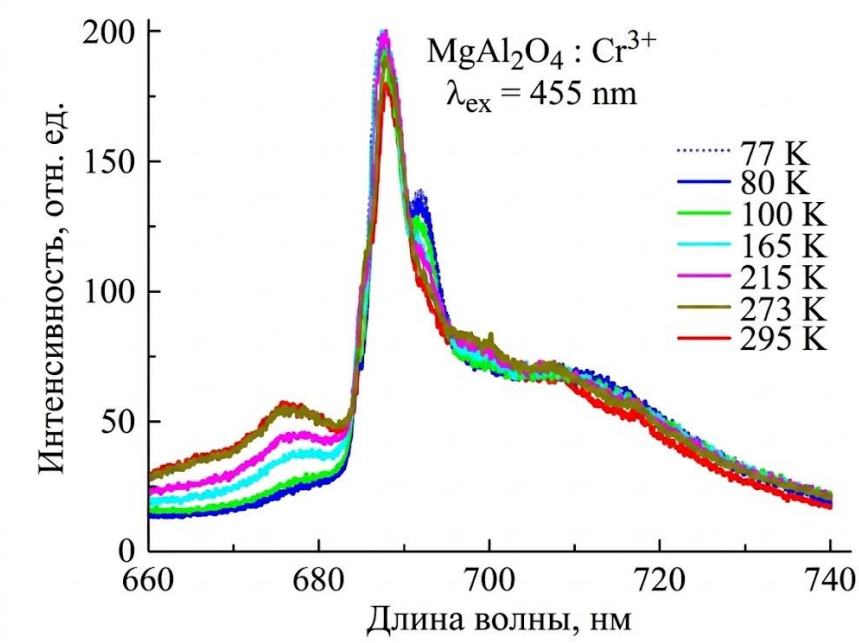


Рисунок 1.12 – Спектры люминесценции $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$, измеренные при различных температурах.

В работе [96], катодолюминесцениция образцов шпинели также выявила наличие ионов Cr^{3+} в качестве примесей (рисунок 1.13).

Спектр свечения – узкая так называемая R-линия излучения, соответствует спин- запрещенному переходу $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$. Для номинально чистого монокристалла, согласно [97], длина волны максимума излучения ионов хрома приходится на 693 нм.

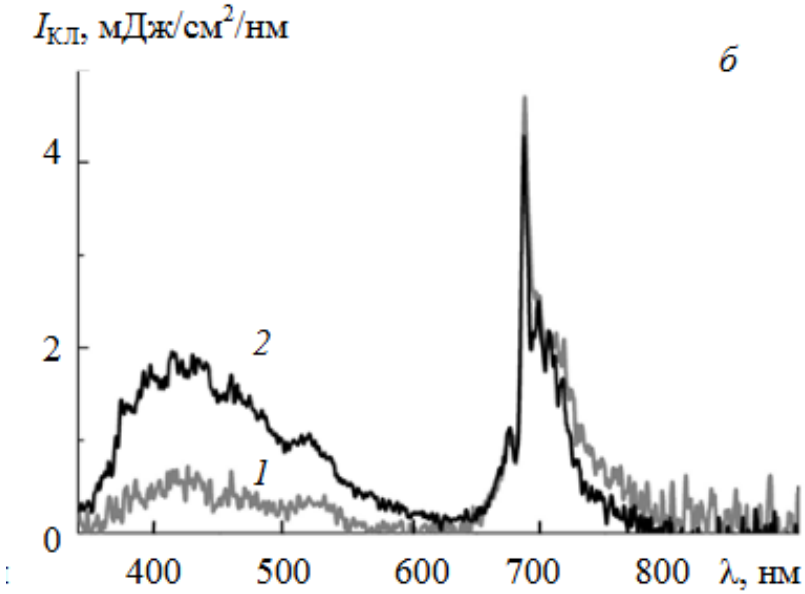


Рисунок 1.13 – Спектр катодолюминесценции шпинели $MgAl_2O_4$ в виде порошка (1) и керамики (2)

Следует отметить, что ионы Cr^{3+} в шпинельных матрицах могут выполнять не только функцию самостоятельных люминесцентных центров, но и участвовать в процессах переноса энергии между различными активаторными и дефектными состояниями. Это существенно влияет на кинетику люминесценции и спектральные характеристики материала.

Таким образом, шпинельные материалы, активированные ионами редкоземельных и переходных металлов, обладают широким спектром люминесцентных характеристик, охватывающим видимую область спектра. Возможность управления спектральным составом излучения путем выбора состава матрицы, типа активатора и условий синтеза делает шпинели перспективным классом люминесцентных материалов для современных оптоэлектронных устройств, в том числе светодиодных источников света.

Анализ опубликованных результатов показывает, что люминесцентные свойства шпинелей существенно зависят не только от химического состава и типа активаторных ионов, но и от способа получения материала, определяющего его фазовый состав, микроструктуру и дефектное состояние. В связи с этим особый интерес представляет рассмотрение существующих методов синтеза шпинельных материалов.

1.3. Методы синтеза шпинели

Шпинельные материалы могут быть получены в различных формах, включая порошки, нанокристаллы, монокристаллы, керамики, в том числе прозрачные керамические материалы. Для их синтеза применяется широкий спектр методов: химические, химико-механические, плазмохимические, высокотемпературные методы плавления (в том числе дуговая плавка), термическое прокаливание, а также золь-гель технологии и их модификации. Выбор конкретного метода синтеза определяется требуемой фазовой чистотой, размером частиц, степенью дефектности структуры и целевыми функциональными свойствами материала.

1.3.1. Метод твердофазных реакций

Метод твердофазного синтеза относится к числу наиболее распространенных способов получения шпинельных материалов. Его основой является взаимодействие порошкообразных исходных компонентов, взятых в стехиометрических соотношениях, при высокотемпературной термообработке. В процессе синтеза происходит диффузионный перенос вещества между реагентами, приводящий к формированию шпинельной фазы.

В работе [98] шпинель $MgAl_2O_4$ была получена методом твердофазного синтеза из порошков MgO и Al_2O_3. Исходные компоненты тщательно перемешивали и прессовали под давлением 4,0 т/см² с формированием таблеток диаметром 1 и 2,5 см. Полученные образцы подвергали длительной термообработке в электрической печи сопротивления при температуре до 1550 °C в течение около 50 часов на воздухе, что обеспечивало образование кристаллической шпинельной структуры.

В работе [99] шпинель $MgGa_2O_4$ была синтезирована аналогичным методом из оксидов MgO и Ga_2O_3. После предварительного измельчения в шаровой мельнице порошки прессовали и подвергали отжигу при температуре 1100 °C в атмосфере аргона в течение 24 часов. Применение данного режима позволило получить фазово-чистую кубическую шпинельную структуру.

Таким образом, метод твердофазных реакций характеризуется технологической простотой и позволяет получать фазово-чистые шпинельные материалы. Однако необходимость использования высоких температур и длительной термообработки ограничивает его эффективность при получении нанокристаллических систем и материалов с контролируемой микроструктурой.

1.3.2. Метод соосаждения

Метод соосаждения основан на совместном осаждении катионов металлов из водных растворов в виде малорастворимых соединений с последующей термической обработкой образующегося прекурсора. К основным параметрам процесса относятся pH среды, температура, концентрация реагентов и условия осаждения, которые оказывают существенное влияние на морфологию, химическую однородность и дисперсность конечного продукта.

В работе [100] для получения шпинели $MgAl_2O_4$ использовали растворы солей магния и алюминия в стехиометрическом соотношении. Осаждение проводили добавлением раствора NH_4OH до достижения pH 9,5–10,5 при температуре около 80 °C. Полученный осадок выдерживали, многократно промывали для удаления побочных продуктов реакции и сушили при 110 °C. Для регулирования функциональных свойств материала в состав прекурсора дополнительно вводили ионы Zn^{2+} и Mn^{2+}.

В работе [101] нанокристаллы $MgGa_2O_4$ были синтезированы из нитратных растворов магния и галлия с использованием аммиака в качестве осаждающего реагента. После осаждения и промывки прекурсор подвергали сушке и последующему прокаливанию при температуре 800 °C, что обеспечивало формирование нанокристаллической шпинельной фазы.

Преимуществом метода соосаждения является возможность получения химически однородных материалов с высокой степенью дисперсности и сравнительно низкой температурой образования шпинельной структуры. Вместе с тем качество конечного продукта существенно зависит от точности контроля параметров процесса осаждения.

1.3.3. Золь-гель метод

Золь-гель метод представляет собой эффективный химический способ синтеза оксидных материалов, основанный на переходе системы из коллоидного состояния в гелеобразное с последующей термической обработкой. Основным преимуществом данного метода является возможность достижения высокой однородности распределения компонентов на молекулярном уровне, что способствует снижению температуры синтеза и улучшению структурной однородности материала.

В работе [102] для синтеза шпинели $MgAl_2O_4$ использовали нитраты магния и алюминия, а также лимонную кислоту в качестве комплексообразующего агента. Полученный раствор нагревали при температуре около 80 °C до образования вязкого золя, который после сушки при 150 °C переходил в гелеобразное состояние. Последующее прокаливание обеспечивало формирование нанокристаллической шпинельной структуры.

В работе [103] методом цитратного золь-гель синтеза были получены нанокристаллы $MgGa_2O_4$, активированные ионами Co^{2+}. Формирование геля осуществлялось путем нагревания раствора нитратов металлов в присутствии лимонной кислоты. После сушки гель подвергали термообработке в интервале температур 500–1000 °C, что приводило к кристаллизации шпинельной фазы.

Несмотря на значительный прогресс в области синтеза шпинельных материалов, получение двойных шпинелей и твердых растворов на их основе остается сравнительно малоизученным направлением. В частности, в работе [51] показана возможность формирования твердых растворов $MgAl_{2-x}Ga_xO_4$ путем высокотемпературного взаимодействия исходных компонентов в температурном диапазоне 973–1473 K.

Таким образом, золь-гель метод обеспечивает высокий уровень химической однородности и позволяет получать нанокристаллические шпинели при сравнительно низких температурах синтеза. Благодаря этим преимуществам данный подход широко используется для получения люминесцентных материалов с контролируемой структурой и составом.

1.3.4. Метод получения керамики на основе шпинели

Химические методы синтеза шпинелей преимущественно приводят к образованию порошков и нанокристаллических материалов. Для получения плотных керамических изделий необходимы дополнительные стадии консолидации, обеспечивающие формирование компактной структуры с заданными физическими свойствами.

Одним из наиболее эффективных способов получения шпинельной керамики является электроимпульсное плазменное спекание (Spark Plasma Sintering, SPS). Метод характеризуется высокой скоростью нагрева, сравнительно коротким временем обработки и одновременным приложением внешнего давления. Благодаря этому удается минимизировать рост зерен и обеспечить высокую плотность материала [104,105].

В работе [106] керамика $MgAl_2O_4$, активированная примесными ионами, была получена методом SPS при температуре около 1400 °C в вакууме. Перед спеканием порошки подвергали ультразвуковому диспергированию и сушке, после чего осуществляли консолидацию в графитовой пресс-форме под давлением.

В литературе также описаны альтернативные подходы к получению шпинельных керамик, включающие повторное измельчение предварительно синтезированной шпинели, введение модифицирующих добавок, грануляцию порошков и последующее высокотемпературное спекание [108,109]. Использование таких технологических приемов позволяет эффективно регулировать плотность, размер зерен, микроструктуру и функциональные свойства керамических материалов.

Таким образом, современные методы получения шпинельных керамик позволяют формировать плотные материалы с контролируемой микроструктурой

и высокими эксплуатационными характеристиками. Особый интерес представляют методы ускоренного спекания, обеспечивающие получение прозрачной и люминесцентной керамики с улучшенными оптическими свойствами.

1.4. Выводы по главе 1

1. Анализ литературных данных показал, что шпинельные материалы – алюминатные и галлатные шпинели и твердые растворы на их основе представляют собой перспективный класс люминесцентных материалов благодаря высокой химической и термической стабильности, развитым возможностям изоморфного замещения катионов и широким возможностям управления спектрально-люминесцентными характеристиками.

2. Установлено, что люминесцентные свойства шпинелей определяются как особенностями их кристаллической структуры, так и наличием структурных дефектов, включая анионные и катионные вакансии, антиструктурные дефекты и локальные нарушения катионного распределения. Указанные дефекты оказывают существенное влияние на процессы возбуждения, переноса энергии и излучательной рекомбинации.

3. Показано, что введение ионов редкоземельных элементов и переходных металлов в шпинельные матрицы позволяет получать эффективные люминофоры с излучением в различных областях спектра. Наиболее перспективными активаторами являются ионы Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} и Cr^{3+}, обеспечивающие интенсивную люминесценцию и возможность реализации процессов переноса энергии между активаторными центрами.

4. Анализ опубликованных данных свидетельствует о том, что изменение катионного состава шпинельной матрицы оказывает существенное влияние на параметры кристаллической решетки, локальное кристаллическое поле и спектрально-люминесцентные характеристики активаторных центров. В связи с этим особый интерес представляет исследование двойных шпинелей системы $MgAlGaO_4$, позволяющих целенаправленно регулировать свойства люминесцентных материалов путем частичного замещения ионов алюминия ионами галлия.

5. Установлено, что для получения шпинельных материалов применяются различные методы синтеза, включая твердофазный синтез, соосаждение, золь-гель технологии и методы консолидации керамических материалов. Несмотря на значительное количество исследований, возможности радиационного синтеза шпинелей под действием высокоэнергетических электронов изучены недостаточно полно, особенно для сложных и многокомпонентных шпинельных систем.

6. Установлено, что для получения шпинельных материалов применяются различные методы синтеза, включая твердофазный синтез, соосаждение, золь-гель технологии и методы консолидации керамических материалов. Несмотря на значительное количество исследований, возможности радиационного синтеза шпинелей под действием высокоэнергетических электронов изучены недостаточно полно, особенно для сложных и многокомпонентных шпинельных систем..

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Ускоритель электронов для синтеза

Для синтеза исследуемых материалов в настоящей работе использовался ускоритель электронов ЭЛВ-8, входящий в состав экспериментального стенда на базе промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6 по обработке материалов концентрированным электронным пучком, выпущенным в атмосферу Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, входящий в перечень уникальных научных установок научно-технологической инфрастуктуры Российской Федерации [107].

Применение мощных потоков высокоэнергетических электронов позволяет реализовать радиационно-стимулированный синтез шпинельных материалов за счет интенсивного энерговыделения в облучаемом объеме и инициирования процессов фазообразования в течение коротких временных интервалов. При взаимодействии электронного пучка с материалом формируется каскад вторичных электронов, энергия которых расходуется на разрыв химических связей и образование новых структурных конфигураций. Таким образом, радиационное воздействие проводить синтез новых неорганических материалов без необходимости длительной термической диффузии, введения катилизаторов, что особенно важно для получения тугоплавких оксидных соединений, включая шпинели.

В ИЯФ СО РАН разработана линейка ускорителей электронов типа ЭЛВ с энергией от 0,4 до 3 МэВ и током пучка до 130 мА при максимальной выходной мощности до 400 кВт. Особое место занимает ускоритель ЭЛВ-6 с энергией электронов 1,4–2,5 МэВ и мощностью до 100 кВт. Все установки обладают высоким коэффициентом полезного действия (70–80%), что делает их эффективными для технологического применения. Некоторые технические характеристики ускорителей типа ЭЛВ приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные технические характеристики ускорителей серии ЭЛВ

Тип	Диапазон энергий, МэВ	Мощность в пучке, кВт	Максимальный ток пучка, мА
ЭЛВ - мини	0,2 – 0,4	20	50
ЭЛВ-0.5	0,4 – 0,7	25	40
ЭЛВ-1	0,4 – 0,8	25	40
ЭЛВ-6	0,8 – 1,2	100	100
ЭЛВ-8	1,0 – 2,5	90	50
ЭЛВ-6М	0,75 – 1,0	160	200
ЭЛВ-12	0,6 – 1,0	400	400

Ускоритель ЭЛВ-8 ИЯФ СО РАН, используемый в настоящей работе, представлен на рисунке 2.1. Он обеспечивает формирование электронного пучка с энергией 1,4–2,5 МэВ и током до 100 мА. Регулирование мощности осуществляется изменением тока эмиттера, что позволяет гибко управлять условиями радиационного воздействия.

Конструктивно ускоритель включает вакуумную камеру, систему формирования и вывода пучка, систему вакуумирования, высоковольтный источник питания, систему управления и газовую систему. Вывод электронного пучка в атмосферу осуществляется через многоступенчатую диафрагменную систему с последовательным снижением давления от вакуума до атмосферного уровня.

Система вывода пучка включает три последовательно расположенные камеры с диафрагмами, обеспечивающими ступенчатое изменение вакуума (от атмосферного до 10^{-4} Па). Магнитные линзы используются для фокусировки пучка в области выходных отверстий.

Мощный пучок электронов высокой энергии выходит из камеры, диаметр отверстий выходной диафрагмы которой составляет 2 мм. После выхода пучок имеет коническую форму. Распределение электронов по энергиям в сечении пучка имеет гаумову форму.

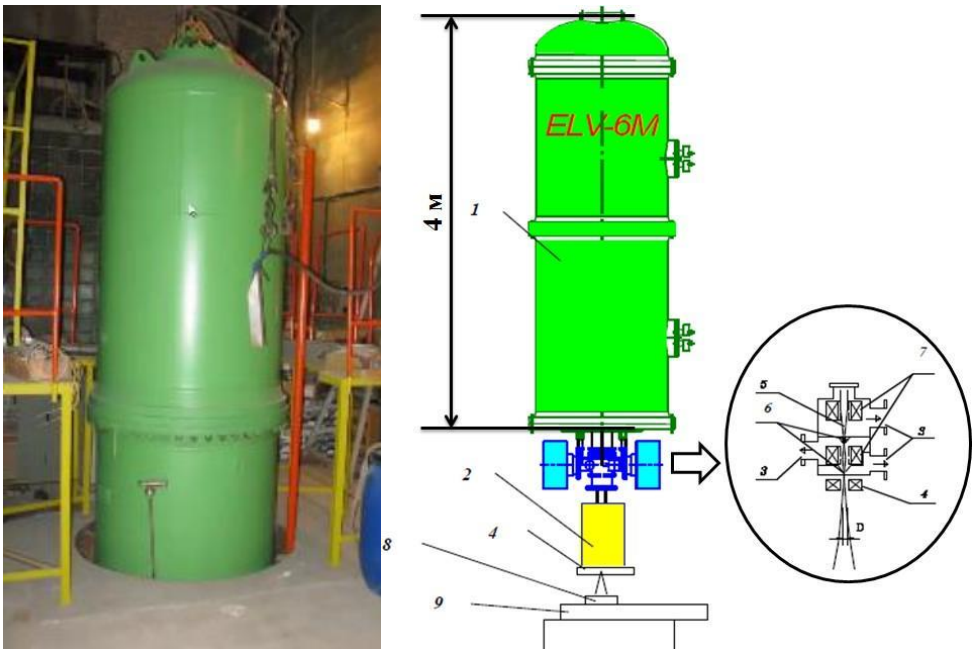


Рисунок 2.1 – Оборудование для генерации концентрированного электронного пучка: 1 – ускоритель электронов, 2 – выпускное устройство, 3 – 7 – элементы конструкции выпускного устройства, 8 – обрабатываемое изделие, 9 – перемещающийся стол-манипулятор. Отдельно показана схема выпускного устройства: 3 – линии вакуумной откачки, 4 – электромагнитное сканирующее устройство, 5 –огибающая линия пучка, 6 – диафрагмы, отделяющие камеры откачки с разными уровнями вакуума, 7 – магнитные линзы

Электромагнитное сканирующее устройство, позволяет манипулировать электронным лучом в атмосфере и отклонять его от вертикали на угол 45°. Для защиты вакуумной системы от попадания загрязнений и обеспечения дополнительного охлаждения в процессе работы плоскость выходного отверстия обдувается потоком воздуха.

2.2. Методы исследования морфологии, микроструктуры и фазового состава

Морфология синтезированных образцов шпинели керамики люминофоров и активированного ионами редкоземельных и переходных металлов изучалась с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi TM – 3030. Внешний вид СЭМ Hitachi TM – 3030 показан на рисунки 2.2. Настольный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi TM3030 – это полноценный

инструмент для анализа поверхности любого материала с увеличением до 30 000х и разрешением до 25 нм. Микроскоп позволяет исследовать непроводящие образцы без покрытия токопроводящим материалом (золотой пленкой и т.п.). Детектор обратно-рассеянных электронов позволяет наблюдать объемные образцы с затенением и объемным контрастом (в отличие от обычного топографического контраста). Прилагаемый энерго-дисперсионный микроанализатор предназначен для определения элементного состава исследуемых проб (диапазон определяемых элементов от Б до У), а также может выполнять продольные, картографические (строить карту распределения элементов по площади) или выполнять автоматический поиск, анализ и классификацию микрочастиц.

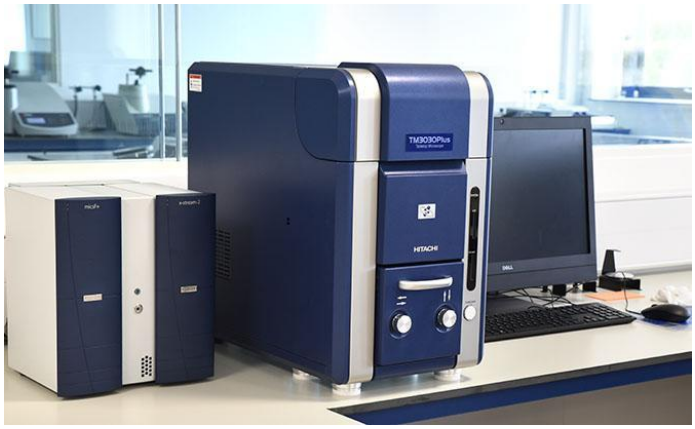


Рисунок 2.2 – Настольный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi TM3030

В работе использовался режим обратно-рассеянных электронов, что позволило получать контрастное изображение, отражающее как морфологию поверхности, так и особенности плотности материала. Дополнительно применялся энергодисперсионный анализ (EDS) для определения элементного состава и распределения элементов в образцах.

Измерения проводились при ускоряющем напряжении 15 кВ с использованием системы Bruker XFlash MIN SVE. Пример морфологии образцов приведен на рисунке 2.3.

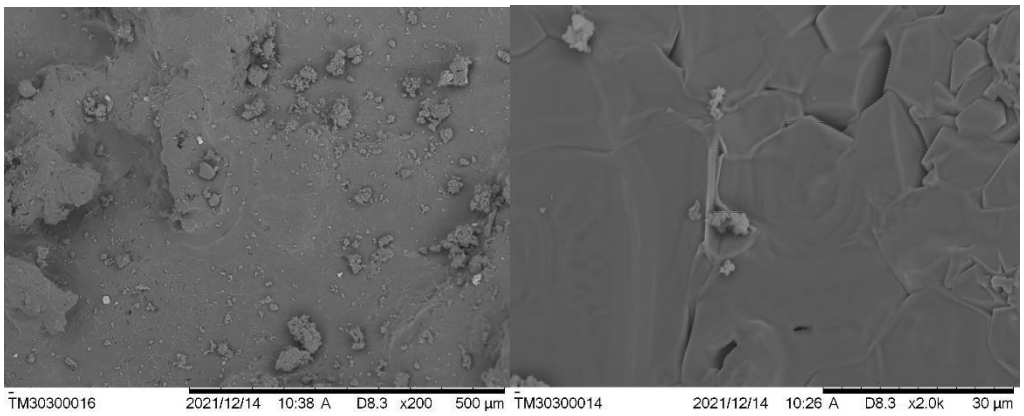


Рисунок 2.3 – СЕМ изображения поверхности образцов керамики $MgAl_2O_4$ с увеличением 200х и 2000х

Фазовый состав синтезированных материалов исследовался методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония), представленном на рисунке 2.4. Прибор работает в геометрии θ–θ и предназначен для анализа кристаллической структуры, фазового состава и степени кристалличности материалов.



Рисунок 2.4 – Внешний вид XRD-7000

Серия XRD-7000 представлена двумя моделями XRD-7000S и XRD-7000L, с разным расстоянием хода рентгеновского пучка до основания приставки (85 мм и 220 мм соответственно). Модель XRD-7000L создана прежде всего для анализа образцов большого размера до 400 мм х 550 мм х 400 мм.

В работе использовался прибор XRD-7000S. Измерения проводились в диапазоне 15–90°, с использованием CuKα-излучения при напряжении 40 кВ и токе 30 мА.



Рисунок 2.5 – Внешний вид SALD-7101

Измерения дисперсности всех исходных материалов проводили методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц Shimadzu SALD-7101. Внешний вид SALD-7101 показан на рисунки 2.5.

В качестве полупостоянного источника света используется УФ-полупроводниковый лазер (длина волны: 375 нм). Детектор состоит из 76 элементов спереди, одного элемента сбоку и 4 элементов сзади, всего 81 элемент. Кроме того, во всех детекторах используются высокочувствительные световые рецепторы, поддерживающие длину волны УФ-полупроводникового лазера. Стандартное программное обеспечение WingSALD поставляется в стандартной комплектации. Он предлагает универсальную обработку данных и простую высокоскоростную работу, соответствующую любым целям и требованиям обработки.

2.3. Методы исследования оптических и люминесцентных свойств

При взаимодействии электронного пучка с веществом происходит возбуждение широкого спектра электронных состояний, поскольку энергия электронов (1–1000 кэВ) значительно превышает ширину запрещенной зоны оксидных материалов. В результате возникают различные радиационно-стимулированные процессы, включая катодолюминесценцию, которая используется для анализа оптических свойств синтезированных образцов.

Система измерения импульсной катодолюминесценции представлена на рисунке 2.6.

Спектры и кинетические характеристики затухания АМШ-люминофоров исследовались при возбуждении пучка электронов вакуумным диодом ГИН-600 (средняя энергия электронов Ее = 250 кэВ, длительность импульса на полувысоте ~15 нс). Интегральные спектры КЛ записывали на волоконном спектрометре AvaSpec-2048 (спектральный диапазон 200–1100 нм, спектральное разрешение 2,1 нм). Спектры с временным разрешением и кинетику затухания люминесценции измеряли с помощью решеточного монохроматора МДР-23, регистрировали фото-умножителем ФЭУ-84 и цифровым осциллографом Tektronix DPO3034 (300 МГц).

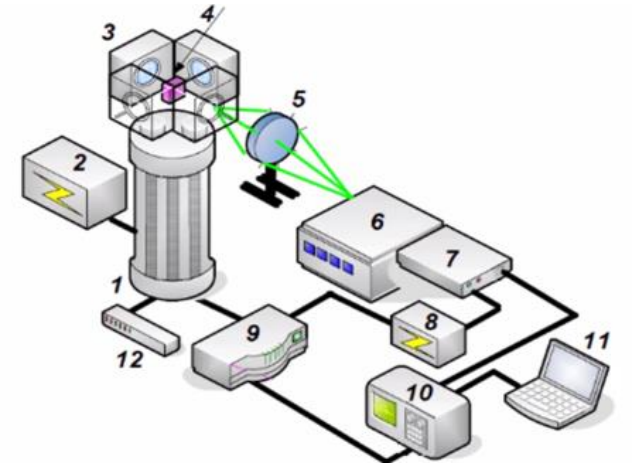


Рисунок 2.6 – Система измерения импульсной катодолюминесценции: 1 – импульсный наносекундный сильноточный ускоритель электронов; 2 – блок питания ускорителя; 3 – измерительная камера; 4 – исследуемый образец; 5 – линзовая система; 6 – монохроматор; 7 – ФЭУ; 8 – блок питания ФЭУ; 9 – генератор импульсов ГИ-1; 10 – осциллограф; 11 – ПК; 12 – пульт управления

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были измерены с использованием флуоресцентного спектрофотометра Agilent Cary Eclipse. Внешний вид флуоресцентного спектрофотометра *Agilent Cary Eclipse* приведен на рисунке 2.7.

В спектрофотометре используется высокопроизводительный двойной фото-умножитель R928 со скоростью сканирования 24000 нм/мин, используется ксеноновый источник вспышки мощностью 80 Гц, широкий спектральный

диапазон от 190 до 1100 нм со ступенчатой точностью волны ±1,5 нм, ширина полосы может изменяться на разные отношения 1,5; 2,5; 5; 10; 20 нм.



Рисунок 2.7 – Внешний вид флуоресцентного спектрофотометра *Agilent Cary Eclipse*

Для измерения яркости синтезированных образцов использовался яркометр CS-200 (рисунок 2.8).

Метод спектральной коррекции совмещает дифракционную решетку с линейной фотодиодной матрицей. Апертурное зеркало устраняет несоосность прицела видоискателя и точки фактического измерения. Диаметр площади поверхности синтезированной люминофорной керамики, задается телескопической системой яркометра.



Рисунок 2.8 – Яркометр CS-200 *chorma meter*

Светофильтр использовался для того, что не попадало излучение чипа в яркометр. Диапазон измерений яркости от 0,01 кд/м^2 до 20 000 000 кд/м^2, время измерения от 0,5 до 60 с.

2.4. Вывод по главе 2

В данной главе рассмотрены основные экспериментальные установки, приборы и методы исследования, использованные для синтеза и комплексной характеристики шпинельных материалов, полученных в рамках настоящей работы.

1. Для получения исследуемых шпинельных материалов использован метод радиационного синтеза с применением ускорителя электронов ЭЛВ-6 ИЯФ СО РАН. Использование высокоэнергетических электронов с энергией до 2,5 МэВ обеспечивает локальное энерговыделение высокой плотности и позволяет осуществлять синтез керамических шпинелей в условиях интенсивного радиационного воздействия.

2. Для исследования структуры и морфологии синтезированных материалов использован комплекс современных методов физического материаловедения, включающий сканирующую электронную микроскопию, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, рентгенофазовый анализ и лазерную дифракцию. Применение указанных методов позволило определить фазовый состав, микроструктуру, элементный состав и дисперсные характеристики исследуемых образцов.

3. Оптические и люминесцентные свойства синтезированных материалов исследованы методами катодолюминесценции и фотолюминесценции с использованием комплекса спектральной аппаратуры. Дополнительно проведены измерения яркости полученных люминофорных материалов. Совокупность использованных методов обеспечила комплексную характеристику структурных и люминесцентных свойств шпинелей и создала экспериментальную основу для анализа результатов, представленных в последующих главах диссертации.

ГЛАВА 3. РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛЬНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

3.1. Метод радиационного синтеза

Радиационный синтез представляет собой перспективный метод получения сложных оксидных материалов, основанный на воздействии мощных потоков высокоэнергетических электронов на исходные порошковые композиции. В отличие от традиционного твердофазного синтеза данный метод позволяет реализовать процессы фазообразования за существенно более короткое время без применения длительной высокотемпературной термообработки.

Под действием ускоренных электронов в облучаемом объеме происходит интенсивное образование электронно-дырочных пар, дефектов кристаллической структуры и активных центров, способствующих ускорению массопереноса и твердофазных реакций. Высокая плотность вводимой энергии обеспечивает быстрый нагрев отдельных участков шихты до температур, достаточных для образования шпинельной структуры. При этом длительность процесса синтеза существенно сокращается по сравнению с традиционными технологиями спекания.

В настоящей работе радиационный синтез использовался для получения алюминатных и галлатных шпинелей: $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $MgAlGaO_4$, $ZnAl_2O_4$, $ZnAlGaO_4$, активированных ионами редкоземельных элементов и переходных металлов [А1, А2, А5, А6]. Схема процесса синтеза представлена на рисунке 3.1.

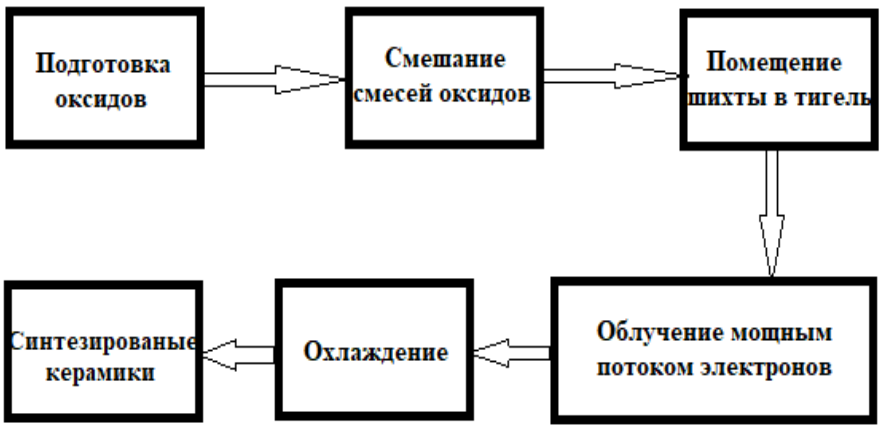


Рисунок 3.1 – Процесс синтеза образцов радиационным методом

Этап 1: Подготовка смесей оксидов

Для получения шпинелей с легированием редкоземельных элементов или переходных металлов по радиационном методе, использовались исходные оксидные реагенты высокой степени чистоты MgO, ZnO, Al_2O_3, Ga_2O_3, Ce_2O_3, Er_2O_3, Eu_2O_3, MnO. Характеристики порошков оксидов металлов приведены на таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики порошков оксидов металлов

№	Состав	Чистота (%)	Марка	Страна
1	MgO	99,90	М2 ГОСТ 4526-75	Россия
2	MgO	99,90	K11	Китай
3	ZnO	99,90	K9	Китай
4	Al_2O_3	99,90	F800/M10	Россия
5	Al_2O_3	99,99	K7	Китай
6	Ga_2O_3	99,99	K8	Китай
7	Er_2O_3	99,99	K3	Китай
8	Eu_2O_3	99,99	K2	Китай
9	MnO	99	ТУ 6-09-2165-77	Россия

Дополнительно следует отметить, что все исходные оксиды характеризовались высокой химической чистотой, что является необходимым условием для получения однофазных люминесцентных материалов. Присутствие посторонних примесей даже в небольших концентрациях может приводить к образованию дополнительных дефектных центров, влияющих на процессы переноса энергии и люминесцентные характеристики синтезируемых шпинелей. Поэтому при подготовке шихты использовались реактивы квалификации не ниже 99 %.

Выбор оксидной формы активаторов обусловлен их высокой химической стабильностью, удобством дозирования и возможностью равномерного распределения в объеме исходной порошковой смеси.

Массовые соотношения исходных оксидов рассчитывались в соответствии со стехиометрией реакций:

$$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4 \quad (3.1)$$

$$MgO + Ga_2O_3 \rightarrow MgGa_2O_4 \quad (3.2)$$

$$ZnO + Al_2O_3 \rightarrow ZnAl_2O_4 \quad (3.3)$$

$$2MgO + Al_2O_3 + Ga_2O_3 \rightarrow 2MgAlGaO_4 \quad (3.4)$$

$$2ZnO + Al_2O_3 + Ga_2O_3 \rightarrow 2ZnAlGaO_4 \quad (3.5)$$

В соответствии с реакцией 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 и 3.5 для образования 1 моля $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$ требуется 1 моль MgO (ZnO) и 1 моль Al_2O_3 (Ga_2O_3), для получения 2 моля $MgAlGaO_4$ ($ZnAlGaO_4$) требуется 2 моля MgO (ZnO), 1 моля Al_2O_3 и 1 моля Ga_2O_3.

Молярные массы MgO, ZnO, Al_2O_3, Ga_2O_3, $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAlGaO_4$ и $ZnAlGaO_4$ равны:

$$M_{MgO} = 24,31 + 16 = 40,31 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{ZnO} = 65,38 + 16 = 81,38 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{Al2O3} = 26,98 \times 2 + 16 \times 3 = 101,96 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{Ga2O3} = 69,72 \times 2 + 16 \times 3 = 187,44 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{MgAl2O4} = 24,31 + 26,98 \times 2 + 16 \times 4 = 142,27 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{MgGa2O4} = 24,31 + 69,72 \times 2 + 16 \times 4 = 227,75 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{ZnAl2O4} = 65,38 + 26,98 \times 2 + 16 \times 4 = 183,34 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{MgGaAlO4} = 24,31 + 69,72 + 26,98 + 16 \times 4 = 185,01 \text{ (г/моль)}$$

$$M_{ZnGaAlO4} = 65,38 + 69,72 + 26,98 + 16 \times 4 = 226,08 \text{ (г/моль)}$$

Тогда массовая доля оксида магния и алюминия в смеси для синтеза $MgAl_2O_4$ равна:

$$D_{MgO} = \frac{M_{MgO}}{M_{MgAl2O4}} = \frac{40,31}{142,27} = 0,283$$

$$D_{Al2O3} = \frac{M_{Al2O3}}{M_{MgAl2O4}} = \frac{101,96}{142,27} = 0,717$$

Массовая доля оксида магния и галлия в смеси для синтеза $MgGa_2O_4$ равна:

$$D_{MgO} = \frac{M_{MgO}}{M_{MgGa2O4}} = \frac{40,31}{227,75} = 0,177$$

$$D_{Ga2O3}=\frac{M_{Ga2O3}}{M_{MgGa2O4}}=\frac{187,44}{227,75}=0,823$$

Массовая доля оксида магния и галлия в смеси для синтеза $ZnAl_2O_4$ равна:

$$D_{ZnO}=\frac{M_{ZnO}}{M_{ZnAl2O4}}=\frac{81,38}{183,34}=0,444$$

$$D_{Al2O3}=\frac{M_{Al2O3}}{M_{ZnAl2O4}}=\frac{101,96}{183,34}=0,556$$

Массовая доля оксида магния, алюминия и галлия в смеси для синтеза $MgAlGaO_4$ равна:

$$D_{MgO}=\frac{2M_{MgO}}{2M_{MgAlGaO4}}=\frac{2x40,31}{2x185,01}=0,218$$

$$D_{Al2O3}=\frac{M_{Al2O3}}{2M_{MgAlGaO4}}=\frac{101,96}{2x185,01}=0,276$$

$$D_{Ga2O3}=\frac{M_{Ga2O3}}{2M_{MgAlGaO4}}=\frac{187,44}{2x185,01}=0,506$$

Массовая доля оксида магния, алюминия и галлия в смеси для синтеза $ZnAlGaO_4$ равна:

$$D_{ZnO}=\frac{2M_{ZnO}}{2M_{ZnAlGaO4}}=\frac{2x81,38}{2x226,08}=0,360$$

$$D_{Al2O3}=\frac{M_{Al2O3}}{2M_{ZnAlGaO4}}=\frac{101,96}{2x226,08}=0,225$$

$$D_{Ga2O3}=\frac{M_{Ga2O3}}{2M_{ZnAlGaO4}}=\frac{187,44}{2x226,08}=0,415$$

Таким образом, для приготовления смеси стехиометрического состава шпинелей необходимо смешать исходные оксиды металлов в соотношении, указанном в таблице 3.2. Активаторы вводились в виде оксидов в количестве 0,5 или 1 вес.% [A1, A2, A5, A7, A9].

Таблица 3.2 – Соотношение исходных порошков металлов в смеси

Тип шпинелей	Соотношение исходных порошков металлов (%)			
	MgO	ZnO	Al_2O_3	Ga_2O_3
$MgAl_2O_4$	28,3	-	71,7	-
$MgGa_2O_4$	17,7	-	-	82,3
$MgAlGaO_4$	21,8	-	27,6	50,6
$ZnAl_2O_4$	-	44,4	55,6	-
$ZnAlGaO_4$	-	36,0	22,5	41,5

Полученные массовые соотношения использовались для приготовления шихты стехиометрического состава. Масса каждой партии рассчитывалась с учетом содержания активирующей добавки. При введении активаторов осуществлялась соответствующая корректировка содержания основных компонентов таким образом, чтобы сохранялось заданное соотношение катионов в структуре шпинели.

Следует отметить, что даже незначительное отклонение от стехиометрии способно оказывать существенное влияние на процесс формирования шпинельной структуры. Избыток одного из компонентов может приводить к появлению вторичных фаз, увеличению концентрации структурных дефектов и изменению оптических свойств синтезируемых материалов. Поэтому расчет состава шихты выполнялся с высокой точностью.

Этап 2: Смешивание порошков оксидов

Перед смешением все порошки предварительно выдерживали в лабораторных условиях до достижения температурного равновесия с окружающей средой. Необходимые количества компонентов взвешивались на аналитических весах с точностью не хуже ±0,1 мг.

Процесс смешения является одним из наиболее важных этапов подготовки шихты, поскольку степень однородности распределения компонентов напрямую влияет на полноту протекания твердофазных реакций при радиационном воздействии. Недостаточная гомогенизация смеси может приводить к локальному отклонению состава и образованию остаточных фаз исходных оксидов.

Используемый смеситель обеспечивает как макроскопическое перемешивание за счет вращения сосуда, так и локальное разрушение агломератов посредством вращающейся лопасти. Такое сочетание позволяет получить высокую степень однородности распределения частиц различных оксидов по всему объему шихты.

После завершения перемешивания смесь представляла собой однородный порошок без визуально наблюдаемых агломератов и расслоений.

Для синтеза готовилась шихта с стехиометрическим составом, порошки смешивались смесителем, основные компоненты и схема которого показана на рисунке 3.2.

Скорость вращения двигателя 7 составляет 34 оборотов в минуту, в течение данного времени порошок успевал осыпаться со стенок сосуда. Внутри сосуда размещаются лопасти 5, которые с помощью двигателя 3 вращаются для дополнительной гомогенизации. Общее время перемешивания порошка обычно составляло 2 часа.

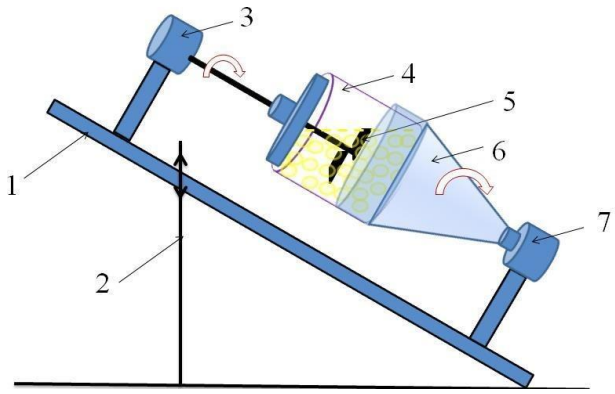


Рисунок 3.2 – Схема смесителя: 1 – рельс, 2 – держатель для регулировки угла наклона сосуда, 3 – двигатель для вращения лопасти, 4 – стеклянный сосуд, 5 – лопасть, 6 – держатель сосуда, 7 – двигатель для вращения сосуда

Этап 3: Помещение шихты в тигель

Для синтеза использовались специальные тигли, внешний вид которых показан на рисунке 3.3.

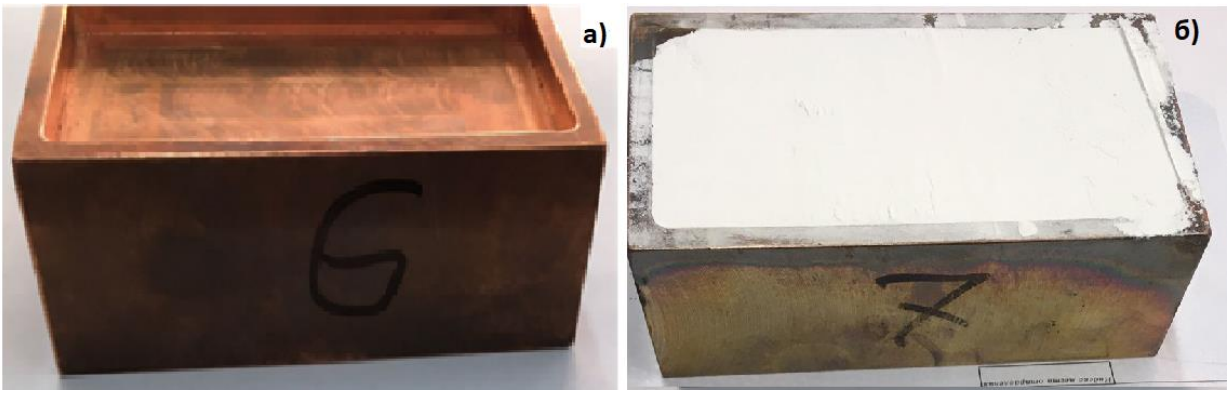


Рисунок 3.3 – Фото тигля: а – без шихты и б – с шихтой

Массивные медные тигли с внешними размерами 110х60х40 мм, используемые для синтеза, имеют углубление площадью 100х50 мм и глубиной 7

или 10 мм в верхней части. Такое исполнение тигля позволяет решить две задачи: 1) обеспечить емкость для смеси порошков и последующего синтеза керамики, 2) обеспечить эффективный теплоотвод, контролируемый температурный режим в процессе облучения. Толщина слоя шихты подбиралась таким образом, чтобы обеспечить эффективное поглощение энергии электронов, при этом исключить чрезмерный перегрев материала и обеспечить выскую эффективность синтеза.

Этап 4-5: Облучение мощным потоком электронов и охлаждение

Тигель устанавливается на массивной металлическом плите, расположенной в месте вывода пучка, проводится юстировка его размещения по трем координатам.

Во время облучения высокоэнергетические электроны проникают в объем порошковой смеси и взаимодействуют с атомами вещества посредством процессов неупругого рассеяния и ионизации. В результате происходит интенсивное выделение энергии, сопровождаемое локальным нагревом, образованием радиационных дефектов и активацией диффузионных процессов.

В отличие от традиционного электического нагрева, при котором тепло поступает к материалу с поверхности, электронный пучок обеспечивает объемное энерговыделение непосредственно внутри шихты (рис. 3.4). Это способствует ускорению формирования шпинельной фазы и сокращению времени синтеза.

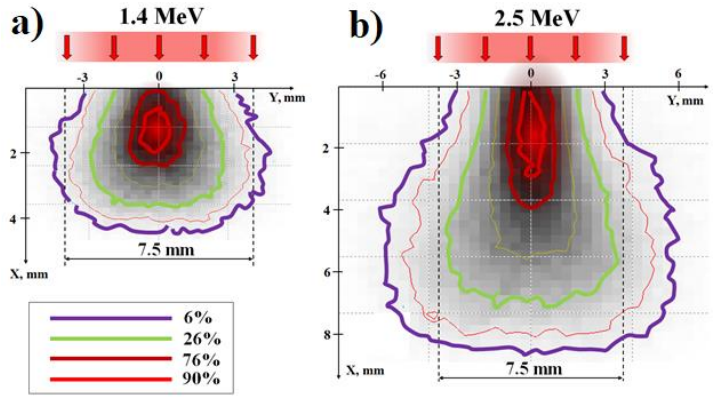


Рисунок 3.4 – Распределение потерь энергии электронов с энергиями 1,4 и 2,5 МэВ при прохождении через смесь порошков оксидов металлов [А4]

Как было показано в работах [А4], [106], максимум энерговыделения при поглощении энергии пучка зависит от энергии электронов. При прохождении через

порошок с объемной плотностью 1,2-1,5 г/см^3, как было задано при моделировании, глубина проникновения электронов в материал составляет 4 мм для энергии электронов 1,4 МэВ и 8 мм для энергии электронов 2,5 МэВ. Максимальная энергия пучка высвобождается на глубине 1 мм и 2 мм для энергий электронов 1,4 МэВ и 2,5 МэВ соответственно.

После завершения облучения образцы подвергались естественному охлаждению на массивной металлической пластине. Постепенное снижение температуры позволяет уменьшить вероятность возникновения термических напряжений и растрескивания синтезированного материала.

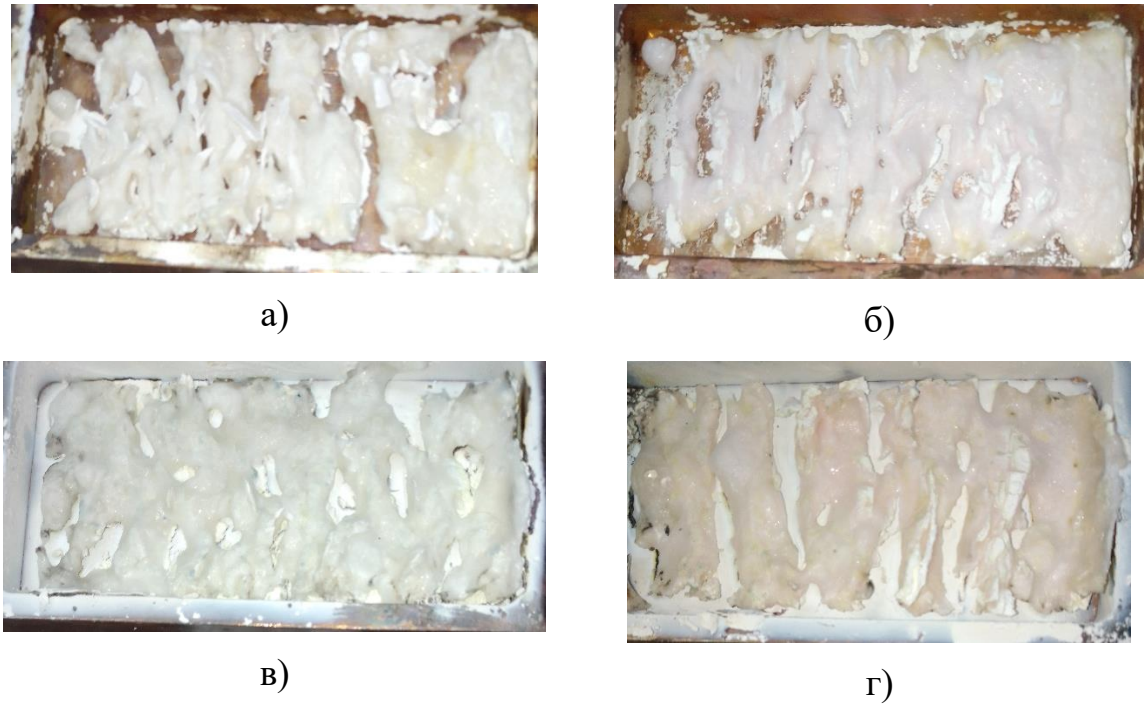


Рисунок 3.5 – Вид синтезированных образцов $MgAl_2O_4$:Eu(а), $MgAl_2O_4$:Er(б); $ZnAl_2O_4$:Eu(а), $ZnAl_2O_4$:Er(б)

Вид синтезированных образцов $MgAl_2O_4$ и $ZnAl_2O_4$ приведен на рисунке 3.5. Полученные результаты показали, что радиационный синтез позволяет эффективно формировать шпинельные структуры различных составов без применения длительной высокотемпературной термообработки [А1, А2, А4, А6]. Морфология и геометрические размеры образцов зависят от параметров облучения, состава исходной шихты и содержания активирующих добавок.

Несмотря на определенные различия между образцами одной серии, обусловленные особенностями распределения плотности мощности электронного пучка и локальными условиями теплообмена, синтезированные материалы демонстрируют воспроизводимые структурные и люминесцентные свойства. Это подтверждает перспективность использования радиационного метода для получения люминесцентных шпинельных керамик различного состава и назначения [А6, А8, А9].

3.2. Режимы обработки шихты и влияние времени радиационной обработки на эффективность радиационного синтеза

Как было описано в п. 2.1, синтез проводился с использованием ускорителя ЭЛВ-8. Электронный пучок выводится в открытую атмосферу через дифференциальную систему откачки с выходным отверстием диаметром 2 мм (рис. 3.6а).

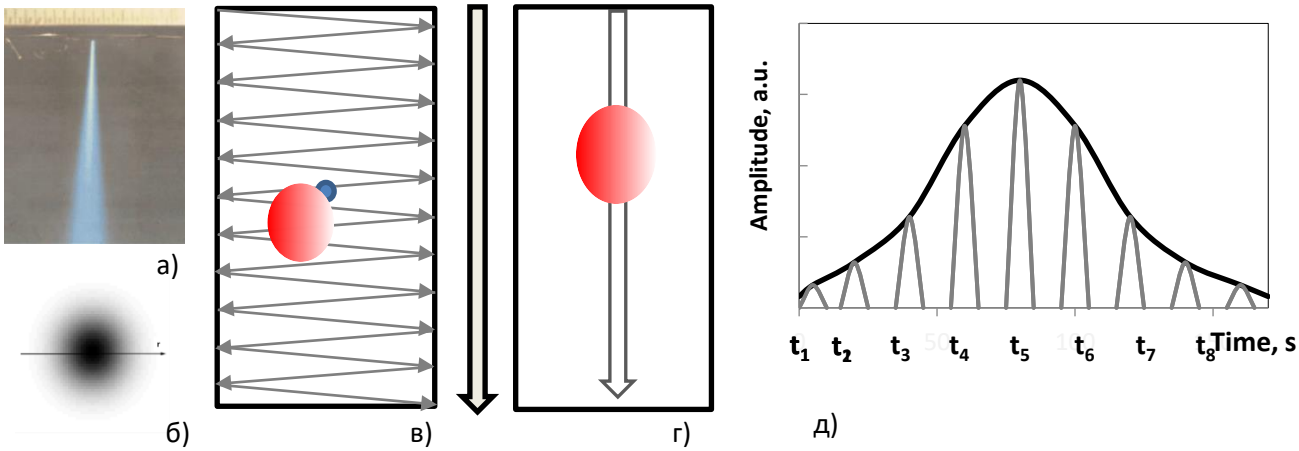


Рисунок 3.6 – Схема облучения тигля с порошковой смесью: фото электронного пучка, испускаемого в атмосферу (а), поперечное сечение пучка (б), схемы режимов «Со сканиррованием» и «Без сканирования» (в и г соответственно); д - распределение импульсов облучения на единицу площади. Обозначения: синий круг — единичная площадь, тонкая стрелка — траектория электронного пучка, широкая стрелка — направление движения тигля.

Тигель с шихтой расположен на расстоянии 70 мм от выходного отверстия. Гауссовый пучок формирует пятно диаметром 10 мм на поверхности порошковой загрузки (рис. 3.6б). Тигли нагреваются до высоких температур во время синтеза,

поэтому они установлены на массивном металлическом столе, обеспечивающем быстрый отвод тепла. Тигли могут перемещаться вдоль сканирующего (или стационарного) пучка с заданной скоростью.

Очевидно, что скорость перемещения тигля под пучком будет влиять, во-первых, на интегральную поглощеную дозу объемом порошка, во-вторых, определять тепловые режимы, при которых происходит синтез материалов. Поэтому было необходимо выяснить, каковы закономерности данного вляния.

Для решения данной задачи, на примере модельного объекта ИАГ, были проведены эксперименты с варьированием скорости синтеза в диазоне 0,125 до 2,5 см/с. Для соблюдения равенства поглощенных доз элементарным участком при радиационной обработке пропорционально изменялась плотность мощности пучка. Эксперименты проводились в режиме «без сканирования».

Как показали результаты исследования, представленные в таблице 3.3, чем выше скорость обработки шихты, (что аналогично скрорости протяжки тигля под пучком), тем выше эффективность процесса синтеза. Так, при скорости 0,125 см/с выход составляет около 60%, тогда как при 2,5 см/с – достигается эффективность ~97%.

Таблица 3.3.−Характеристики результатов радиационного синтеза образцов керамики при интегральной дозе облучения W_d =22 кДж/см^2

Скорость, см/с	Время облучения, с	Плотность мощности эл. пучка кВт/см^2	Масса шихты, г	Масса образца керамики, г	Выход, %
2.5	0.4	55	50.92	49.33	96,88
1.0	1.0	22	50.27	48.18	95,84
0,5	2.0	11	50.40	45.52	90,31
0.25	4.0	5.5	50.60	38.89	76,85
0.125	8.0	2.8	49.93	34.58	69,26

3.3. Влияние морфологии исходных оксидных порошковых композиций на эффективность радиационного синтеза шпинелей

Одним из важнейших факторов, определяющих эффективность радиационного синтеза керамических материалов, является состояние исходной

порошковой смеси. Помимо химического состава шихты, существенное влияние на процессы формирования новой фазы оказывают размеры частиц, распределение их по размерам, степень агломерации и однородность смешивания компонентов.

В условиях радиационного синтеза взаимодействие ускоренных электронов с веществом сопровождается интенсивным энерговыделением, локальным нагревом и образованием большого количества радиационных дефектов. Эффективность этих процессов определяется не только параметрами электронного пучка, но и геометрическими характеристиками частиц исходных компонентов. При уменьшении размеров частиц увеличивается удельная поверхность контакта между реагирующими оксидами, возрастает количество межфазных границ и сокращаются диффузионные расстояния, необходимые для формирования шпинельной структуры. Исследовано влияние гранулометрического состава исходных оксидных порошков на эффективность радиационного синтеза шпинелей, а также влияние частичной заменой Al^{3+} на Ga^{3+} [А1, А2]. Условные обозначения синтезированных образцов шпинели представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Синтезированные керамики радиационным методом

Тип шпинели	Обр.	Тип порошок			Активатор	Мощ. кВт/см^2
		MgO	Al_2O_3	Ga_2O_3		
$MgAlGaO_4$	MAGS1	М2	К7	К8	0,5% Eu_2O_3	7
$MgAlGaO_4$	MAGS2	М2	К7	К8	0,5% Eu_2O_3	30
$MgAl_2O_4$	MAS1	М2	F800/10	-	0,5% Eu_2O_3	7
$MgAl_2O_4$	MAS2	М2	F800/10	-	0,5% Eu_2O_3	30
$MgAl_2O_4$	MAS3	К11	К7	-	0,5% Eu_2O_3	7
$MgAl_2O_4$	MAS4	К11	К7	-	0,5% Eu_2O_3	30
$MgGa_2O_4$	MGS0	К11	-	К8	0,5% Eu_2O_3	25

Ранее при исследовании радиационного синтеза керамик на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) было показано, что гранулометрический состав исходных порошков существенно влияет на полноту протекания реакции синтеза и выход конечного продукта [110,111]. В связи с этим в настоящей работе были

проведены специальные исследования влияния дисперсности исходных оксидных порошков на эффективность формирования шпинелей различных составов.

Проведён анализ дисперсного состава исходных порошков, используемых для синтеза. На рисунке 3.7 приведена информация о дисперсионном составе использованных для синтеза порошков.

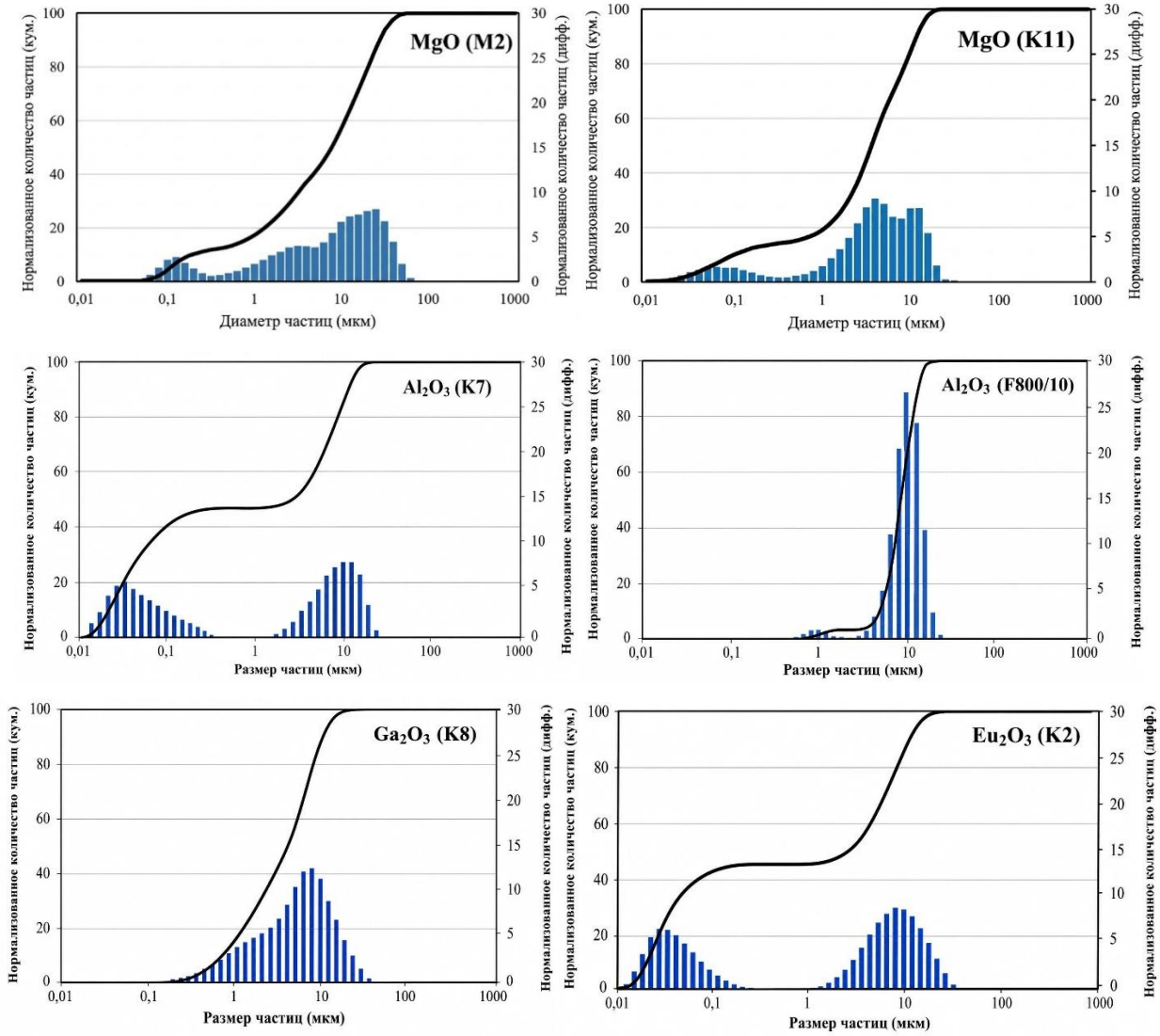


Рисунок 3.7 – Распределение частиц в порошках исходных оксидов для радиационного синтеза керамики шпинелей по объему

Из представленных зависимостей видно, что исследованные порошки характеризуются существенно различными распределениями частиц по размерам. Наиболее узкое распределение наблюдается для порошков MgO марки К11 и Al_2O_3 марки К7, тогда как порошок MgO марки М2 характеризуется наличием

значительного количества крупных частиц. Для порошка Al_2O_3 марки F800/10 также наблюдается смещение распределения в область более крупных размеров.

Следует отметить, что для процессов твердофазного взаимодействия важным является не только средний размер частиц, но и ширина распределения. Широкое распределение размеров может приводить к локальным отклонениям от стехиометрии вследствие неодинаковой упаковки частиц различных компонентов. Особенно заметно данное явление проявляется при смешении порошков с существенно отличающимися размерами зерен.

На рисунке 3.8 приведены фотографии синтезированных образцов MAGS2, MAS2, MAS4 в тиглях. Фотографии демонстрируют вид образцов, синтезированных в режиме «со сканированием» при воздействии пучков электронов с E = 1,4 МэВ и плотностью мощности потока 30 кВт/см^2.

Таблица 3.5 – Результаты дисперсионного анализа исходных порошков, используемых для синтеза

Исходные порошки	Размеры зерен исходных веществ	Средний диаметр частицы (мкм)	Размеры частиц в максимуме распределения (мкм)
MgO (M2)	0,05 – 60 мкм	4,697	22,795
MgO (K11)	0,01 – 30 мкм	2,327	3,564
Al_2O_3 (K7)	0,01 – 30 мкм	2,623	9,992
Al_2O_3 (F800/10)	0,5 – 20 мкм	8,103	9,992
Ga_2O_3 (K8)	0,1 – 50 мкм	5,037	6,232
Eu_2O_3 (K2)	0,01 – 20 мкм	0,523	2,008

Синтезированные образцы представляют собой пористую керамику, имеют вид сложных по форме поликристаллических пластин, размер определяется размерами тигля. Для того, чтобы материал тигля не переносился в шихту при синтезе, толщина слоя смеси порошков была всегда больше глубины пробега электронов. В результате между дном тигля и нижней поверхностью образца сохранялся слой непрореагировавшей шихты. Для образца MAS2 характерным

является формирование керамики в объеме слоя шихты, наличие остатка порошка на поверхности керамики (рисунок 3.8). Наблюдается большое различие в эффективности синтеза образцов разных предысторий. Средний размер частиц и размеры частиц в максимуме распределения показаны в таблице 3.5.

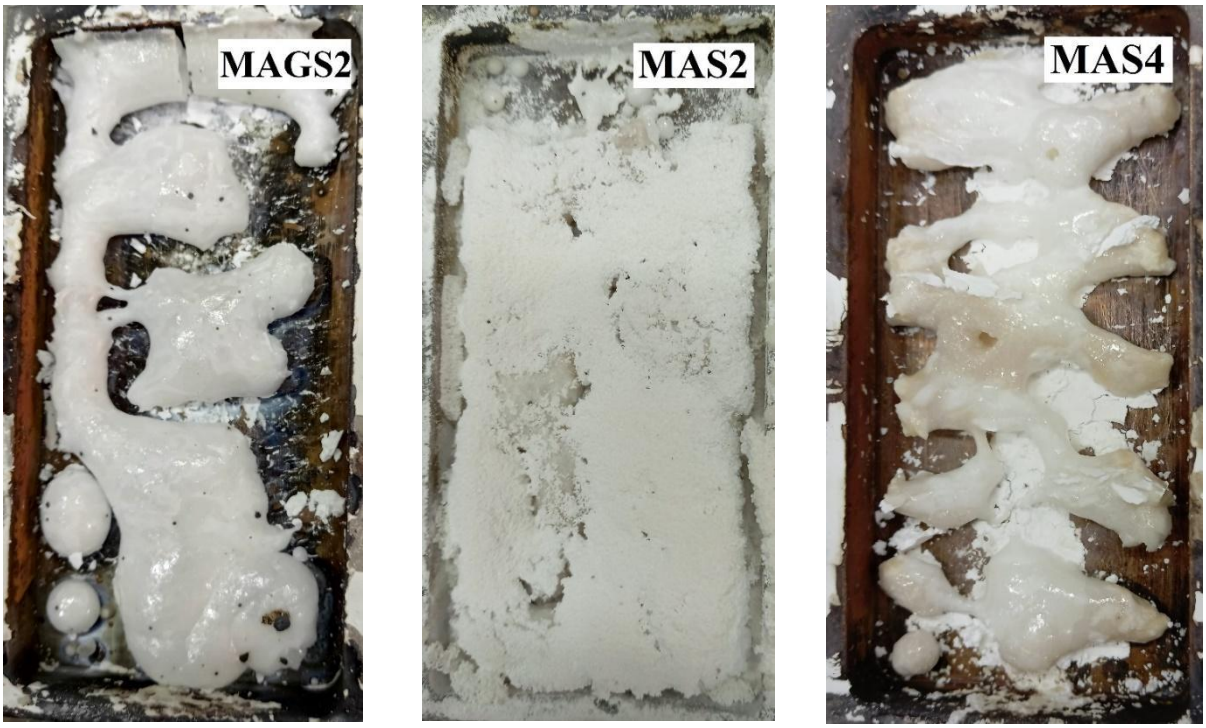


Рисунок 3.8 – Фотографии синтезированных образцов шпинели

Масса полученных образцов и эффективность синтеза приведены в таблице 3.6. Эффективность процесса синтеза определялась как отношение массы полученного после синтеза образца к массе исходной порошковой смеси оксидов по формуле:

$$\text{Выход } (\%) = \frac{M_{\text{обр.}}}{M_{\text{ш.}}} 100\%$$

где $M_{обр.}$ – масса синтезированного образца, $M_{ш}$ – масса шихты.

Наблюдается большое различие в эффективности синтеза образцов в зависимости от гранулометрического состава [А1, А2]. Порошок оксида алюминия (К7) и порошок оксида магния (К11) имеют одинаковый средний размер частиц и близкую дисперсию частиц по размерам, что обеспечивает высокую эффективность радиационного синтеза, образец MAS4 (98%). Образец MAGS2 синтезирован из порошка оксида магния (М2), порошка оксида алюминия (К7) и порошка оксида галлия (К8) с близкими средними размерами частиц и также имеет

высокую эффективность синтеза до 97%. Порошок оксида алюминия (F800/10) и порошок оксида марганца (М2) имеют существенно разные средние размеры частиц (таблица 3.4), размер частиц различается примерно в два раза, кроме того, в составе порошка М2 содержатся крупные частицы (~23 мкм). Такое соотношение размеров частиц исходных порошков приводит к тому, что синтез шпинели MAS2 из этой смеси оксидов, имеет довольно низкий выход - 56%. Причиной зависимости эффективности синтеза керамики сложных составов от размеров частиц является различие в дисперсности порошков исходных составов. Когда размеры компонентов шихты различного химического состава существенно различаются, может возникнуть локальная нестехиометрия: крупные частицы окружены множеством мелких [110], соответственно, условия облучения, температурные условия для частиц различного размера не идентичны. Кроме того, при засыпке и подготовке шихты в тигель может наблюдаться неравномерность распределения по объему крупных и мелких частиц. Дисперсный состав активатора, оксида европия, не оказывает большого влияния на эффективность радиационного синтеза, т.к. вводится в шихту в небольшом количестве. Однако режимы радиационного синтеза могут влиять на процессы, определяющие встраивание иона европия в решетку шпинели.

Таблица 3.6 – Синтезированные керамики радиационным методом

Тип шпинели	Образец	Выход, %	Масса образца, г.
$MgAlGaO_4$	MAGS2	97,1	43,4
$MgAl_2O_4$	MAS2	56,6	27,9
$MgAl_2O_4$	MAS4	98,1	26,1
$MgGa_2O_4$	MGS0	97,3	67,2

В целом проведенные исследования показали, что гранулометрический состав исходных порошков является одним из ключевых факторов, определяющих эффективность радиационного синтеза шпинелей. При использовании порошков с близкими размерами частиц выход синтезированного продукта достигает 97–98 %,

тогда как значительное различие размеров компонентов приводит к заметному снижению эффективности процесса.

Полученные результаты хорошо согласуются с ранее установленными закономерностями радиационного синтеза сложных оксидных материалов и подтверждают необходимость тщательного подбора дисперсного состава исходных реагентов при разработке технологий получения люминесцентных шпинельных керамик [A1, A2].

3.4. Влияние плотности мощности электронного пучка на эффективность радиационного синтеза шпинелей

3.4.1. Особенности радиационного спекания оксидных прекурсоров при различных плотностях мощности электронного пучка

Одним из важнейших параметров, определяющих эффективность радиационного синтеза оксидных материалов под воздействием мощного электронного пучка, является плотность мощности потока электронов. Изменение данного параметра влияет не только на выход синтезированного продукта, но и на процессы формирования микроструктуры, включая рост частиц, агломерацию и кристаллизацию. Для установления закономерностей радиационного синтеза были исследованы зависимости массы полученного продукта от плотности мощности электронного пучка, а также распределения частиц по размерам для оксидов MgO, Al_2O_3 и Ga_2O_3.

На рисунке 3.9 представлена зависимость массы синтезированного продукта от плотности мощности электронного пучка. Установлено, что для всех исследованных оксидов увеличение плотности мощности приводит к росту массы образцов, однако характер изменения существенно зависит от природы материала.

Для MgO увеличение массы продукта происходит наиболее медленно. При плотностях мощности ниже 3 кВт/см² синтез практически не наблюдается, а заметный рост массы начинается только при значениях выше 4–5 кВт/см². Даже при максимальной исследованной плотности мощности масса продукта достигает лишь около 11 г. Такое поведение обусловлено высокой термической

устойчивостью оксида магния, высокой температурой плавления и значительной теплопроводностью, вследствие чего для эффективного протекания процессов спекания и кристаллизации требуется более интенсивный подвод энергии.

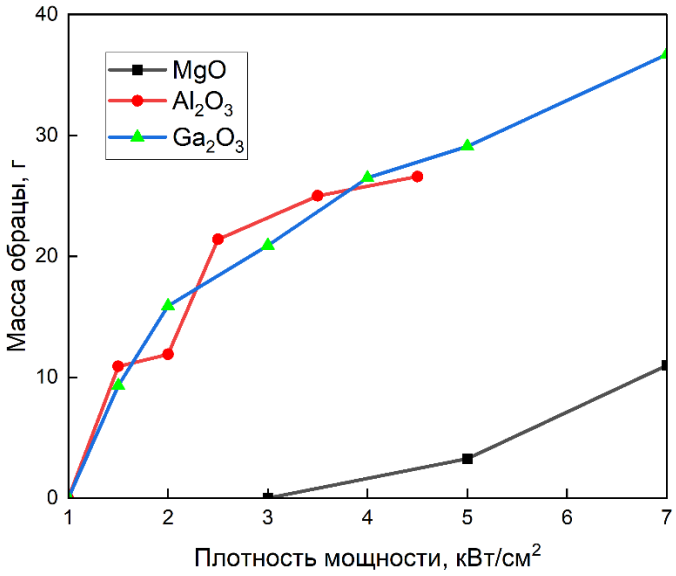


Рисунок 3.9 – Зависимость массы синтезированного продукта от плотности мощности электронного пучка

Для Al_2O_3 зависимость имеет более выраженный характер. Уже при плотностях мощности порядка 1,5–2 кВт/см² наблюдается интенсивный рост массы синтезированного продукта. Максимальная скорость роста достигается в диапазоне 2–3 кВт/см², после чего зависимость постепенно выходит на стадию насыщения. При плотностях мощности выше 4 кВт/см² масса продукта стабилизируется на уровне 25–27 г, что свидетельствует о достижении условий, близких к завершению процесса формирования оксидной фазы.

Наиболее высокая эффективность синтеза наблюдается для Ga_2O_3. Во всём исследованном диапазоне плотностей мощности масса продукта возрастает практически линейно и достигает 36–37 г при 7 кВт/см². Отсутствие признаков насыщения указывает на то, что процессы синтеза и роста кристаллической фазы продолжают интенсифицироваться даже при максимальной мощности электронного пучка. Это связано с более высокой восприимчивостью оксида галлия к радиационно-термическому воздействию и меньшими энергетическими барьерами формирования кристаллической структуры [А4].

Для выяснения причин различий в эффективности синтеза был проведён анализ распределения частиц по размерам (рисунок 3.10). Полученные результаты показывают, что во всех случаях распределения по количеству и по объёму существенно различаются, что свидетельствует о наличии полидисперсной структуры и развитых процессов агломерации.

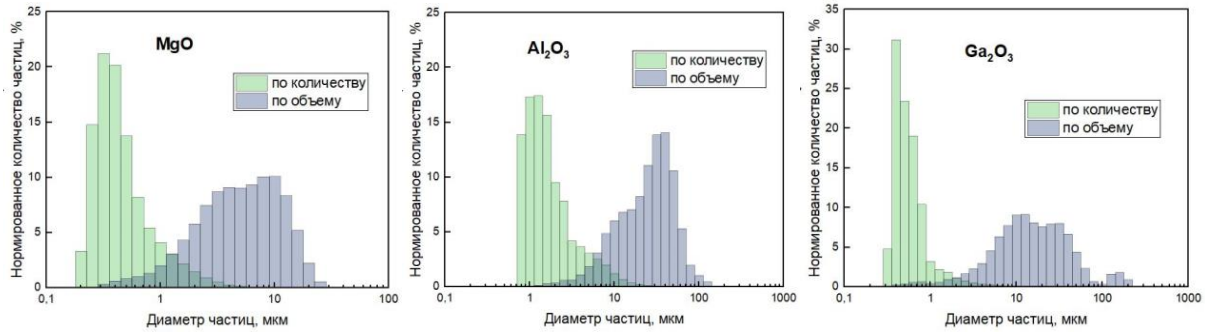


Рисунок 3.10 – Распределение частиц в порошках исходных оксидов для радиационного синтеза

Для MgO максимум распределения по количеству расположен в области 0,3–0,8 мкм, тогда как распределение по объёму смещено в диапазон 5–15 мкм. Это означает, что материал состоит преимущественно из большого числа мелких частиц, однако основной вклад в объём вносят относительно немногочисленные крупные агломераты. Слабое развитие процессов укрупнения частиц согласуется с низкой эффективностью синтеза, наблюдаемой при изменении плотности мощности.

Для Al_2O_3 распределение по количеству смещается в область 1–3 мкм, а максимум объёмного распределения располагается в диапазоне 20–50 мкм. По сравнению с MgO наблюдается более интенсивный рост частиц и агломератов, что свидетельствует об активизации процессов массопереноса и кристаллизации под действием электронного пучка. Формирование крупных частиц способствует увеличению массы синтезированного продукта и объясняет более высокий выход материала.

Наиболее характерная картина наблюдается для Ga_2O_3. Несмотря на преобладание субмикронных частиц в распределении по количеству, объёмное распределение характеризуется широким максимумом в области 5–30 мкм и

наличием отдельных крупных агломератов размером более 100 мкм. Это свидетельствует о наиболее интенсивном развитии процессов роста и объединения частиц среди всех исследованных оксидов. Высокая скорость формирования агломератов приводит к быстрому увеличению массы продукта и обеспечивает максимальную эффективность радиационного синтеза [А4].

Сопоставление результатов по массе синтезированного продукта и распределению частиц по размерам показывает наличие прямой связи между эффективностью радиационного синтеза и интенсивностью процессов структурообразования. Увеличение плотности мощности электронного пучка приводит к росту температуры в зоне облучения, ускорению диффузионных процессов, увеличению скорости кристаллизации и укрупнению частиц. В результате возрастает выход синтезированного продукта и изменяется дисперсный состав материала.

Для MgO доминирующим фактором является высокая термическая устойчивость материала, ограничивающая скорость формирования новой фазы. Для Al_2O_3 реализуется промежуточный механизм, характеризующийся быстрым ростом выхода продукта и последующим насыщением процесса. Наиболее выраженное влияние плотности мощности наблюдается для Ga_2O_3, где одновременно происходят интенсивная кристаллизация, рост агломератов и увеличение массы синтезированного материала.

Таким образом, для всех исследуемых оксидных прекурсоров (MgO, Al_2O_3 и Ga_2O_3) существует общий закономерный характер зависимости эффективности радиационного синтеза от плотности мощности электронного пучка. Ниже некоторого порогового значения плотности мощности образование керамики практически не происходит, тогда как превышение данного порога приводит к резкому ускорению спекания и формированию керамической структуры. Дальнейшее увеличение плотности мощности способствует повышению степени превращения и скорости образования новых фаз. Следовательно, плотность мощности электронного пучка является одним из определяющих параметров

радиационного синтеза оксидной керамики и последующего формирования шпинельных фаз $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ и $MgAlGaO_4$.

3.4.2. Закономерности формирования шпинельных фаз $MgAl_2O_4$ и $MgAlGaO_4$ при изменении плотности мощности электронного пучка

Одним из основных параметров, определяющих эффективность радиационного синтеза керамических материалов, является плотность мощности потока высокоэнергетических электронов. В отличие от традиционного термического синтеза, при котором энергия подводится к материалу через внешние нагревательные элементы, в радиационном методе энерговыделение происходит непосредственно в объеме облучаемой шихты. Поэтому изменение плотности мощности электронного пучка оказывает непосредственное влияние на скорость протекания твердофазных реакций, степень формирования шпинельной структуры и выход конечного продукта.

Под действием электронного пучка высокой энергии в порошковой смеси происходят процессы ионизации, возбуждения атомов и образования радиационных дефектов. Одновременно значительная часть энергии электронов преобразуется в тепловую энергию, вызывая локальный нагрев облучаемой области. При достижении определенного порогового уровня энерговложения создаются условия для интенсивной диффузии катионов и формирования кристаллической структуры шпинели.

В данной работе исследовалась зависимость эффективности синтеза керамик $MgAl_2O_4$ и $MgAlGaO_4$ от плотности мощности электронного пучка при различных значениях энергии ускоренных электронов и различных характеристиках исходных порошковых смесей [А1, А2].

Фотографии образцов шпинели, синтезированных при воздействии электронного пучка с энергией 1,4 и 2,5 МэВ и плотностью мощности 2–7 кВт/см², приведены на рисунке 3.11. Видно, что при малых плотностях мощности формирование керамического тела либо не происходит вовсе, либо протекает только в отдельных локальных участках шихты. По мере увеличения плотности

мощности наблюдается рост объема синтезированного материала и повышение механической прочности образцов.

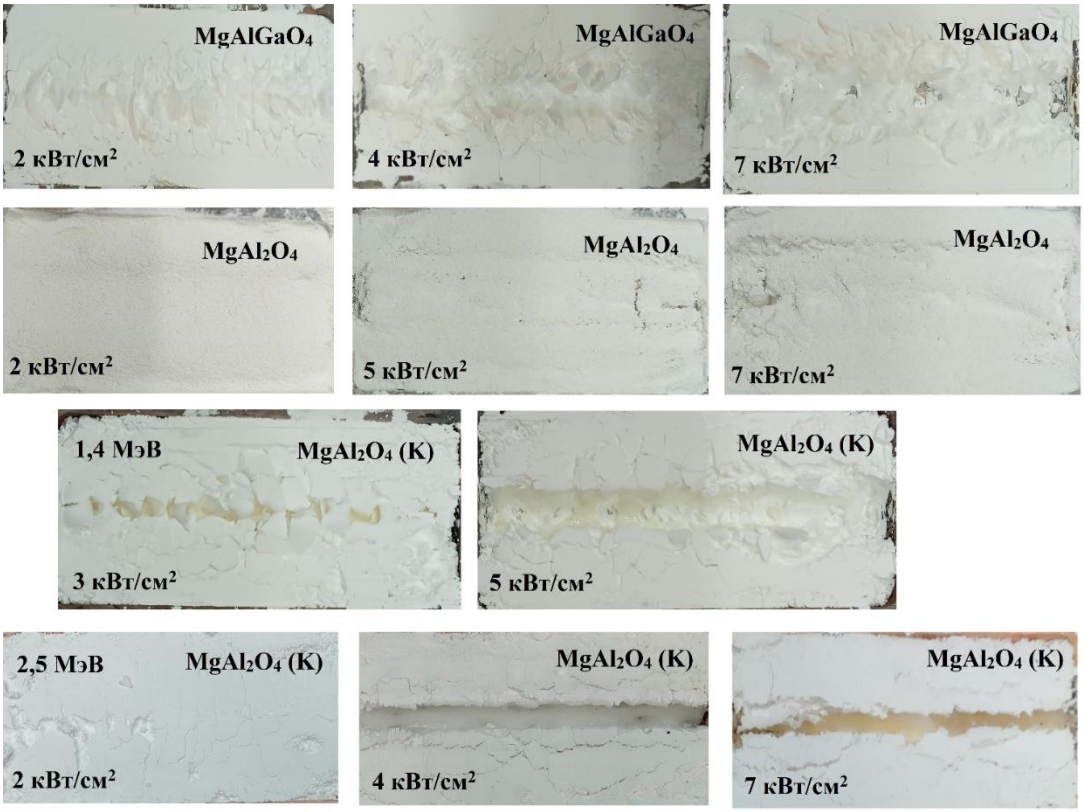


Рисунок 3.11 – Фотографии образцов $MgAl_2O_4$ и $MgAlGaO_4$, синтезированных радиационного метода с энергий электронного пучка 1,4 и 2,5 МэВ с различными плотностями мощности

Полученные результаты свидетельствуют о существовании пороговой плотности мощности, необходимой для начала эффективного шпинелеобразования [А1, А2]. Ниже данного значения энергия, передаваемая электронным пучком, оказывается недостаточной для реализации полного комплекса процессов, включающих образование радиационных дефектов, активацию массопереноса и формирование новой кристаллической фазы.

На рисунке 3.12 представлены зависимости эффективности синтеза от плотности мощности потока высокоэнергетических электронов. Из полученных данных видно, что для всех исследованных составов увеличение плотности мощности приводит к росту выхода синтезированного продукта [А1, А2]. Такая зависимость объясняется увеличением скорости энерговыделения в облучаемом

объеме, что способствует более интенсивному протеканию твердофазных реакций между исходными оксидами.

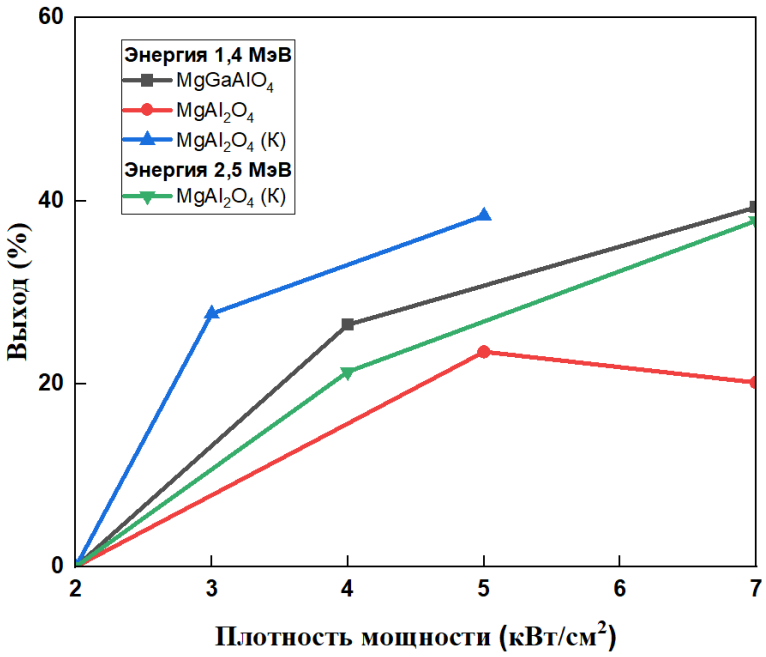


Рисунок 3.12 – Зависимости эффективности синтеза от плотности мощности высокоэнергетических электронов

Минимальная плотность мощности, обеспечивающая формирование шпинели $MgAl_2O_4$ из порошков MgO марки К11 и Al_2O_3 марки К7, составляет около 3 кВт/см² [А1, А2]. Данный результат является наиболее благоприятным среди исследованных систем. Вероятно, это связано с близкими размерами частиц исходных порошков и высокой степенью однородности шихты, что обеспечивает эффективное взаимодействие компонентов при радиационном воздействии.

Для образцов $MgAl_2O_4$, полученных из порошков MgO марки М2 и Al_2O_3 марки К7, пороговая плотность мощности составляет около 5 кВт/см². Такое различие хорошо согласуется с результатами, приведенными в разделе 3.1, где было показано существенное влияние гранулометрического состава исходной смеси на эффективность радиационного синтеза. Более крупные частицы MgO марки М2 приводят к увеличению локальной неоднородности шихты и требуют большего энерговложения для полного протекания реакции образования шпинели.

Следует отметить, что для одинаковой плотности мощности эффективность синтеза при энергии электронов 1,4 МэВ оказалась выше, чем при энергии 2,5 МэВ

[А1, А2]. Полученный результат обусловлен с особенностями распределения энергии электронов в объеме материала. Электроны с меньшей энергией имеют меньшую глубину пробега и выделяют большую часть своей энергии в сравнительно ограниченном объеме шихты. Вследствие этого достигается более высокая локальная плотность энерговыделения, благоприятная для протекания процессов шпинелеобразования.

При увеличении энергии электронов до 2,5 МэВ глубина проникновения электронов возрастает, а энерговыделение распределяется по большему объему материала. В результате снижается локальная концентрация вводимой энергии, что может приводить к уменьшению эффективности синтеза при одинаковой плотности мощности пучка.

Полученные результаты показывают, что для исследованных шпинельных систем существует оптимальный диапазон параметров электронного пучка, обеспечивающий наиболее эффективное протекание радиационного синтеза. В условиях настоящей работы наилучшие результаты были получены при использовании электронного пучка с энергией 1,4 МэВ и плотностью мощности выше пороговых значений, определяемых гранулометрическим составом исходной порошковой смеси.

Таким образом, плотность мощности электронного пучка является одним из ключевых факторов радиационного синтеза шпинелей. Увеличение плотности мощности способствует росту выхода керамического продукта, тогда как оптимальный выбор энергии электронов позволяет обеспечить наиболее эффективное использование вводимой энергии для формирования шпинельной структуры.

3.5. Структура и морфология синтезированных шпинельных керамик

На рисунке 3.13 представлена рентгенограмма образцов $MgGa_2O_4:Eu^{3+}$, $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ и $MgAlGaO_4:Eu^{3+}$, полученная радиационным методом.

Как видно из рисунка 3.13, положение дифракционных пиков образцов $MgGa_2O_4:Eu^{3+}$ и их интенсивность полностью соответствуют рентгенограмме эталонного образца шпинели $MgGa_2O_4$ из базы данных PDF2 (карта 00-072-1520) и

положение дифракционных пиков образцов $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$, $MgAlGaO_4:Eu^{3+}$ и их интенсивность полностью соответствуют рентгенограмме эталонного образца шпинели $MgAl_2O_4$ из базы данных PDF2 (карта 00-075-1800) [A1, A2].

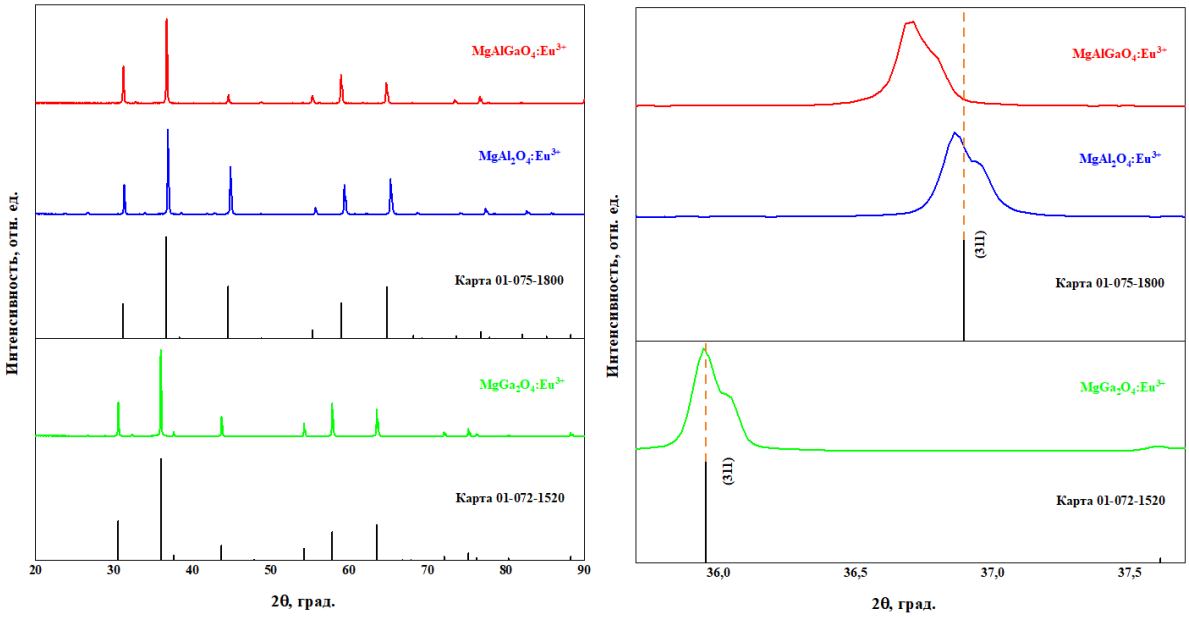


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма синтезированных образцов шпинелей $MgGa_2O_4:Eu^{3+}$, $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ и $MgAlGaO_4:Eu^{3+}$

Следует отметить, что отсутствие дополнительных интенсивных рефлексов на рентгенограммах свидетельствует о высокой фазовой чистоте синтезированных материалов [A1, A2, A10, A11]. В пределах чувствительности метода рентгенофазового анализа не обнаружены отдельные фазы оксидов магния, алюминия или галлия, что подтверждает практически полное протекание реакции шпинелеобразования в условиях радиационного синтеза. Полученные результаты показывают, что воздействие потока высокоэнергетических электронов обеспечивает эффективное формирование однофазных материалов со структурой шпинели без необходимости проведения дополнительного высокотемпературного отжига [A1, A2, A10, A11].

Для изучения структуры кристаллической решетки шпинелей учитывают сдвиг пика рентгеноструктурного анализа в плоскости 311 (рис. 3.13). Этот сдвиг обусловлен различием радиусов ионов в кристаллической решетке шпинели. Чем больше ионный радиус, тем увеличивается значение постоянной кристаллической

решетки, тем самым смещая дифракционные пики в положение в сторону меньшего угла 2тета. Ион Eu^{3+} имеет ионный радиус 0,095 нм, что больше радиуса ионов Mg^{2+} (0,065 нм), Al^{3+} (0,051 нм) и Ga^{3+} (0,062 нм), поэтому все синтезированные образцы шпинели имеют сдвинутые пики влево по сравнению с эталонного образца шпинели из базы данных PDF2. образец. Радиус иона Ga^{3+} больше ионного радиуса Al^{3+}, поэтому пики смещаются в низкие положения для $MgAl_2O_4$, $MgAlGaO_4$ и $MgGa_2O_4$ соответственно.

В таблице 3.7 представлены результаты исследования фазы шпинелей в синтезированных образцах. Синтезированные образцы имеют кубическую структуру, принадлежащую группе F3dm, с постоянной решетки, соответствующей образцу в базе данных PDF2.

Полученные параметры решётки и размеры кристаллитов хорошо согласуются с ранее опубликованными результатами для шпинелей $MgAl_2O_4$ и $MgAlGaO_4$, синтезированных радиационным методом [A1, A2, A10, A11].

Таблица 3.7 – Результаты исследования фазы шпинелей в синтезированных образцах

Образец	Фаза	Степень кристалли-чности	Размер кристаллитов	Параметры ячейки
$MgGa_2O_4$: Eu^{3+}	$MgGa_2O_4$	97,77%	72,03 нм	Fd3-m, a = 8,293 Å
$MgAl_2O_4$: Eu^{3+}	$MgAl_2O_4$	98,12%	62,73 нм	Fd3-m, a = 8,084 Å
$MgAlGaO_4$: Eu^{3+}	$MgAl_2O_4$	97,86%	65,81 нм	Fd3-m, a = 8,128 Å

Все исследованные образцы синтезированных шпинелей характеризуются высокой степенью кристалличности, превышающей 97 %. Высокая степень кристалличности свидетельствует об эффективном протекании процессов кристаллизации при воздействии потока высокоэнергетических электронов. Средний размер кристаллитов синтезированных образцов находится в диапазоне 60–75 нм. Следует отметить, что полученные значения соответствуют нанокристаллическому состоянию материала и хорошо согласуются с результатами, представленными в литературе для шпинелей, полученных традиционными высокотемпературными методами синтеза.

Наибольший размер кристаллитов наблюдается для образца $MgGa_2O_4:Eu^{3+}$, что может быть связано с более высокой подвижностью компонентов в галлиевой шпинели и облегчённым протеканием процессов роста кристаллических областей. Для образца $MgAlGaO_4:Eu^{3+}$ промежуточное значение параметра решётки подтверждает формирование твёрдого раствора на основе алюмо-галлиевой шпинели. РЭМ-изображения образцов керамики $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ с разным исходных оксидных порошковых композиций (MAS2 и MAS4) представлены на рисунке 3.14.

Поверхности образцов имеют сложные формы, характерные для застывшего расплава. Различие морфологии поверхности синтезированных образцов может быть объяснено изменением структурного и фазового состава от образца к образцу.

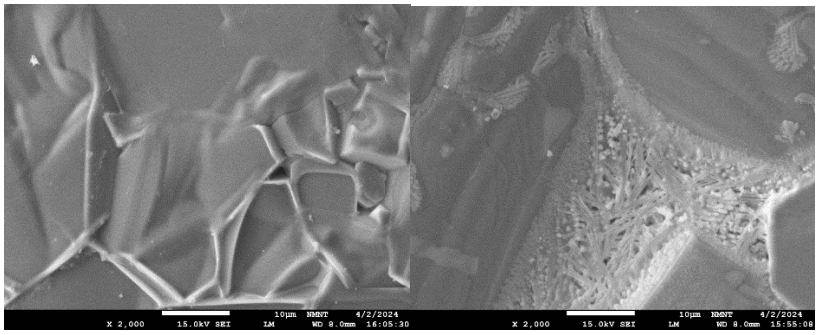


Рисунок 3.14 – РЭМ изображения поверхности образцов керамики $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ с разным исходных оксидных порошковых композиций (MAS2 и MAS4)

На микрофотографиях также наблюдаются отдельные области с признаками локального плавления и последующей кристаллизации расплава [А1, А2]. Подобная морфология характерна для материалов, синтезированных в экстремальных условиях высокоскоростного энерговложения. Формирование расплавленных участков подтверждает достижение локальных температур, достаточных для протекания процессов твердофазного взаимодействия и образования шпинельной структуры.

Для образца MAS4, синтезированного из порошков с близкими гранулометрическими характеристиками, наблюдается более однородная структура поверхности и меньшее количество непрореагировавших участков. Напротив, образец MAS2 характеризуется более развитой пористостью и

выраженной неоднородностью структуры, что согласуется с более низкой эффективностью синтеза, установленной в разделе 3.2.

На рисунке 3.15 приведены карты распределения элементов, полученные методом энергодисперсионного картирования. На микрофотографиях видно, что поверхностный слой содержит Mg, Al, O. Вероятно, в процессе синтеза происходит диссоциация оксида европия, после чего внедрение ионов Eu^{3+} в матрицу шпинели осуществляется независимо от кислородной подсистемы.

Полученные карты распределения элементов подтверждают формирование химически однородного материала на макроскопическом уровне. Основные элементы матрицы шпинели — магний, алюминий и кислород — распределены по поверхности образца достаточно равномерно. Локальные неоднородности распределения европия могут быть связаны как с особенностями процесса радиационного синтеза, так и с малой концентрацией активатора в исходной шихте.

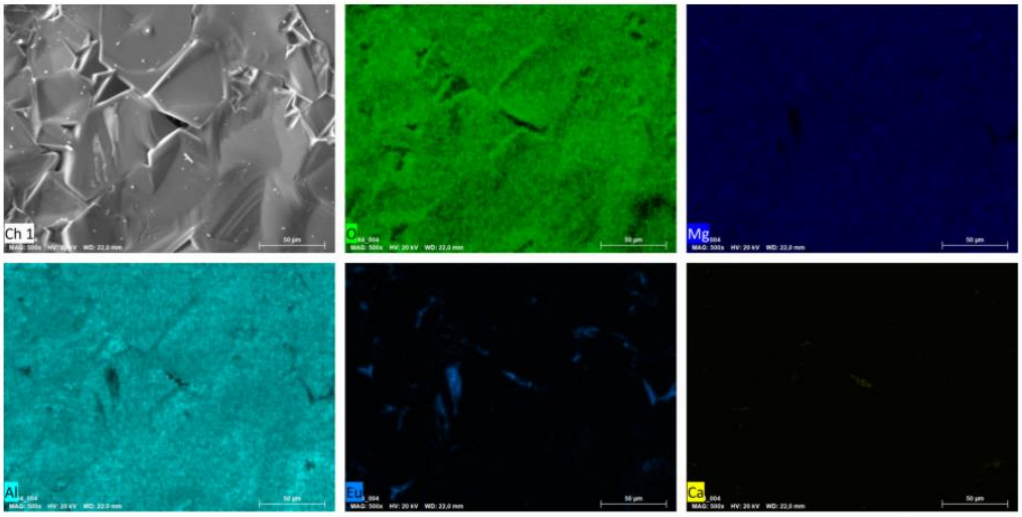


Рисунок 3.15 – Результат картирования распределения элементного состава

Отсутствие областей с высокой локальной концентрацией европия свидетельствует об отсутствии крупных включений оксида европия и указывает на частичное встраивание ионов Eu^{3+} в кристаллическую решётку шпинели [А1, А2].

На рисунке 3.16 представлен элементный состав исследованных образцов $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ полученный методам энергодисперсионного анализа. Спектры энергодисперсионного рентгеновского анализа показывают элементарные пики, подтверждающее наличие элементов Mg, Al, O, Eu и несколько элементов примеси.

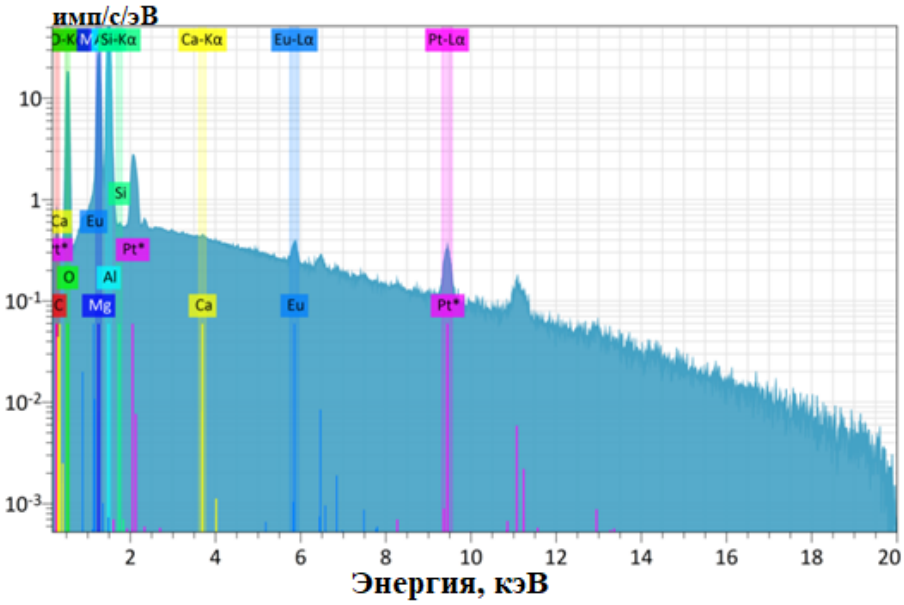


Рисунок 3.16 – Элементный состав исследованных образцов $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$

Количественный элементный анализ образцов позволил установить состав керамики, данные которых показаны в таблице 3.8. Данные количественного энергодисперсионного анализа подтверждают присутствие всех основных элементов, входящих в состав синтезированной шпинели. Содержание магния, алюминия и кислорода хорошо соответствует расчётному стехиометрическому составу $MgAl_2O_4$.

Незначительное содержание углерода связано с загрязнением поверхности образца при подготовке к исследованию и воздействием окружающей атмосферы. Наличие платины обусловлено нанесением проводящего покрытия перед проведением электронно-микроскопических исследований. Следовые количества кремния и кальция находятся на уровне примесей и не оказывают заметного влияния на структурные и люминесцентные свойства материала.

Таблице 3.8 – Массовый состав образцов $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$

Элемент	Масс (%)	Атом (%)
Углерод (C)	5,21	9,39
Кислород (O)	37,27	50,39
Магний (Mg)	14,67	13,06
Алюминий (Al)	32,99	26,45

Кремний (Si)	0,03	0,02
Кальций (Ca)	0,02	0,01
Европий (Eu)	0,84	0,12
Платина (Pt)	5,11	0,57

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа согласуются между собой и подтверждают успешное формирование высококристаллической шпинельной керамики, активированной ионами европия, методом радиационного синтеза в поле высокоэнергетического электронного пучка [А1, А2, А10, А11].

3.6. Вывод по главе 3

1. Впервые разработан и реализован радиационный метод синтеза люминофорных керамик на основе шпинелей $MgAl_2O_4$, $MgGa_2O_4$ и $MgAlGaO_4$, активированных ионами Eu^{3+}. Показано, что воздействие мощных потоков высокоэнергетических электронов обеспечивает формирование шпинельной структуры без применения длительной высокотемпературной термообработки.

2. Установлено, что эффективность радиационного синтеза определяется как гранулометрическим составом исходных оксидных порошков, так и плотностью мощности электронного пучка. Наиболее высокий выход продукта (до 97–98 %) достигается при использовании порошков с близкими размерами частиц и плотности мощности электронного пучка выше пороговых значений, необходимых для инициирования процесса шпинелеобразования. Показано, что при энергии электронов 1,4 МэВ эффективность синтеза выше, чем при 2,5 МэВ.

3. Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа подтверждено формирование высококристаллических однофазных шпинелей с кубической структурой типа $Fd\bar{3}m$. Установлено, что синтезированные материалы характеризуются нанокристаллическим строением, соответствием расчетному составу и успешным внедрением ионов Eu^{3+} в кристаллическую решетку шпинели.

ГЛАВА 4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЕЙ

4.1. Люминесцентные свойства керамической нормальной, инверсной и двойной шпинелей с активатором Eu^{3+}

4.1.1. Катодолюминесценция

Полученные спектры катодолюминесценции (КЛ) синтезированных шпинелей позволяют провести более детальный анализ механизмов свечения, связанных как с изовалентным легированием ионов Eu^{3+}, так и с образованием структурных дефектов в процессе радиационного синтеза. Ранее особенности катодолюминесценции радиационно-синтезированной алюмомагниевой шпинели с редкоземельными активаторами были исследованы в работе [А12].

Для определения люминесцентных свойств синтезированных образцов шпинелей были проведены исследования свечения керамики при воздействии импульсами потока ускоренных электронов с средней энергией ~250 кэВ. Результаты исследований представлены на рисунке 4.1. При возбуждении электронами создается объемное возбуждение, т.к. электроны проникают на глубину ~300 мкм, возбуждаются как кристаллическая решетка, так и примесные дефекты, активаторы.

Проведены спектры люминесценции образцов, синтезированных в двух режимах: «со сканированием» и «без сканирования». Как показывают результаты, люминесценция пар образцов полученых в режимах «без сканирования» и «со сканированием» в основном качественно подобны (рисунок 4.1.).

Полученные спектры катодолюминесценции (КЛ) синтезированных шпинелей позволяют провести более детальный анализ механизмов свечения, связанных как с изовалентным легированием ионов Eu^{3+}, так и с образованием структурных дефектов в процессе радиационного синтеза.

Исследования катодолюминесценции (КЛ) показали, что спектры свечения шпинелей $MgAlGaO_4$, $MgAl_2O_4$ и $MgGa_2O_4$ подобны (рисунок 4.1.а,в,г) (образцы MAGS1, MAGS2, MGS0 и MAS1, MAS2, MAS3, MAS4). Данные результаты подробно представлены в работах [А1, А2, А9]. В спектрах наблюдается

одинаковый набор полос с максимумами 520, 615 и 710нм, соотношение интенсивностей которых может отличаться от образца к образцу. Анализ указанных полос люминесценции приведён в работах [А1, А2]. Характерно, что для данных образцов, MAGS2 и MAS4, была зафиксирована высокая эффективность синтеза (таблица 3.5). Спектры КЛ образцов MAS1 и MAS2 имеют иной качественный состав (рисунок 4.1б), в спектре доминирует свечение с максимумом 690 нм и набором пиков в области 690-800 нм, которое многие авторы связывают со свечение иона хрома [111].

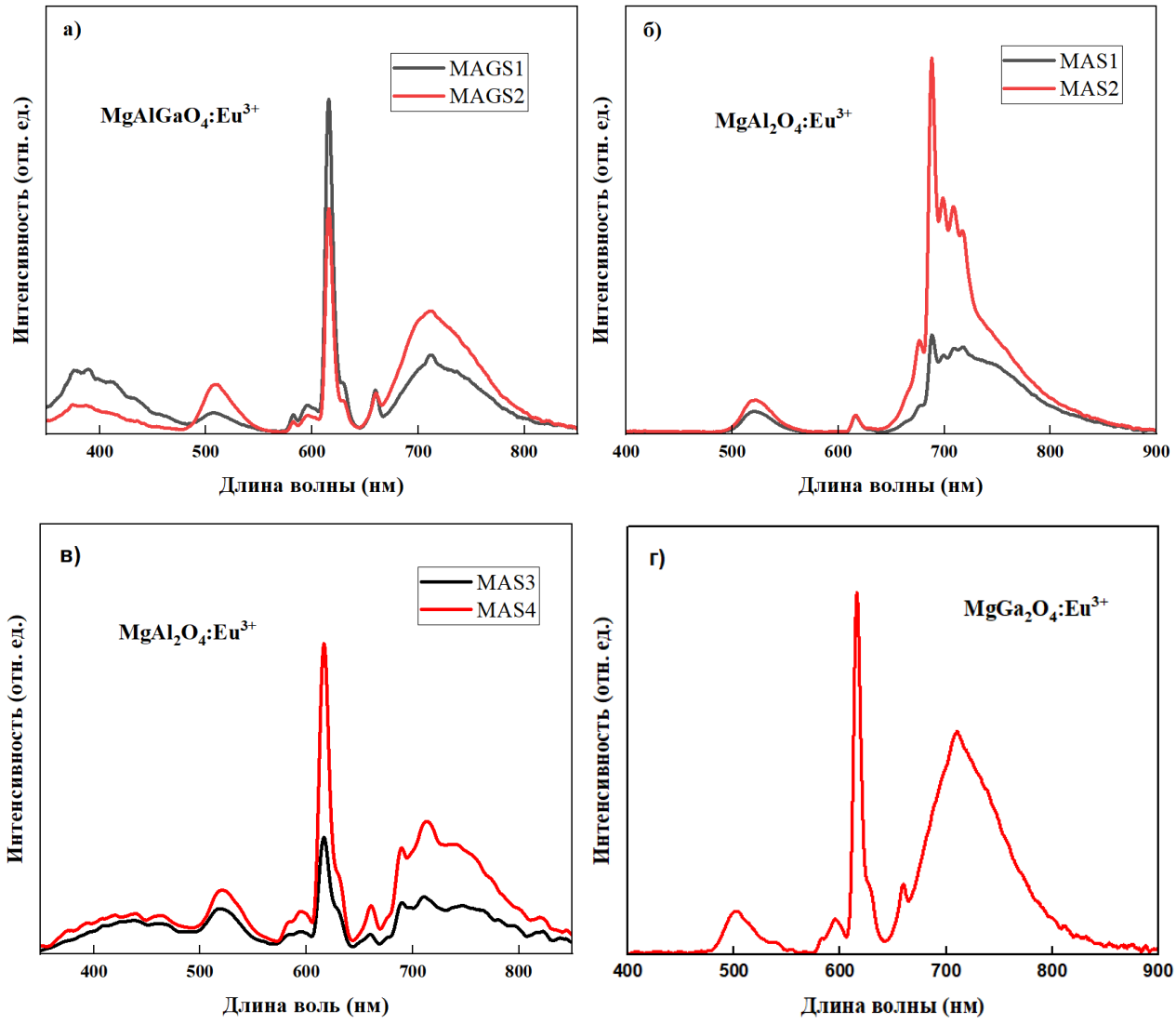


Рисунок 4.1 – Спектр КЛ образцов шпинелей с активатором Eu^{3+}: а) MAGS1 и MAGS2, б) MAS1 и MAS2, в) MAS3 и MAS4 и г) MGS0

В образцах MAGS1, MGAS2, MAS3, MAS4 и MGS0 доминирующей в спектре люминесценции является узкая полоса на 615 нм. В образцах MAS1 и MAS2

наблюдается слабая полоса на 615 нм и интенсивная – в области 690-800 нм с максимумом в области 690 нм.

Известно, что наличие в решетке шпинели Eu^{3+} в качестве активатора дает интенсивную люминесценцию, обусловленную переходам $^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$ в ионах европия [112].

Отличаются образцы MAS1 и MAS2 от остальных типов синтезированной керамики. Для их синтеза использовался оксид алюминия типа F800/10. Порошки Al_2O_3 F800/10 имеют больше средний размер частиц по сравнению с оксидом магния, и явное различие в распределении дисперсности с MgO типа M2. При этом для синтеза образцов MAS3 и MAS4 использовались порошки Al_2O_3 типа K7, MgO типа K11, с близким средним размером частиц и подобным характером распределения по размерам. Вероятно, большая разница в средних размерах образцов порошков может повлиять как на процессы формирования кристаллической решетки шпинели в процессе радиационного синтеза, так и на процесс активирования шпинели ионами Eu^{3+}.

Наиболее ярко люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} проявляются в образцах MAGS1, MAGS2, MAS3, MAS4 и MGS0 причем, максимум интенсивности свечения приходится на полосу 615 нм, соответствующую переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Подобные закономерности ранее были установлены и опубликованы в работах [A1, A2, A9]. Данная полоса наблюдается и в образцах MAS1, MAS2, но ее интенсивность слабая по отношению к свечению в области 690 нм. Способ радиационного воздействия высокоэнергетического пучка при синтезе шпинели не влияет на внешний вид спектральных полос, но меняет соотношение интенсивности люминесценции между спектральными полосами. Соотношение интенсивностей люминесценции между спектральными полосами с максимумами на 615 нм и 710 нм имеет большую разницу для образцов, синтезированных при разных плотностях мощности: для MAGS1 4:1 при 7 кВт/см^2, для MAGS2 2:1 при 30 кВт/см^2. Между образцами MAS3, MAS4 и MGS0 влияние способа воздействия на интенсивность люминесценции незначительное, соотношение интенсивностей I_{615} / I_{710} составляет ~ 2:1 (рисунок 4.1).

В спектрах КЛ также регистрируется полоса на 520 nm, данное свечение авторы работы [113] связывают с кислородными вакансиями в структуре шпинели.

В спектрах КЛ образцов $MgAlGaO_4$ появляется полоса на 380 нм, тогда как в образцах алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$ она отсутствует. В работе [114] в кристаллах $MgGa_2O_4$ в спектрах КЛ регистрируется свечение в области 300-450 с максимумом ~362-393 нм, в зависимости от условий отжига кристаллов. Изменение положения пика в данной спектральной области авторы работы [115] связывают с перераспределением катионов в структуре инверсной шпинели, с соответствующими различиями в энергиях локализации автолокализованных экситонов.

В спектре КЛ образцов MAS3 и MAS4 появляется полоса на 440-460 нм. Свечение при 460 нм связано с люминесценцией кластеров, образовавшихся в результате взаимодействия F^+-центров с близлежащими отрицательно заряженными дефектами в катионной подрешетке шпинели, как показано в работе [115]. В работе [113] полоса свечения в спектре люминофора $MgAl_2O_4$ с максимумом в области 440 нм была отнесена к центрам свечения в виде вакансий Mg^{2+}.

Следует отметить, что условия радиационного синтеза (в частности плотность мощности электронного пучка) оказывают существенное влияние не только на фазообразование, но и на соотношение интенсивностей различных люминесцентных полос. Однако при этом спектральное положение основных максимумов остаётся неизменным, что указывает на сохранение общей кристаллической структуры шпинели. Изменения наблюдаются преимущественно в относительной доле вкладов дефектных и активаторных центров.

Таким образом, совокупность полученных результатов подтверждает, что люминесцентные свойства синтезированных шпинелей определяются сложным взаимодействием между структурой кристаллической решётки, характером распределения активаторных ионов Eu^{3+} и концентрацией радиационно-индуцированных дефектов. Это позволяет рассматривать данные материалы как

многокомпонентные люминесцентные системы, чувствительные к условиям синтеза и морфологии исходных порошковых композиций.

4.1.2. Фотолюминесценция

Фотолюминесцентные свойства синтезированных образцов шпинелей были исследованы с целью дополнительного подтверждения механизмов излучательной рекомбинации, установленных в катодолюминесцентных экспериментах, а также для оценки эффективности оптического возбуждения ионов Eu^{3+} в различных кристаллических матрицах. Отдельные результаты исследований фотолюминесценции алюмомагниевой шпинели при УФ-возбуждении были ранее опубликованы в работе [A13]. Результаты спектроскопических измерений представлены на рисунке 4.2.

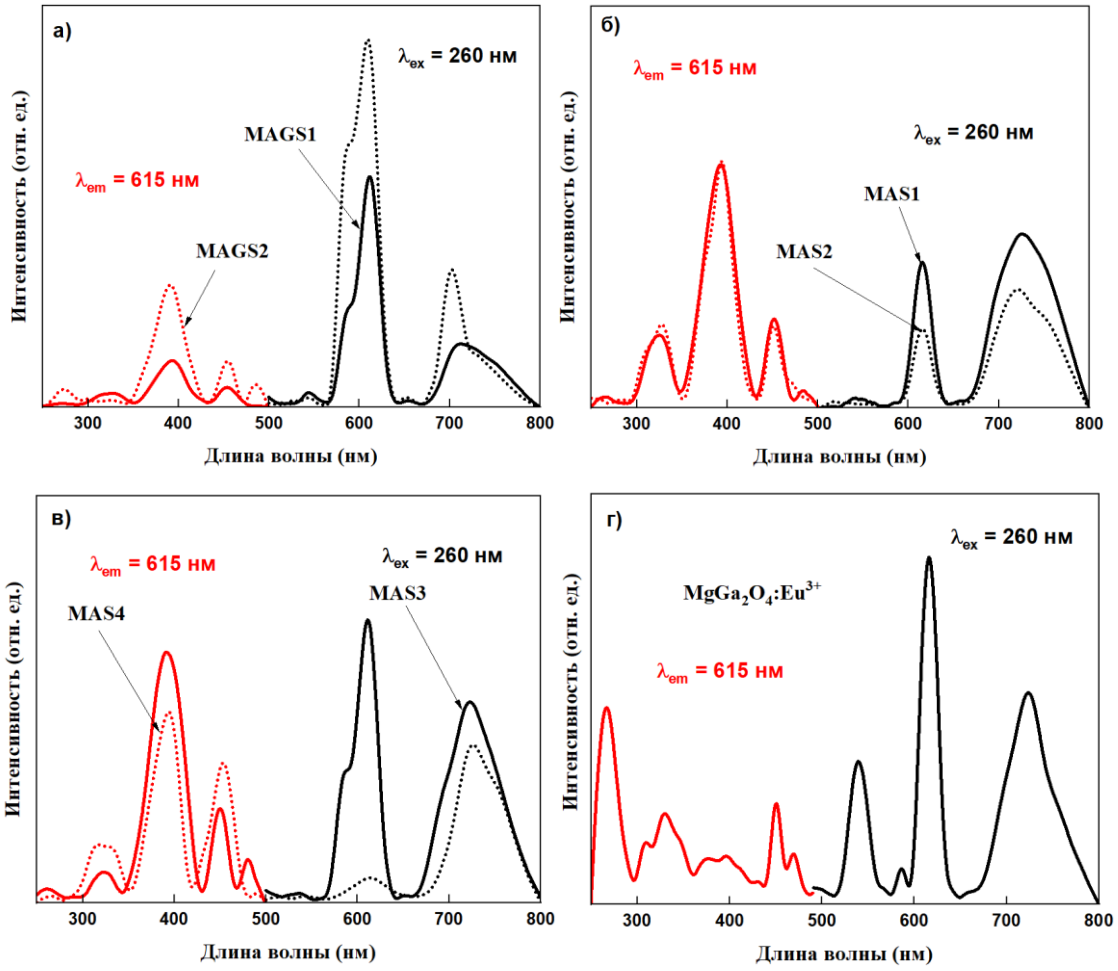


Рисунок 4.2 – Спектр возбуждении и ФЛ при λ_{em} = 615 нм и λ_{ex} = 260 нм образцов шпинелей с активатором Eu^{3+}: а) MAGS1 и MAGS2, б) MAS1 и MAS2, в) MAS3 и MAS4 и г) MGS0

Спектры возбуждения фотолюминесценции регистрировались при фиксированной длине волны эмиссии 615 нм, соответствующей наиболее интенсивному переходу ионов Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). В спектрах возбуждения всех исследованных образцов наблюдается характерная система полос, обусловленная f–f переходами внутри 4f-конфигурации ионов Eu^{3+}. Наиболее выраженные пики фиксируются при длинах волн 393 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) и 463 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), что соответствует типичным возбуждённым состояниям редкоземельных ионов в оксидных матрицах. Аналогичные особенности спектров возбуждения наблюдались ранее для поликристаллической алюмомагниевой шпинели при УФ-возбуждении [A13].

Дополнительно в спектрах возбуждения наблюдаются широкие полосы в области 260–330 нм, которые традиционно связываются с переносом заряда в системе Eu^{3+}– O^{2-}. Наличие данной полосы свидетельствует о сильном ковалентном взаимодействии между ионами европия и кислородным окружением в решётке шпинели, что оказывает существенное влияние на эффективность последующей излучательной рекомбинации [116,117].

Спектры фотолюминесценции, зарегистрированные при возбуждении на длине волны 260 нм, демонстрируют набор эмиссионных линий, характерных для переходов Eu^{3+}. Полученные результаты фотолюминесцентных исследований опубликованы в работах [A1, A2, A13]. Во всех образцах наблюдается доминирующая полоса при 615 нм, соответствующая переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, который является наиболее чувствительным к локальной симметрии кристаллического поля. Одновременно фиксируется дополнительный пик около 590 нм, связанный с магнитно-дипольным переходом $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, интенсивность которого слабо зависит от локального окружения иона Eu^{3+}. Данная особенность характерна для Eu^{3+}-активированных шпинелей и подробно рассмотрена в работах [A1, A2, A9].

Кроме того, во всех исследованных образцах обнаружена полоса при ~535 нм, обусловленная переходом $^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ [118]. Наличие данной эмиссионной линии указывает на участие более высоколежащих возбужденных уровней Eu^{3+} в

процессах релаксации энергии, что может свидетельствовать о частичной многоступенчатой релаксации через промежуточные состояния.

Сравнительный анализ интенсивностей фотолюминесценции показывает, что для шпинелей на основе $MgGa_2O_4$ (образцы MAGS1 и MAGS2) наблюдается более высокая эффективность излучения ионов Eu^{3+} по сравнению с алюмомагниевыми шпинелями. Аналогичные результаты были представлены в работах [A1, A2]. Особенно заметно увеличение интенсивности полос при 615 и 690 нм для образцов, синтезированных в режиме «со сканированием». Это может быть связано с более равномерным распределением энергии электронного пучка по объёму шихты, что способствует формированию более однородной кристаллической структуры и повышает вероятность изоморфного вхождения Eu^{3+} в катионную подрешётку.

Таким образом, результаты фотолюминесцентных исследований подтверждают, что эффективность оптической эмиссии Eu^{3+} в шпинельных матрицах определяется совокупностью факторов, включая тип катионной подрешётки, условия радиационного синтеза и режим воздействия электронного пучка. Полученные данные хорошо согласуются с результатами катодолюминесцентного анализа и подтверждают устойчивый характер люминесцентных центров в синтезированных материалах.

4.1.3. Сопоставление катодолюминесценции и фотолюминесценции

Для более глубокого понимания механизмов излучательной рекомбинации в синтезированных шпинелях проведено сопоставление результатов катодолюминесценции (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ). Данный подход позволяет оценить вклад различных каналов возбуждения — электронного и оптического — а также выявить роль дефектных состояний и активаторных центров Eu^{3+} в формировании общей картины люминесценции. Сравнительный анализ катодолюминесценции и фотолюминесценции выполнен на основе результатов, опубликованных в работах [A1, A2].

Сравнительный анализ показывает, что спектральное положение основных эмиссионных линий в КЛ и ФЛ совпадает для всех исследованных образцов.

Совокупность данных катодолюминесцентных и фотолюминесцентных исследований соответствует ранее опубликованным результатам [A12, A13]. В частности, доминирующая полоса при 615 нм, соответствующая переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в ионах Eu^{3+}, наблюдается как при электронном возбуждении, так и при оптическом возбуждении. Это подтверждает, что данная эмиссия обусловлена устойчивыми внутрикристаллическими центрами Eu^{3+}, слабо зависящими от способа возбуждения.

В то же время существенные различия наблюдаются в относительных интенсивностях спектральных полос. При катодолюминесценции вклад дефектных центров (520 нм, 690–800 нм и коротковолновые полосы) выражен значительно сильнее, что объясняется высокой плотностью электронно-дырочных пар, создаваемых при воздействии высокоэнергетического электронного пучка. В этих условиях усиливаются процессы генерации и захвата носителей заряда на дефектных уровнях, что приводит к увеличению доли рекомбинации через неактиваторные каналы.

Напротив, при фотолюминесценции возбуждение носит более селективный характер и преимущественно связано с переходами Eu^{3+} и зарядовым переносом Eu^{3+}–O^{2-}. В результате вклад дефектных центров в спектр ФЛ оказывается существенно ниже, а эмиссия ионов Eu^{3+} проявляется более выраженно и структурировано.

Особенно заметные различия наблюдаются для образцов MAS1 и MAS2, где в КЛ доминирует широкая полоса в области 690–800 нм, тогда как в ФЛ спектрах этих образцов сохраняется относительно более выраженная структура Eu^{3+}-линий. Это подтверждает, что данные образцы характеризуются повышенной концентрацией радиационно-индуцированных дефектов, оказывающих значительное влияние на процессы электронного возбуждения.

Для образцов MAGS3, MAS4 и MGS0 наблюдается хорошее согласие между КЛ и ФЛ спектрами как по положению, так и по относительным интенсивностям основных линий Eu^{3+}. Это свидетельствует о более однородной кристаллической

структуре и более эффективном встраивании ионов Eu^{3+} в катионную подрешётку шпинели.

Таким образом, сопоставление катодолюминесцентных и фотолюминесцентных характеристик позволяет сделать вывод о том, что электронное возбуждение является более чувствительным к дефектному состоянию кристаллической решётки, тогда как фотолюминесценция в большей степени отражает свойства локальных центров Eu^{3+}. Полученные результаты подтверждают ключевую роль структурного совершенства и распределения дефектов в формировании оптических свойств синтезированных шпинелей.

4.1.4. Анализ параметров Джадда–Офелта и радиационных характеристик ионов Eu^{3+}

Для количественного описания спектроскопических свойств ионов Eu^{3+} в синтезированных шпинелях был выполнен анализ в рамках теории Джадда–Офелта (*Judd–Ofelt*, J–O) с использованием программного пакета JOES [119]. Данный подход позволяет установить взаимосвязь между экспериментально измеренными интенсивностями спектральных линий и микроскопическими параметрами локального окружения редкоземельного иона в кристаллической матрице. Экспериментальные данные для расчёта параметров Джадда–Офелта получены в рамках исследований, опубликованных в работах [A1, A2].

Теория Джадда–Офелта основана на расчёте вероятностей вынужденных электрических дипольных переходов внутри 4f-конфигурации редкоземельных ионов, которые в свободном состоянии являются запрещёнными, но становятся частично разрешёнными под влиянием кристаллического поля. В результате смешивания состояний противоположной чётности появляются переходы, интенсивность которых описывается тремя феноменологическими параметрами Ω_2, Ω_4 и Ω_6.

Параметр Ω_2 наиболее чувствителен к локальной симметрии и степени ковалентности связи Eu–O, тогда как параметры Ω_4 и Ω_6 в большей степени связаны с жёсткостью и поляризуемостью кристаллической решётки. Таким образом,

анализ параметров Джадда–Офелта позволяет оценить не только спектроскопические свойства, но и характер химической связи в локальном окружении Eu^{3+}.

Полученные значения параметров Ω_2 и Ω_4 для исследованных образцов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Параметры Джадда–Офелта

Образец	$\Omega_2 \cdot 10^{-20}$ см^2	$\Omega_4 \cdot 10^{-20}$ см^2
MAGS1	17,333	19,712
MAGS2	18,203	52,896
MAS1	13,46	274,833
MAS2	13,427	718,054
MAS3	10,402	16,632
MAS4	12,954	20,211
MGS0	13,974	43,446

Следует отметить, что во всех образцах наблюдается соотношение $\Omega_2 < \Omega_4$, что указывает на относительно высокую локальную симметрию положения ионов Eu^{3+} и преимущественно ионный характер связи Eu–O. Данный результат согласуется с особенностями оксидных шпинельных матриц, где кислородные анионы формируют преимущественно ионную координационную среду.

Сравнительный анализ показывает, что значения параметров Джадда–Офелта существенно зависят от состава шпинели и условий синтеза. В частности, для образцов MAS1 и MAS2 наблюдаются аномально высокие значения Ω_4, что может быть связано с повышенной концентрацией структурных дефектов и неоднородностью катионного распределения, возникающей при использовании исходных порошков с различной дисперсностью.

На основе полученных J–O параметров были рассчитаны радиационные характеристики переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, включая вероятности радиационных переходов (A), коэффициенты ветвления (β) и эффективные сечения стимулированного излучения (σ). Схема энергетических переходов приведена на

рисунке 4.3. Результаты расчётов приведены в таблице 4.2. Методика обработки спектров и определения радиационных характеристик подробно изложена в работе [A1].

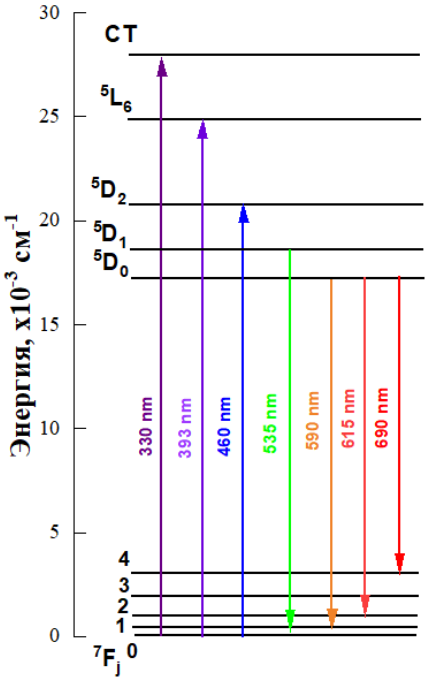


Рисунок 4.3 – Энергетические переходы в ионе Eu^{3+}

Анализ данных показывает, что переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ характеризуется относительно низкими и слабо изменяющимися значениями вероятности радиационного перехода для всех образцов, что соответствует его магнитно-дипольной природе и слабой чувствительности к локальному окружению Eu^{3+}.

Наиболее интенсивным во всех системах является электрически дипольный переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, вероятность которого значительно превышает остальные переходы. При этом для образца MGS0 наблюдаются максимальные значения вероятности перехода и эффективного сечения стимулированного излучения, что указывает на наиболее благоприятное локальное окружение для излучательных процессов.

Переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ демонстрирует наибольшую чувствительность к условиям синтеза. В частности, для образцов, полученных при более высокой плотности мощности электронного пучка (30 кВт/см²), наблюдается существенное увеличение вероятности данного перехода, особенно для систем $MgAl_2O_4$ и $MgAlGaO_4$. Это

может быть связано с изменением локальной симметрии и перераспределением катионов в структуре шпинели под воздействием радиационного поля.

Таблица 4.2 – Результаты параметров радиационных переходов по КЛ

Переход		MAGS1	MAGS2	MAS1	MAS2	MAS3	MAS4	MGS0
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	A (s^{-1})	72,51	72,48	72,74	72,77	72,81	72,72	114,92
	β (%)	5,55	3,47	1,06	0,43	7,93	6,52	3,96
	σ (10^{-22} $см^2$)	5,74	1,78	1,54	1,53	1,49	1,54	2,00
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	A (s^{-1})	791,965	831,186	610,51	605,88	471,79	588,78	1097,3
	β (%)	60,62	56,79	8,88	3,58	51,37	52,80	37,79
	σ (10^{-22} $см^2$)	7,64	2,43	1,41	1,26	9,23	1,38	23,47
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	A (s^{-1})	441,925	1187,76	6190,90	16264	373,82	453,67	1691,1
	β (%)	33,83	39,74	90,06	95,99	40,70	40,68	58,25
	σ (10^{-22} $см^2$)	3,25	2,38	1,18	3,93	7,81	9,64	25,57

Коэффициенты ветвления показывают, что для ряда образцов (MAGS1, MAGS2, MAS3, MAS4) доминирующим каналом излучения является переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, тогда как для MAS1, MAS2 и MGS0 значительный вклад также вносит переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Подобное перераспределение интенсивностей свидетельствует о различиях в локальной симметрии и степени искажения кристаллического поля вокруг ионов Eu^{3+}.

Особо следует отметить высокие значения эффективного сечения стимулированного излучения σ для образца MGS0, что делает данный материал перспективным для применения в качестве активной среды в низкопороговых оптических устройствах. Значения β, приближающиеся к 50–60% для перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, также указывают на высокий потенциал данных материалов для лазерных и люминесцентных приложений.

Таким образом, результаты анализа в рамках теории Джадда–Офелта подтверждают, что оптические свойства синтезированных шпинелей существенно зависят от кристаллической структуры, условий радиационного синтеза и распределения дефектов, что позволяет целенаправленно управлять спектроскопическими характеристиками данных материалов.

4.1.5. Кинетика затухания люминесценции

Были изучены кинетические характеристики затухания люминесценции при импульсном электронном возбуждении в спектральных областях 615, 690 и 710 нм. Полученные зависимости позволяют описывать процесс релаксации возбужденных состояний ионов Eu^{3+}, а также вклад различных центров свечения и дефектных состояний в процесс люминесценции. Результаты кинетических исследований представлены в работах [A1, A2].

Экспериментально установлено, что кинетика затухания может быть аппроксимирована суммой двух экспоненциальных компонентов:

$$I(t)=\Sigma A_i exp(-t/\tau_i),$$

где $I(t)$ - интенсивность люминесценции, A_i - амплитуда, t - временной диапазон, и τ_i - постоянная времени затухания люминесценции i-го компонента.

Результаты измерений представлены на рисунке 4.4.

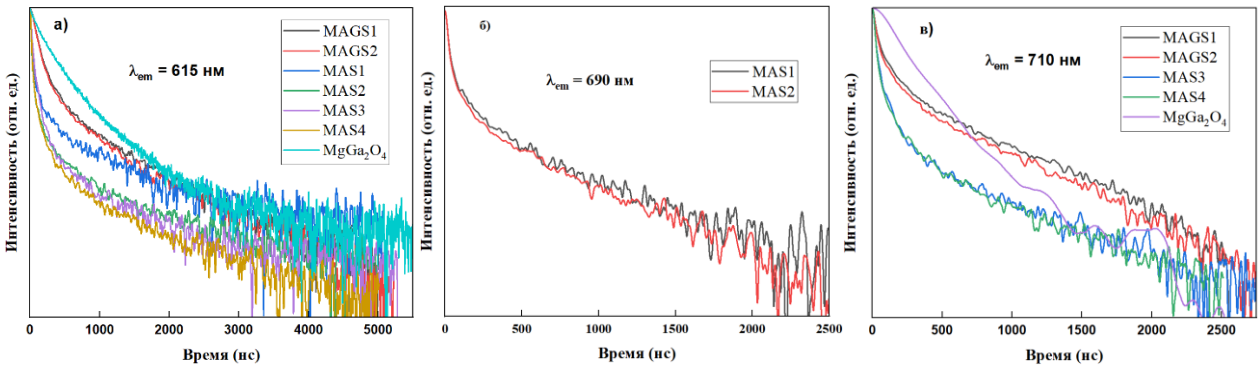


Рисунок 4.4 – Кинетические характеристики затухания КЛ MAGS1, MAGS2, MAS1, MAS2, MAS3 и MAS4 в области 615, 690, 710 нм.

В спектральных областях 615, 690 и 710 нм характерные времена затухания для всех образцов находятся в диапазоне до 5 мкс и в целом демонстрируют близкие значения для образцов, синтезированных при различных плотностях

мощности электронного пучка. При этом установлено, что форма кинетических кривых катодолюминесценции в полосах 615 и 710 нм существенно различается для образцов MAGS1, MAGS2, MAS3, MAS4 и MGS0, что указывает на различие в механизмах релаксации возбужденных состояний. Кинетические времена затухания всех образцов приведены в таблице 4.3.

Таблица 4. 3 – Время затухания свечения образцов керамики $MgAlGaO_4$, $MgAl_2O_4$ и $MgGa_2O_4$ в характеристических полосах

Образец	615 nm		690 nm		710 nm	
	τ_1 (нс)	τ_2 (нс)	τ_1 (нс)	τ_2 (нс)	τ_1 (нс)	τ_2 (нс)
MAGS1	120	902	-	-	41	453
MAGS2	118	896	-	-	38	436
MAS1	30	624	25	343	-	-
MAS2	23	421	24	352	-	-
MAS3	39	315	-	-	26	241
MAS4	24	320	-	-	25	275
MGS0	177	592			250	292

Анализ полученных данных показывает, что для всех исследованных образцов наблюдается двухкомпонентный характер затухания, включающий быстрый и медленный процессы релаксации. Полученные значения времён затухания согласуются с ранее опубликованными результатами [A1, A2]. Быстрый компонент (τ_1) может быть связан с процессами безызлучательной релаксации, обусловленными дефектами кристаллической решётки и поверхностными состояниями, тогда как медленный компонент (τ_2) соответствует более стабильным излучательным переходам ионов Eu^{3+} в регулярных узлах шпинельной матрицы.

В спектральной области 615 нм, соответствующей основному переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ иона Eu^{3+}, наблюдаются наибольшие времена затухания для образцов $MgAlGaO_4$ (MAGS1, MAGS2), что указывает на более эффективное включение активаторных ионов в кристаллическую решётку и снижение вероятности

безызлучательных потерь. Для данных образцов характерные времена затухания достигают значений $\tau_1 \approx 0{,}1$ мкс и $\tau_2 \approx 0{,}9$ мкс.

В отличие от них, образцы серии MAS1 и MAS2 демонстрируют более короткие времена затухания, что согласуется с ранее полученными результатами спектроскопических исследований и может быть связано с повышенной концентрацией дефектов, возникающих вследствие различий в гранулометрическом составе исходных порошков.

В спектральной области 710 нм также наблюдаются различия между образцами, при этом для MGS0 фиксируются сравнительно большие значения времен затухания, что указывает на вклад альтернативных центров свечения и более сложную структуру дефектных состояний.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что кинетика затухания люминесценции существенно зависит от состава шпинели, условий радиационного синтеза и микроструктурных особенностей материала, определяющих эффективность излучательных и безызлучательных процессов.

4.2. Алюмомагниевая шпинель с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} в качестве люминофора для светодиодов

В настоящее время алюмомагниевая шпинель $MgAl_2O_4$ рассматривается как перспективная матрица для создания люминофоров светодиодного назначения благодаря высокой химической и термической стабильности, а также возможности эффективного введения в её кристаллическую решётку ионов редкоземельных и переходных элементов. Легирование шпинели активаторами позволяет получать люминесцентные материалы с различными спектральными характеристиками и расширяет возможности их практического применения в твердотельной светотехнике.

4.2.1. Люминесцентные свойства $MgAl_2O_4$ с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+}

Проведенные исследования люминесцентных свойств люминофора, синтезированного на матрице $MgAl_2O_4$ различными методами, показывают высокую эффективность этого материала для светодиодов. Результаты

исследований люминофоров $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$, Er^{3+} и Mn^{2+} опубликованы в работах [А5, А7, А8]. Образцы АМШ с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Образцы АМШ с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+}

Образец	**Состав**	**Активатор**
$MgAl_2O_4:Eu^{3+}$	72% Al_2O_3, 28% MgO	0,5 вес.% Eu_2O_3
$MgAl_2O_4:Er^{3+}$	72% Al_2O_3, 28% MgO	0,5 вес.% Ce_2O_3
$MgAl_2O_4:Er^{3+}$	72% Al_2O_3, 28% MgO	1 вес.% Er_2O_3
$MgAl_2O_4:Mn^{2+}$	72% Al_2O_3, 28% MgO	0,5 вес.% Mn_2O_3
$MgAl_2O_4:Mn^{2+}$	72% Al_2O_3, 28% MgO	1 вес.% Mn_2O_3

Для изучения возможности использования люминофоров на основе $MgAl_2O_4$ с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} в светодиодных источниках исследованы их люминесцентные свойства при возбуждении УФ- и синими светодиодными чипами. Перечень и характеристики чипов, использованных для возбуждения приведены на таблице 4.5. Схема измерения люминесценции люминофоров на основе $MgAl_2O_4$ с активаторами Mn^{2+}, Eu^{3+} и Er^{3+} приведена на рисунке 4.5.

Таблица 4.5 – Светодиодные чипы, использованных для возбуждения приведены

Длина волны (нм)	Напряжение (В)	Сила тока (мА)	Мощность (мВт)
277	5,5	25	137,5
310	5,48	25	137
365	5	250	1250
400	5	250	1250
450	3,5	15	52,5

Для регистрации спектра свечения использовались высокочувствительные оптоволоконные спектрофотометры AvaSpec-2048 и AvaSpec-3648. Время интегрирования сигнала составляло 1 мс.

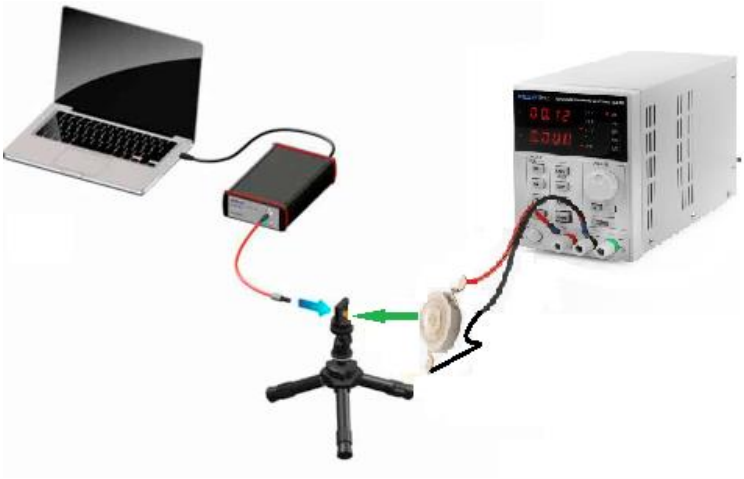


Рисунок 4.5 – Измерение люминесценции шпинели $MgAl_2O_4$ с активаторами при возбуждении светодиодными чипами

При возбуждении образцов шпинели со всеми видами активаторов излучением УФ-диапазона с длиной волны 310 и 277 нм люминесценция не была зарегистрирована. При использовании «синего» чипа для возбуждения в образцах шпинели со всеми типами ионов-активаторов наблюдается люминесценция (рисунок 4.6).

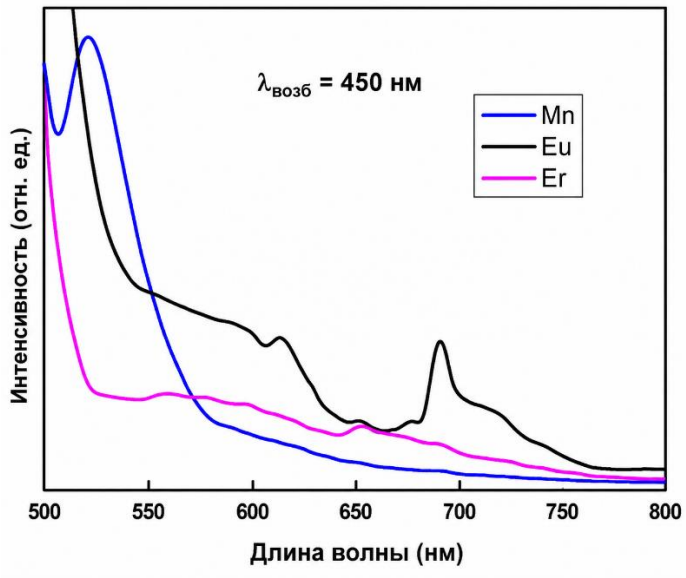


Рисунок 4.6 – Спектр люминесценции $MgAl_2O_4$, активированной ионами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} при возбуждении излучением светодиода с λ=450 нм

Спектры люминесценции $MgAl_2O_4$ с активаторами при возбуждении УФ-чипом имеют слабую интенсивность, что отчасти может быть связано с недостаточной мощностьи источника возбуждения. Чтобы сильнее увеличить

интенсивность люминесценции, были использованы УФ-чипы с длинами волн 365 и 400 нм в 10 раз большей мощностью.

При возбуждении образцов шпинели со всеми видами активаторов излучением чипом с длиной волны 365 и 400 нм люминесценция наблюдается. На рисунке 4.7 представлены спектры возбуждении и спектры фотолюминесценции $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$, $MgAl_2O_4:Er^{3+}$ и $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$ с различными концентрациями активатора иона Er^{3+} и Mn^{2+}.

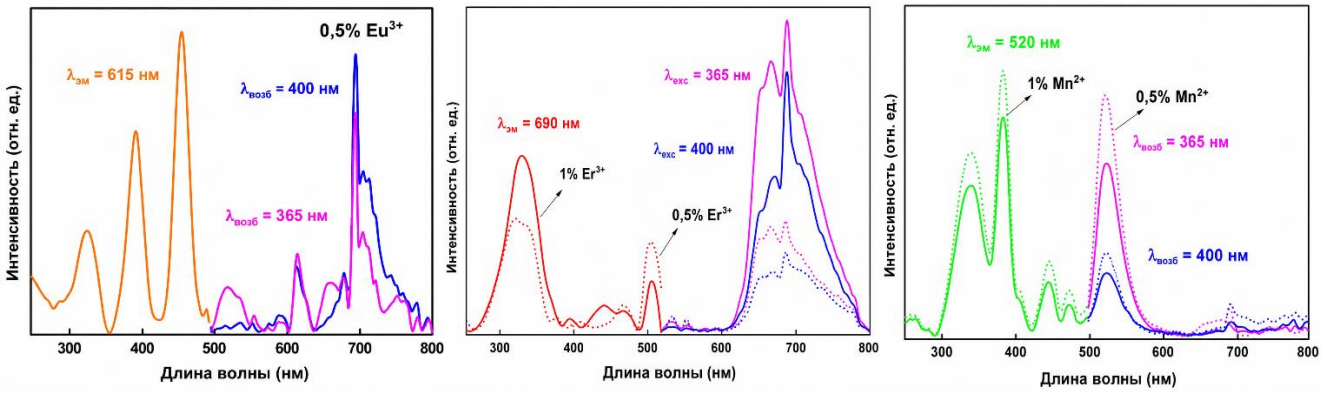


Рисунок 4.7 – Спектры возбуждении и фотолюминесценции $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$, $MgAl_2O_4:Er^{3+}$ и $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$

Установлено, образец, легированный ионами Eu^{3+}, демонстрирует сильное излучение на длинах волн 615 нм и 690 нм, что характерно для переходов $^5D_0$-$^7F_2$ и $^5D_0$-$^7F_4$ [120]. Анализ спектров свечения Eu^{3+}-активированной шпинели приведён в работах [А5, А8]. Согласно исследованиям [120], излучение Eu^{3+} на переходе $^5D_0$-$^7F_2$ обычно является самым сильным, но в этом случае излучение на длине волны 690 нм преобладает, с другой стороны, в ионно-легированных образцах Mn^{2+} и Er^{3+} образцы также показывают излучение на длине волны 690 нм (нехарактерный для энергического перехода ионов Mn^{2+} и Er^{3+}), что свидетельствует о наличии в образце шпинели иона Cr^{3+} в качестве примеси.

Измерение яркости синтезированных образцов под мощным синим чипом (λ = 450 нм) показало, что керамика $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ обладает наибольшей яркостью, в то время как $MgAl_2O_4:Er^{3+}$ с концентрацией 1 вес.% Er^{3+} проявляет минимальную яркость. Для Mn^{2+} наблюдается зависимость яркости от концентрации – 1 вес.% демонстрирует большую яркость, чем 0,5 вес.%. Подобные закономерности для

Mn^{2+} - активированной шпинели описаны в работе [А7]. Анализ цветовых координат подтверждает возможность регулирования спектрального распределения и цветового излучения путем изменения концентрации активаторов, что открывает перспективы создания люминофоров различного спектрального состава.

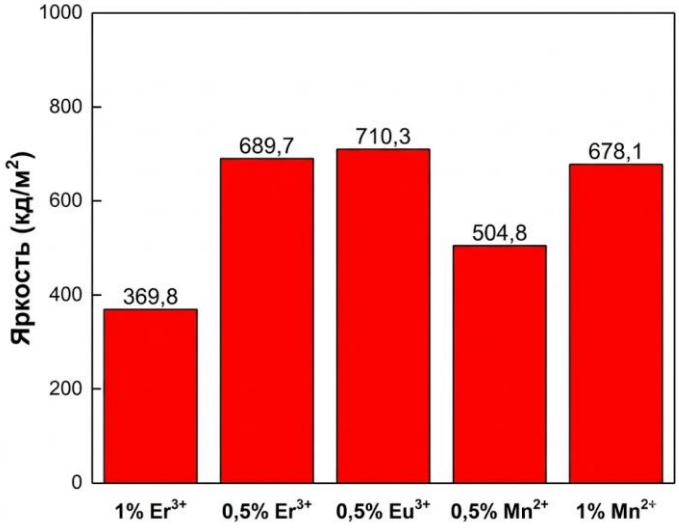


Рисунок 4.8 – Яркость всех синтезированных образцов шпинели

Цветовая координата люминофоров на основе шпинели $MgAl_2O_4$ с активаторами ионов Mn^{2+}, Eu^{3+} и Er^{3+} показана на рисунке 4.9.

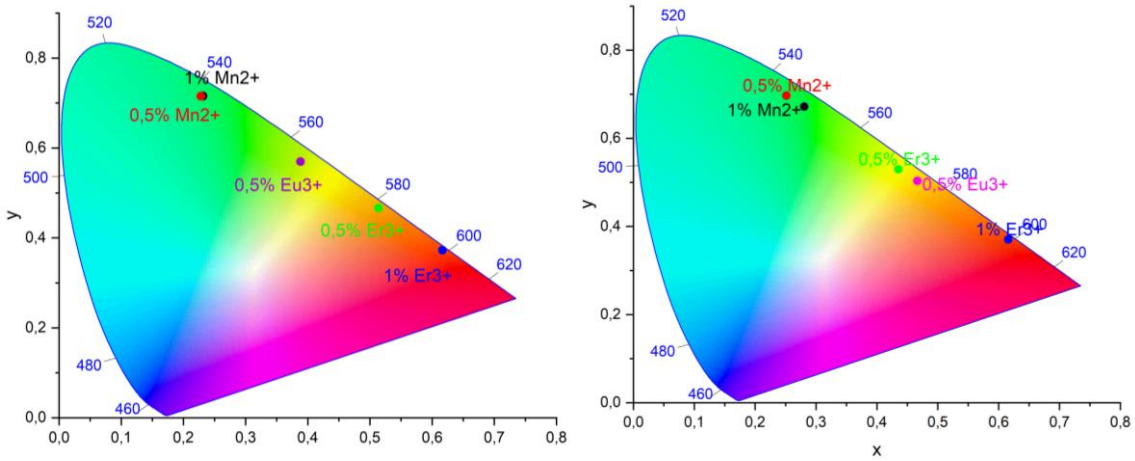


Рисунок 4.9 – Цветовая координата люминофоров при возбуждении чипами 365 нм и 400 нм

Цветовые координаты различных образцов люминофоров на основе шпинели $MgAl_2O_4$ с разными активаторами, а также их концентрации. Для шпинели с активатором Mn^{2+} разница в цветовых координатах образца при легировании

ионами Mn^{2+} в концентрациях 1% и 0,5% отсутствует. Для шпинели с активатором Er^{3+} цветовая координата образца шпинели смещается в красную область при увеличении концентрации легирования от 0,5% до 1%. Регулирование концентрации активаторов, можем регулировать соотношение между спектральными полосами и, таким образом, создавать люминофоры с различной цветностью излучения Радиометрические.

4.2.2. Процесс энергетического перехода между ионами в кристаллической решетке шпинели

Присутствие ионов Cr^{3+} в качестве примесей в решетке шпинели вместе с добавленными активаторами будет создавать энергические переходы между ионами при возбуждении.

За счет переноса энергии между ионами для перехода ^2E-$^4A_2$ характерно излучение ионов Cr^{3+} на длине волны 690 нм [121]. В образцах, легированных ионами Mn^{2+}, появляется сильная спектральная полоса на длине волны 520 нм, характерная для перехода $^4T_{1g}$-$^6A_{1g}$ ионов Mn^{2+} [122]. В образцах, легированных ионами Er^{3+}, появляется дополнительная широкая спектральная полоса в диапазоне 630-680 нм, характерная для перехода $^4F_{9/2}$-$^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} [123]. Появление ионов Cr^{3+} в составе примесной компоненты наряду с активированными ионами, добавляемыми при синтезе шпинели, создает процессы энергического перехода, происходящие внутри шпинели при возбуждении различными чипами. Для образцов, легированных Eu^{3+} и Er^{3+}, увидели более сильную эмиссию ионов Cr^{3+} по сравнению с активированными ионами, тогда как для образцов, легированных Mn^{2+}, эмиссия ионов Mn^{2+} оказывается более сильной, что описывает процесс энергического перехода от Eu^{3+} и Er^{3+} до Cr^{3+} и Cr^{3+} до Mn^{2+}. Процесс энергетического перехода Eu^{3+} – Cr^{3+}, Er^{3+} – Cr^{3+} и Cr^{3+} – Mn^{2+} показан на рисунке 4.10. Обсуждение механизмов переноса энергии между активаторными и примесными центрами приведено в работах [А5, А8].

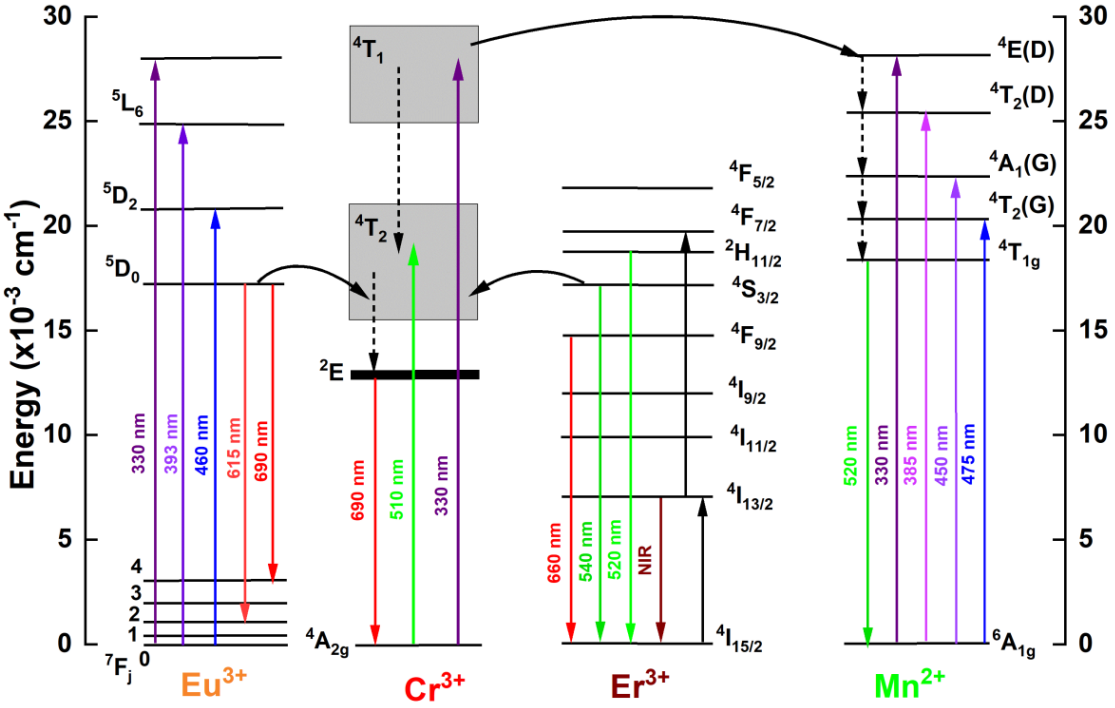


Рисунок 4.10 – Энергетического перехода Eu^{3+} – Cr^{3+}, Er^{3+} – Cr^{3+} и Cr^{3+} – Mn^{2+}

При возбуждении чипами с длиной волны 365 нм и 400 нм легированные ионы шпинели демонстрируют характерное излучение. Эмиссия ионов Cr^{3+} может происходить двумя путями, первый - это безызлучательная трансформация $^5D_0$-$^4T_2$ из ионов Eu^{3+} в ионы Cr^{3+} и $^4S_{3/2}$-$^4T_2$ из ионов Er^{3+} в ионы Cr^{3+}, второй – через процесс поглощения энергии излучения ионов Eu^{3+} ($^5D_0$-$^7F_1$) и ионов Er^{3+} ($^2H_{11/2}$ – $^4I_{15/2}$) [123,124].

4.2.3. Апробация люминофора в СД

Для люминофорных керамик на основе алюмомагниевой шпинели (АМШ), активированных ионами Eu^{3+}, Er^{3+} и Mn^{2+}, проведена апробация в составе светодиодных источников света. Перспективы применения данных материалов в светодиодных технологиях рассмотрены в работах [А5, А8].

Для определения дисперсности образцы синтезированных керамик были измельчены в планетарной шаровой мельнице до порошкообразного состояния. Проведён анализ гранулометрического состава полученных порошков. Установлено, что распределения частиц по размерам для порошков АМШ с различными активаторами имеют сходный характер (рисунок 4.11). Средний размер частиц находится в диапазоне 25–30 мкм.

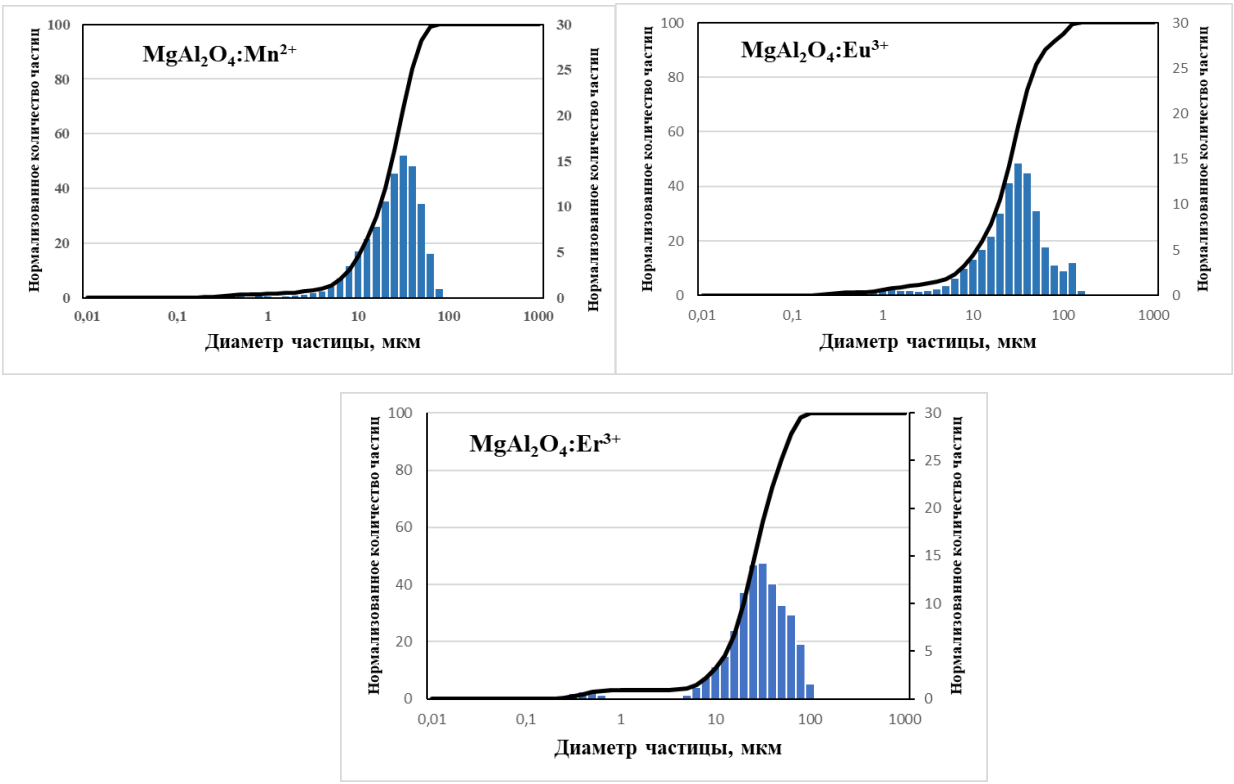


Рисунок 4.11 – Распределение частиц в порошках люминофорной керамики АМШ с различными активаторами по объему

Для создания СД используются пластмассовый корпус SMD5052, кристалл фирмы SEMILED EV-B45A S13-505-0007-000100, посадка на DIEMAT, люминофоры вводятся в силиконовый компаунд OE6636 фирмы DOW CORNING. Ток питания $I_{пр}$ = 350 мА, мощность излучения W = 465 мВт, КПД=44% (КПД и светоотдача светодиодов приведены к $U_{пр}$ = 3 В). Для удаления остаточного воздуха из люминофорного композита полупроводниковый кристалл с нанесенным люминофром выдерживали в вакумной камере необходимое время. Концентрация люминофора в компаунде для всех образцов составляла 30% по массе.

Радиометрические (энергические) характеристики СД дают информцию о спектре излучения во всех (видимом, инфракрасном и УФ) оптических диапазонах. Фотометрические (световые) характеристики СД представлены двумя основными стнадартными световыми величинами – сила света и световой поток. Световая отдача источника света оценивается как отношение излучаемого источником светового потока к радиометрической оптической мощности. Результаты

приведены в таблице 4.6. Полученные светотехнические характеристики согласуются с ранее опубликованными результатами [А5].

Люминофоры $MgAl_2O_4$ с активаторами Eu^{3+} и Er^{3+} с концентрацией 0,5% имеют высокую световую отдачу (10 лм/Вт). Люминофор $MgAl_2O_4$ с концентрацией 1% активаторов имеет меньшую световую отдачу по сравнению с концентрацией 0,5% активаторов. Люминофор $MgAl_2O_4$ с активаторами Mn^{2+} имеет самую низкую световую отдачу, но демонстрирует самое яркое свечение (рисунок 4.12). При возбуждении синего светодиода люминесценция зарегистрировалась в зеленой области только для шпинели с активатором Mn^{2+}.

Таблица 4.6 – Апробация люминофора в светодиоде

Люминофор	Радиометрические (Вт)	Фотометрические (Лм)	КПД (%)	Световая отдача (лм/Вт)	x – Цвет.к.	y – Цвет.к.	Концентрация люм,%
0,5% Eu^{3+}	0,280	11	25	10	0,152	0,030	30
0,5% Er^{3+}	0,261	11	23	10	0,150	0,033	30
1% Eu^{3+}	0,193	8	17	7	0,151	0,030	30
0,5% Mn^{2+}	0,182	8	16	7	0,150	0,035	30
1% Mn^{2+}	0,094	5	8	4	0,150	0,037	30

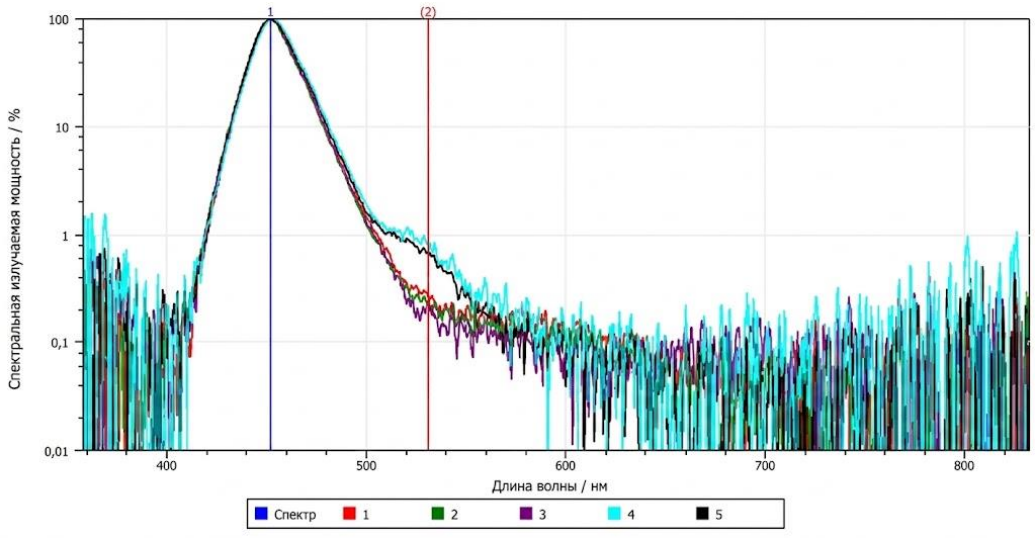


Рисунок 4.12 – Люминесценция люминофоров в светодиодах: 1 – 0,5% Er^{3+}, 2 – 0,5% Eu^{3+}, 3 – 1% Er^{3+}, 4 – 1% Mn^{2+}, 5 – 0,5% Mn^{2+}

Таким образом, результаты исследований подтверждают, что алюмомагниевая шпинель, легированная Eu^{3+}, Er^{3+} и Mn^{2+}, представляет собой эффективный люминофор для LED-технологий, с возможностью регулировки спектрального состава и яркости излучения за счет выбора типа и концентрации активатора, а также параметров возбуждения.

4.3. Люминесцентные свойства шпинелей $ZnAl_2O_4$ и $ZnAlGaO_4$

Алюминат цинка ($ZnAl_2O_4$) широкозонный полупроводник (Eg ~ 3,8 эВ) с кубической шпинельной структурой. Благодаря уникальному набору физико-химических характеристик он рассматривается как перспективная матрица для оптоэлектроники, термолюминесцентной дозиметрии [127], твердотельных источников света и устройств визуализации [128]. Дальнейшее расширение функциональных возможностей шпинельной структуры связано с изовалентным замещением катионов в тетра- и октаэдрических позициях. В частности, частичная замена алюминия на галлий приводит к образованию твердого раствора алюмогаллата цинка $ZnAlGaO_4$. Данная модификация позволяет не только варьировать ширину запрещенной зоны и параметры кристаллического поля, но и изменять характер электрон-фононного взаимодействия. Спектрально-люминесцентные свойтва цинкалюминатных и цинкгаллатных шпинелей могут целенаправленно вариироваться путем легирования ионами редкоземельных элементов или контролируемого введения собственных дефектов в кристаллическую решетку, обеспечивая эффективное излучение в диапазоне от УФ до ИК-области. При этом интенсивная люминесценция в синей области спектра, характерная для данного типа шпинелей, открывает перспективы их использования в качестве самоактивирующихся люминофоров без введения дополнительных активаторов. В связи с этим разработка технологических подходов к синтезу данных соединений и установление четких корреляций между условиями получения, микроструктурой, дефектностью и оптическими свойствами керамики на основе $ZnAl_2O_4$ и $ZnAlGaO_4$ остается актуальной научно-технической задачей.

Синтез шпинелей $ZnAl_2O_4$ и $ZnAlGaO_4$ проводился радиационным методом, условия которого описаны в разделах 2.1, 3.1. Экспериментально установлено, что

синтез цинкалюминатных и цинкгаллатных шпинелей эекективно осущевтсляется при плотности мощности электрноного пучка 22-25 кВт/см^2, выход составляет ~85%. По сравнению с эффективностью синтеза магниевой шпинели, описанной в разделе 3.2, видно, что эффективность синтеза цинковой шпинели ниже, чем магниевой, что объясняется различием в дисперсии частиц оксида цинка и оксида магния. Результаты дисперсии частиц оксида алюминия показаны на рисунке 4.13.

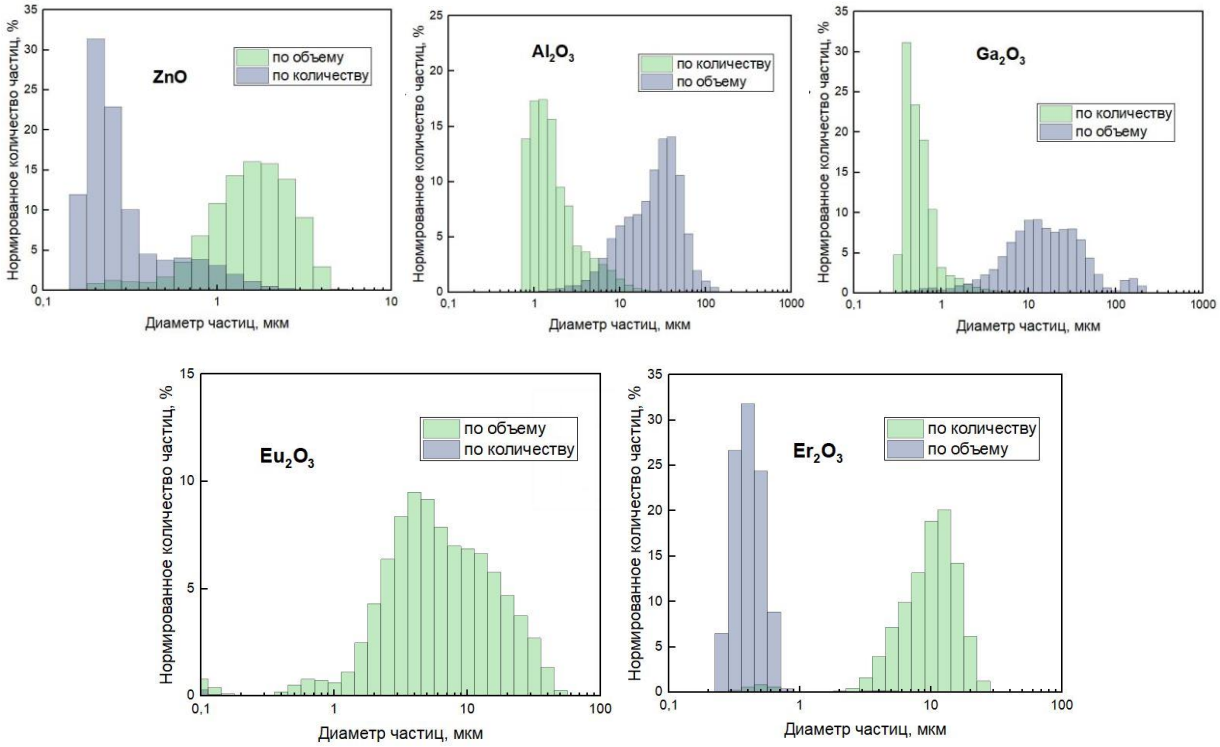


Рисунок 4.13 – Распределение частиц в порошках исходных оксидов для радиационного синтеза

Для определения люминесцентных свойств синтезированных образцов были проведены исследования спектров катодолюминесценции и кинетики затухания свечения при возбуждении ускоренными электронами со средней энергией около 250 кэВ [А6]. Данный метод позволяет получать информацию о природе центров свечения, процессах рекомбинации носителей заряда и дефектной структуре материала. Результаты исследований представлены на рис. 4.14.

Дефектная подсистема $ZnAl_2O_4$ включает кислородные и катионные вакансии, а также антисайт-дефекты Al_{Zn} и Zn_{Al}, возникающие при частичном перераспределении катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими

позициями шпинельной структуры. Дефект Al_{Zn} по литературным данным [4], проявляет свойства мелкого донора, тогда как кислородные вакансии формируют более глубокие донорные состояния. При возбуждении высокоэнергетическими электронами региструется интенсивное свечение с максимумом интеисвнаи в видимой области (рис.4.14). Широкая полоса около 395 нм имеет собственую природу, т.к. проявляется во всех образцах, включая двойную шпинель. Однозначной интерпетации моделей центров, излучающих в даннной области нет. Предполагается, что за люминесценцию могут быть ответственны переходы с мелких ловушек типа вакансионных центров V_o,. Возможно, излучение происходит по нескольким перекрывающимися каналами рекомбинации с участием дефектов матрицы. По предположениям некоторых автроров, свечение в близкой области (382 нм) обусловлено экситонами, в области 407 нм может присутвовать свечение, соответствующее переходу возбуждения меджу антиструктуррным дефектом и однозарядной вакансией кислорода. Для $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ наиболее характерна интенсивная узкая полоса 615–620 нм, отвечающая переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+}; свечение 650–660 нм - переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$. Для $ZnAl_2O_4:Er^{3+}$ характерно свечение в области 520–530 нм, за которое могут быть ответственны переходы $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, в ионе эрбия, переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ околодает вклад в свечение на 550 нм. Полосы 475, 510–515 и 700–750 нм не могут быть однозначно отнесены к одному типу центра и рассматриваются как перекрывающиеся компоненты дефектов матрицы.

В спектре КЛ исследуемого образца двойной шпинели $ZnAlGaO_4$ наблюдается интенсивная широкая полоса излучения в области 400–500 нм с максимумом при 430 нм, а также слабая широкая полоса в диапазоне 680–800 нм с максимумом около 710 нм. Наличие широкой полосы в синей области спектра свидетельствует о существовании в материале собственных центров свечения, характерных для галлатных шпинелей. Подробный анализ спектров люминесценции $ZnAlGaO_4$ приведён в работе [А6].

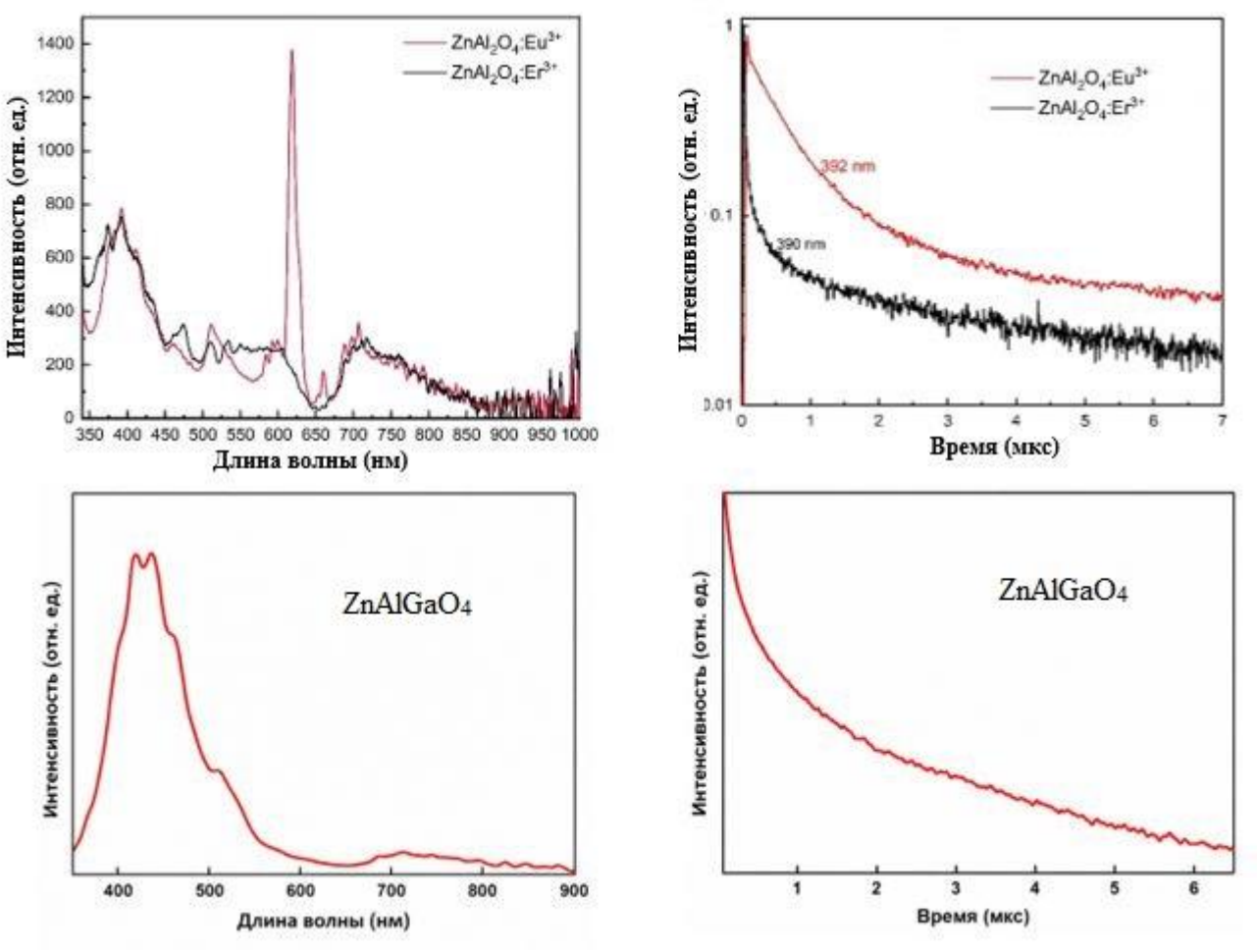


Рисунок 4.14 – Спектр катодолюминесценции и кинетика затухания люминесценции синтезированных керамик $ZnAl_2O_4$ и $ZnAlGaO_4$

Кинетика затухания люминесценции удовлетворительно описывается суммой двух экспоненциальных составляющих, что указывает на участие нескольких каналов рекомбинации электронно-дырочных пар. Для полосы излучения с максимумом 430 нм определены времена затухания $\tau_1 \approx 19$ мкс (быстрая компонента) и $\tau_2 \approx 78$ мкс (медленная компонента). Наличие двух временных компонент может быть связано с существованием различных локальных центров свечения и процессов захвата носителей заряда на дефектных уровнях кристаллической решётки.

Полученные результаты позволяют предположить, что в синтезированном материале наряду с фазой $ZnAlGaO_4$ присутствует фаза $ZnGa_2O_4$, которая оказывает существенное влияние на его люминесцентные свойства. Известно, что шпинель $ZnGa_2O_4$ является эффективным самоактивированным люминофором с

интенсивным свечением в синей области спектра. Полоса излучения с максимумом около 430 нм может быть обусловлена рекомбинационными переходами, связанными с комплексами [GaO_6], расположенными в правильных октаэдрических позициях кристаллической структуры. Согласно литературным данным [125], данное излучение связано с переносом заряда в системе Ga–O и последующей радиационной рекомбинацией электронов и дырок.

Широкая полоса в диапазоне 680–800 нм с максимумом около 710 нм, вероятно, обусловлена наличием дефектных состояний в запрещённой зоне материала. Одним из возможных источников такого излучения являются кислородные вакансии, образующиеся в процессе высокотемпературного синтеза. В литературе [126] показано, что в нанокристаллическом $ZnGa_2O_4$ могут формироваться одно- и двукратно ионизированные кислородные вакансии, создающие локальные энергетические уровни внутри запрещённой зоны. Радиационная рекомбинация через данные уровни приводит к возникновению широкой полосы люминесценции в красной и ближней инфракрасной областях спектра.

Следует отметить, что присутствие алюминия в структуре шпинели может оказывать влияние на распределение дефектов, концентрацию кислородных вакансий и локальное окружение ионов галлия. Это, в свою очередь, отражается на интенсивности свечения, положении максимумов люминесценции и кинетике затухания. Наблюдаемая люминесценция является результатом сложного взаимодействия между собственными центрами свечения и дефектными состояниями, возникающими в процессе формирования керамической структуры.

Таким образом, предложен эффективный способ синтеза поликристаллической цинк-алюмогаллатной шпинели $ZnAlGaO_4$. Полученные керамические материалы характеризуются интенсивной люминесценцией в синей области спектра, обусловленной собственными центрами свечения галлатной шпинели, а также наличием дефектно-индуцированного излучения в красной области спектра. Благодаря высокой интенсивности свечения, микросекундным временам затухания и хорошей химической стабильности синтезированные

шпинели $ZnAlGaO_4$ представляют интерес для применения в фотонике, оптоэлектронике, люминесцентных преобразователях излучения, сцинтилляционных детекторах и в качестве самоактивированных люминофоров.

Полученные результаты развивают ранее опубликованные данные по катодолюминесцентным [A12] и фотолюминесцентным [A13] свойствам радиационно-синтезированной алюмомагниевой шпинели и подтверждают возможность целенаправленного управления её спектральными характеристиками путём выбора состава матрицы, активатора и условий синтеза.

4.4. Вывод по главе 4

1. Установлено, что люминесцентные свойства синтезированных шпинелей $MgAlGaO_4$, $MgAl_2O_4$ и $MgGa_2O_4$, активированных ионами Eu^{3+}, определяются совместным вкладом внутрицентровых переходов Eu^{3+} и дефектных центров кристаллической решётки. В спектрах катодолюминесценции и фотолюминесценции зарегистрированы характерные полосы излучения Eu^{3+}, среди которых доминирует переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ с максимумом около 615 нм. Показано, что условия радиационного синтеза оказывают существенное влияние на соотношение интенсивностей спектральных полос, не изменяя при этом их спектрального положения.

2. Выявлено влияние состава шпинельной матрицы, гранулометрических характеристик исходных порошков и режима облучения на эффективность люминесценции ионов Eu^{3+}. Наиболее интенсивное излучение активаторных центров наблюдается в образцах $MgAlGaO_4$ и $MgGa_2O_4$, тогда как для части образцов $MgAl_2O_4$ существенный вклад в люминесценцию вносят дефектные центры, проявляющиеся в области 690–800 нм.

3. На основании анализа спектров люминесценции в рамках теории Джадда–Офелта определены интенсивностные параметры Ω_2 и Ω_4, а также рассчитаны вероятности радиационных переходов, коэффициенты ветвления и эффективные сечения стимулированного излучения для переходов ионов Eu^{3+}. Показано, что спектроскопические характеристики существенно зависят от локального

окружения активаторных ионов и степени структурного совершенства шпинельной матрицы.

4. Исследование кинетики затухания катодолюминесценции показало, что релаксация возбужденных состояний описывается двухэкспоненциальной зависимостью, что свидетельствует о наличии нескольких каналов рекомбинации. Установлено, что характерные времена затухания определяются как излучательными переходами ионов Eu^{3+}, так и процессами, связанными с дефектными состояниями кристаллической решётки.

5. Исследованы люминесцентные свойства алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$, активированной ионами Eu^{3+}, Er^{3+} и Mn^{2+}. Показано, что при возбуждении мощными светодиодными чипами с длинами волн 365 и 400 нм наблюдается интенсивная люминесценция, спектральный состав которой определяется типом и концентрацией активатора. Установлено, что присутствие примесных ионов Cr^{3+} приводит к возникновению процессов переноса энергии между люминесцентными центрами и оказывает существенное влияние на формирование спектров излучения.

6. Проведена апробация синтезированных люминофоров в составе светодиодных источников света. Показано, что люминофоры $MgAl_2O_4^{3+}$ и $MgAl_2O_4^{3+}$ с концентрацией активатора 0,5 мас.% характеризуются наибольшей световой отдачей, достигающей 10 лм/Вт. Установлена возможность регулирования цветовых характеристик и спектрального состава излучения путем изменения типа и концентрации активатора.

7. Впервые методом радиационного синтеза получена поликристаллическая цинк-алюмогаллатная шпинель $ZnAlGaO_4$. Установлено, что синтезированный материал обладает интенсивной люминесценцией в синей области спектра с максимумом около 430 нм и слабой широкой полосой в красной области спектра. Показано, что люминесцентные свойства материала обусловлены как собственными центрами свечения галлатной шпинели, так и дефектными состояниями, связанными с кислородными вакансиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность представленных в диссертационном исследовании результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Разработан новый метод синтеза люминофорной керамики с использованием мощного высокоэнергетического потока электронов (E = 1,4 МэВ, P = 5–30 кВт/см²). Показано, что синтез высокотемпературной керамики на основе шпинелей может быть выполнен из смеси оксидов в стехиометрическом соотношении за период порядка 10 с. Метод позволяет вводить в структуру шпинелей активаторы в виде ионов редкоземельных элементов, ионов переходных металлов в необходимой концентрации.

2. Показано, что радиационный метод синтеза перспективен для разработки технологий получения многокомпонентных материалов - нормальной ($MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$), инверсной ($MgGa_2O_4$) и двойных ($MgAlGaO_4$, $ZnAlGaO_4$) шпинелей. Синтезированы и исследованы лабораторные образцы таких шпинелей. Показано, что такие шпинели могут быть использованы в оптикоэлектронных приборах в качестве люминофоров.

3. Установлено, что эффективность синтеза шпинели зависит от гранулометрического состава исходных компонентов и плотности мощности электронного пучка. Эффективность синтеза максимальна при условии близкого по распределению размеров частиц состава исходных порошков оксидов. Оптимальным для использования в технологии радиационного синтеза является размер частиц порядка 5-10 мкм. Пороговая плотность мощности составляет ~5 кВт/см²; с её увеличением эффективность синтеза растёт, при E = 1,4 МэВ выход выше, чем при 2,5 МэВ.

4. Выявлены закономерности влияния на люминесцентные характеристики синтезированных люминофорных керамик условий радиационного синтеза (энергией электронов, величиной плотности мощности электронного пучка, скоростью ввода энергии), составом примесей в структуре алюмомагниевой шпинели. Определены типы ионов-активаторов, перспективные для использования при разработке люминесцирующих сред на основе шпинели: Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}.

5. Установлено, что со-активация ионами хрома и эрбия приводит к усилению свечения хрома, при активации шпинели хромом и марганцем наблюдается перенос энергии возбуждения от иона Cr^{3+} к иону Mn^{2+}, что может быть использовано при разработке люминофоров для регулирования спектрального состава излучения, цветовой температуры источников света с использованием люминофоров. Для шпинельных матриц впервые предложена и экспериментально подтверждена схема кросс-релаксации с участием ионов Cr^{3+}: $Eu^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$, $Er^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ и $Cr^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$.

6. Для иона Eu^{3+} в шпинелях обнаружен эффект неаддитивности люминесцентных свойств. В ряду нормальная $MgAl_2O_4$ → инверсная $MgGa_2O_4$ → двойная $MgAlGaO_4$ спектрально-кинетические характеристики Eu^{3+} закономерно изменяются. Замена 50 % октаэдрических катионов Al^{3+} на Ga^{3+} в двойной шпинели перераспределяет интенсивности переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ и меняет параметры Джадда–Офелта Ω_2/Ω_4, что отражает изменение локальной симметрии и ковалентности связи Eu–O.

7. Проведены испытания люминофоров на основе $MgAl_2O_4$ с активаторами Eu^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} в светодиодах на базе синего чипа (450 нм); измерены спектральные и светотехнические характеристики. Достигнута световая отдача до 10 лм/Вт при концентрации люминофора в компаунде 30%, концентрации активатора 0,5 вес.%; увеличение до 1 вес.% приводит к концентрационному тушению.

8. Керамика на основе алюмомагниевой шпинели с активаторами является перспективной средой для использования в «белых» светодиодах, т.к. цветность излучения может меняться в широких пределах. Путем изменения комбинации ионов-активаторов в структуре шпинели может регулироваться спектр излучения и световой выход. При этом, требуется поиск методов увеличения светового выхода светодиодов с люминофорами на основе шпинели, оптимизация спектра возбуждения люминофора.

Благодарности

Выражаю благодарность профессору-консультанту В.М. Лисицыну за поддержку и плодотворные дискуссии.

Благодарю сотрудников центра коллективного пользования НОИЦ «Наноматериалы нанотехнологии» ИШНПТ ТПУ за содействие в проведении анализа дисперсионного состава порошков, XRD SEM исследований образцов.

Список используемой литературы

1. Shi, Z. A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$): Sintering techniques, material properties and machinability / Z. Shi, Q. Zhao, B. Guo, T. Ji, H. Wang // Materials & Design. – 2020. – V. 193. – P. 108858. DOI 10.1016/j.matdes.2020.108858.

2. Huang, S. Optical properties and theoretical study of Mn doped $ZnAl_2O_4$ nanoparticles with spinel structure / S. Huang, Z. Wei, X. Wu, J. Shi // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 825. – P. 154004. DOI 10.1016/j.jallcom.2020.154004.

3. Chi, Z. Bipolar self-doping in ultra-wide bandgap spinel $ZnGa_2O_4$ / Z. Chi, Fu-Gow Tarntair, M. Frégnaux, Wan-Yu Wu, C. Sartel, I. Madaci, P. Chapon, V. Sallet, Y. Dumont, A. Pérez-Tomás, R.H. Horng, E. Chikoidze // Materials Today Physics. – 2021. – V. 20. – P. 100466. DOI 10.1016/j.mtphys.2021.100466.

4. Khaidukov, N. M. Luminescence of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ spinel ceramics containing some 3d ions / Nicholas M. Khaidukov, Maria N. Brekhovskikh, Nataliia Yu. Kirikova, Valentin A. Kondratyuk, Vladimir N. Makhov // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 21351. DOI 10.1016/j.ceramint.2020.05.231.

5. Hamid, M. A. Epitaxial growth and characterization of magnesium gallate ($MgGa_2O_4$) thin films by pulsed laser deposition / M. A. Hamid, B. Samuels, S. Karmakar, M. A. Halim, I. H. Emu, P. K. Sarkar, M.F.N. Taufique, A. Haque, R. Droopad // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – V. 972. – P. 172807. DOI 10.1016/j.jallcom.2023.172807.

6. Federman, D. Modern Jeweler’s Consumer Guide to Colored Gemstones / D. Federman. - Springer Science & Business Media, 2012. – 253 p.

7. Sutherland, F. L. Gem-corundum megacrysts from east Australian basalt fields: trace elements, oxygen isotopes and origins / F. L. Sutherland, K. Zaw, S. Meffre, G. Giuliani, A. E. Fallick, I. T. Graham, G. B. Webb // Australian Journal of Earth Sciences. – 2009. – V. 56. – P. 1003. DOI 10.1080/08120090903112109.

8. Brik, M. G. Lattice parameters and stability of the spinel compounds in relation to the ionic radii and electronegativities of constituting chemical elements / M. G. Brik, A. Suchocki, A. Kaminska // Inorganic Chemistry. – 2014. – V. 53. – P. 5088. DOI 10.1021/ic500200a.

9. Ounnunkad, K. Cellulose-precursor synthesis of nanocrystalline $Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ spinel ferrites / K. Ounnunkad, S. Phanichphant // Materials Research Bulletin. – 2012. – V. 47. – P. 473. DOI 10.1016/j.materresbull.2011.10.012.

10. Marco, J. F. Cation Distribution and Magnetic Structure of the Ferrimagnetic Spinel $NiCo_2O_4$ / J. F. Marco, J. R. Gancedo, M. Gracia, J. L. Gautier, E. I. Rios, H. M. Palmer, C. Greaves, F. J. Berry // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – V. 11. – P. 3087. DOI 10.1039/b103135j.

11. Naveen, A. N. Cobalt oxide (Co_3O_4)/graphene nanosheets (GNS) composite prepared by novel route for supercapacitor application / A. N. Naveen, P. Manimaran, S. Selladurai // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – V. 26. – P. 8988. DOI 10.1007/s10854-015-3582-2.

12. Kushwaha, A. K. Investigation of structural, elastic, electronic, optical and vibrational properties of silver chromate spinels: Normal ($CrAg_2O_4$) and inverse (Ag_2CrO_4) / A. K. Kushwaha, Ş. Uğur, S. Akbudak, G. Uğur // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 704. – P. 101. DOI 10.1016/j.jallcom.2017.02.055.

13. Sonoyama, N. Electrochemical Luminescence of Rare Earth Metal Ion Doped MgIn2O4 Electrodes / N. Sonoyama, K. Kawamura, A. Yamada, R. Kanno // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – V. 153. DOI 10.1149/1.2158574.

14. Liang, Y. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction / Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai // Nature Materials. – 2011. – V. 10. – P. 780. DOI 10.1038/nmat3087.

15. Kaczmarczyk, J. Thermodynamic Stability, Redox Properties, and Reactivity of Mn_3O_4, Fe_3O_4, and Co_3O_4 Model Catalysts for N_2O Decomposition: Resolving the Origins of Steady Turnover / J. Kaczmarczyk, F. Zasada, J. Janas, P. Indyka, W. Piskorz, A. Kotarba, Z. Sojka // ACS Catalysis. – 2016. – V. 6. – P. 1235. DOI 10.1021/acscatal.5b02642.

16. Goldstein, A. Parasitic Light Absorption Processes in Transparent Polycrystalline $MgAl_2O_4$ and YAG / A. Goldstein, A. I. Shames, A. J. Stevenson, Z. Cohen, M. Vulfson // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – V. 11. – P. 201396. DOI 10.1111/jace.12525.

17. Molla, A. R. Microstructure, Mechanical, Thermal, EPR, and Optical Properties of $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} Spinel Glass-Ceramic Nanocomposites / A. R. Molla, C. R. Kesavulu, R. P. S. Chakradhar, A. Tarafder, S. K. Mohanty, J. L. Rao, B. Karmakar, S. K. Biswas // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 583. – P. 498. DOI 10.1016/j.jallcom.2013.08.122.

18. Zviagin, V. Comparative Study of Optical and Magneto-Optical Properties of Normal, Disordered, and Inverse Spinel-Type Oxides / V. Zviagin, P. Richter, T. Böntgen, M. Lorenz, M. Ziese, D. R. T. Zahn, G. Salvan, M. Grundmann, R. Schmidt-Grund // physica status solidi (b). – 2015. – V. 253. – P. 429. DOI 10.1002/pssb.201552361.

19. Wei, C. Valence Change Ability and Geometrical Occupation of Substitution Cations Determine the Pseudocapacitance of Spinel Ferrite XFe_2O_4 (X = Mn, Co, Ni, Fe) / C. Wei, Z. X. Feng, M. Baisariyev, L. H. Yu, L. Zeng, T. P. Wu, H. Y. Zhao, Y. Q. Huang, M. J. Bedzyk, T. Sritharan, Z. C. J. Xu // Chemistry of materials. – 2016. – V. 28. – P. 4129. DOI 10.1021/acs.chemmater.6b00713.

20. Shanmugavani, A. Improved electrochemical performances of $CuCo_2O_4$/CuO nanocomposites for asymmetric supercapacitors / A. Shanmugavani, R. K. Selvan // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 188. – P. 852. DOI 10.1016/j.electacta.2015.12.077.

21. Zhang, C. Hierarchically porous Co_3O_4/C nanowire arrays derived from a metal–organic framework for high performance supercapacitors and the oxygen evolution

reaction / C. Zhang, J. Xiao, X. Lv, L. Qian, S. Yuan, S. Wang, P. Lei // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – V. 4. – P. 16516. DOI 10.1039/C6TA06314D.

22. Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials / M. S. Whittingham // Chemical Reviews. – 2004. – V. 104. – P. 4271. DOI 10.1021/cr020731c.

23. Whittingham, M. S. Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries / M. S. Whittingham // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114. – P. 11414. DOI 10.1021/cr5003003.

24. Yabuuchi, N. Research Development on Sodium-Ion Batteries / N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114. – P. 11636. DOI 10.1021/cr500192f.

25. Liu, Y. $MnFe_2O_4$@C Nanofibers as High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries / Y. Liu, N. Zhang, C. Yu, L. Jiao, J. Chen // Nano Letters. – 2016. – V. 16. – P. 3321. DOI 10.1021/acs.nanolett.6b00942.

26. Wu, N. Improving the Electrochemical Performance of the $Li_4Ti_5O_{12}$ Electrode in a Rechargeable Magnesium Battery by Lithium-Magnesium Co-Intercalation / N. Wu, Z. Z. Yang, H. R. Yao, Y. X. Yin, L. Gu, Y. G. Guo // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – V. 54. – P. 5757. DOI 10.1002/anie.201501005.

27. Zhang, N. Cation-Deficient Spinel $ZnMn_2O_4$ Cathode in $Zn(CF_3SO_3)_2$ Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery / N. Zhang, F. Cheng, Y. Liu, Q. Zhao, K. Lei, C. Chen, X. Liu, J. Chen // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – V. 138. – P. 12894. DOI 10.1021/jacs.6b05958.

28. Peddarasi, S. Mechanochemical effect on synthesis and sintering behavior of $MgAl_2O_4$ spinel / S. Peddarasi, D. Sarkar // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – V. 262. – P. 124275. DOI 10.1016/j.matchemphys.2021.124275.

29. Bai, H. $MgAl_2O_4$ incorporated catalytic ceramic membrane for catalytic ozonation of organic pollutants / H. Bai, L. Liang, P. Cao, H. Zhang, S. Chen, H. Yu, X. Quan // Applied Catalysis B: Environmental. – 2024. – V. 343. – P. 123527. DOI 10.1016/j.apcatb.2023.123527.

30. Al-Farraj, E. S. Efficient Photocatalytic Degradation of Congo Red Dye Using Facilely Synthesized and Characterized $MgAl_2O_4$ Nanoparticles / E. S. Al-Farraj, E. A. Abdelrahman // ACS Omega. – 2024. – V. 9. – P. 4870. DOI 10.1021/acsomega.3c08485.

31. Khan, S. A. Development of Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Nanoparticles for refractory crucible application / S. A. Khan, Z. M. Zain, Z. Siddiqui, W. Khan, A. Aabid, M. Baig, M. A. Malik // PLOS One. – 2024. – V. 19. DOI 10.1371/journal.pone.0296793.

32. Kumaresan, L. Single-step synthesis of $MgAl_2O_4$/MgO nanocomposites from MgAl scraps by thermal plasma technique for bi-functional applications of supercapacitor and waste-water treatment / L. Kumaresan, G. Shanmugavelayutham // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – P. 34647. DOI 10.1016/j.ceramint.2024.06.272.

33. Raj, S. S. $MgAl_2O_4$ spinel: Synthesis, carbon incorporation and defect-in-duced luminescence / S. S. Raj, S. K. Gupta, V. Grover, K. P. Muthe, V. Natarajan, A.K. Tyagi // Journal of Molecular Structure. – 2015. – V. 1089. – P. 81. DOI 10.1016/j.molstruc.2015.02.002.

34. Ganesh, I. Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of $MgAl_2O_4$ spinel / I. Ganesh, G. J. Reddy, G. Sundararajan, S. M. Olhero, P. M.C. Torres, J. M.F. Ferreira // Ceramics International. – 2010. – V. 36. – P. 473. DOI 10.1016/j.ceramint.2009.09.002.

35. Motloung, S. V. The influence of Cr^{3+} concentration on the structure and photoluminescence of $MgAl_2O_4$:0.1% Eu^{3+}, x% Cr^{3+} ($0 \leq x \leq 0.15\%$) nanophosphor synthesized by sol-gel process / S. V. Motloung, B. F. Dejene, R. E. Kroon, O. M. Ntwaeaborwa, H. C. Swart, T. E. Motaung // Optik. – 2017. – V. 131. – P. 705. DOI 10.1016/j.ijleo.2016.11.165.

36. Ganesh, I. A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications / I. Ganesh // International Materials Reviews. – 2013. – V. 58. – P. 63. DOI 10.1179/1743280412Y.0000000001.

37. Бабаханова, З.А. Огнеупорные графитсодержащие керамические материалы в системе MgO-Al_2O_3-SiO_2 / З.А. Бабаханова, Ш.У. Рузимова, Ш.Р. Тургунов // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.. – 2017. – V. 2.

38. Zhang, S. Spinel-containing refractories / S. Zhang, W. Lee // In book: Refractories Handbook. – 2004. – C. 58. – P. 215. DOI 10.1201/9780203026328.ch9.

39. Sarkar, R. Refractory applications of magnesium aluminate spinel / R. Sarkar // InterCeram: International Ceramic Review. – 2010.

40. Bavand-Vandchali, M. The influence of in-situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories / M. Bavand-Vandchali, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, H. R. Rezaie, C.G. Aniziris // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – V. 28. – P. 563. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.009.

41. Tamura, S. I. Nano-tech. refractories – 1: The development of the nano structural matrix / S. I. Tamura, T. Ochiai, S. Takanaga, T. A. Kanai, H. Nakamura. – Osaka, 2003. – P. 517.

42. Ochiai, T. Development of refractories by applying nano-technology / T. Ochiai // TARJ. – 2005. – V. 25. – P. 4.

43. Ball, J. A. Defect processes in $MgAl_2O_4$ spinel / J. A. Ball, S. T. Murphy, R. W. Grimes, D. Bacorisen, R. Smith, B. P. Uberuaga, K. E. Sickafus // Solid State Sciences. – 2008. – V. 10. – P. 717. DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.005.

44. Hirschle, C. Interplay of cation ordering and thermoelastic properties of spinel structure $MgGa_2O_4$ / C. Hirschle, J. Schreuer, Z. Galazka // Journal of Applied Physics. – 2018. – V. 124. – P. 065111. DOI 10.1063/1.5037786.

45. Sukegawa, H. $MgGa_2O_4$ spinel barrier for magnetic tunnel junctions: Coherent tunneling and low barrier height / H. Sukegawa, Y. Kato, M. Belmoubarik, P. H. Cheng, T. Daibou, N. Shimomura, Y. Kamiguchi, J. Ito, H. Yoda, T. Ohkubo, S. Mitani, K. Hono // Applied Physics Letters. – 2017. – V. 110. – P. 122404. DOI 10.1063/1.4977946.

46. Galazka Z. $MgGa_2O_4$ as a new wide bandgap transparent semiconducting oxide: Growth and properties of bulk single crystals / Z. Galazka, D. Klimm, K. Irmscher, R. Uecker, M. Pietsch, R. Bertram, M. Naumann, M. Albrecht, A. Kwasniewski, R. Schewski, M. Bickermann // physica status solidi (a). – 2015. – V. 212. – P. 1455. DOI 10.1002/pssa.201431835.

47. Pedro, S. S. Structural and photoluminescent properties of the $MgGa_2O_4:Co^{2+}$ ceramic compound revisited after two decades / S. S. Pedro, M. Silva, A. López, L. P.

Sosman // Journal of Advanced Ceramics. – 2015. – V. 4. – P. 267. DOI 10.1007/s40145-015-0160-2.

48. Basavaraju, N. Red persistent luminescence in $MgGa_2O_4:Cr^{3+}$; a new phosphor for in vivo imaging / N. Basavaraju, S. Sharma, A. Bessière, B. Viana, D. Gourier, K. R. Priolkar // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – V. 46. – P. 375401. DOI 10.1088/0022-3727/46/37/375401.

49. Li, Y. Monochromatic blue-green and red emission of rare-earth ions in $MgGa_2O_4$ spinel / Y. Li, P. Niu, L. Hu, X. Xu, C. Tang // Journal of Luminescence. – 2009. – V. 129. – P. 1204. DOI 10.1016/j.jlumin.2009.06.005.

50. Wang, L. L. Growth and optical waveguide fabrication in spinel $MgGa_2O_4$ crystal / L. L. Wang, X. J. Cui, J. Rensberg, K. Wu, W. Wesch, E. Wendler // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – V. 409. – P. 153. DOI 10.1016/j.nimb.2017.05.023.

51. Ito, T. Site preference of cations and structural variation in $MgAl_2$-xGa_xO_4 (0 = x = 2) Spinel solid solution / T. Ito, A. Nakatsuka, H. Maekawa, A. Yoshiasa, T. Yamanaka // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2000. – V. 626. – P. 42. DOI 10.1002/(SICI)1521-3749(200001)626:1<42::AID-ZAAC42>3.0.CO;2-O.

52. Andersson, D. A. Mixing and non-stoichiometry in Fe-Ni-Cr-Zn-O spinel compounds: density functional theory calculations / D. A. Andersson, C. R. Stanek // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – V. 15. – P. 15550. DOI 10.1039/C3CP50312G.

53. Pilania, G. Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel / G. Pilania, V. Kocevski, J. A. Valdez, C. R. Kreller, Bl. P. Uberuaga // Communications Materials. – 2020. – V. 1. DOI 10.1038/s43246-020-00082-2.

54. Singh, K. Narrow-Band Red-Emitting Phosphors with High Color Purity, Trifling Thermal and Concentration Quenching for Hybrid White LEDs and $Li_3Y_3BaSr(MoO_4)_8:Sm^{3+}$, Eu^{3+}-Based Deep-Red LEDs for Plant Growth Applications / K. Singh, M. Rajendran, R. Devi, S. Vaidyanathan // Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 61. – P. 2768 DOI 10.1021/acs.inorgchem.1c02836.

55. Li, X. Novel orange-red emitting $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$: Sm^{3+} phosphors with high color purity for red-backlight display and white LEDs / X. Li, J. Ding, Z. Tang, X. Lin, H. Dong, A. Wu, L. Jiang // Ceramics International. – 2024. – V. 50. – P. 20. DOI 10.1016/j.ceramint.2023.10.175.

56. Dang, P. Thermally stable and highly efficient red-emitting Eu^{3+}-doped $Cs_3GdGe_3O_9$ phosphors for WLEDs: non-concentration quenching and negative thermal expansion / P. Dang, G. Li, X. Yun, Q. Zhang, D. Liu, H. Lian, M. Shang, J. Lin // Light: Science & Applications. – 2021. – V. 10. DOI 10.1038/s41377-021-00469-x.

57. Wu, Dan. Highly efficient and thermally stable far-red-emitting phosphors for plant-growth lighting / D. Wu, H. Wu, Y. Xiao, X. Dong, Y. Wang, W. Zhou, Y. Liu, L. Zhang // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 244. – P. 118750. DOI 10.1016/j.jlumin.2022.118750.

58. Cao, R. Study on luminescence characterizations of $SrMg_2La_2W_2O_{12}$:Eu^{3+} red-emitting phosphor / R. Cao, H. Liang, T. Chen, Z. Wu, Z. Jiang, X. Yi, J. Wen, Q. Zhong // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2022. – V. 163. – P. 110569. DOI 10.1016/j.jpcs.2021.110569.

59. Cai, Y. Synthesis of the Red-Emitting $(Ba,Ca)_2ScAlO_5$:Eu^{3+} Phosphors with Photoluminescence Properties / Y. Cai, Y. Yang, H. Liu, N. Song, H. He, J. Wang // Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 61. – P. 118750. DOI 10.1021/acs.inorgchem.2c00642.

60. Yu, B. A novel thermally stable eulytite-type $NaBaBi_2(PO_4)_3$:Eu^{3+} red-emitting phosphor for pc-WLEDs / B. Yu, Y. Li, R. Zhang, H. Li, Y. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 852. – P. 118750. DOI 10.1016/j.jallcom.2020.157020.

61. Lin, H. Spark plasma sintering of $MgAl_2O_4$:Mn^{2+} transparent ceramic phosphors with low thermal quenching, narrow-band green emission / H. Lin, Y. Duan, Y. Pan, S. Chu Rong Gui, Y. Li, R. Hong, D. Zhang // Optics Express. – 2023. – V. 31. – P. 95. DOI 10.1364/OE.474562.

62. Bunningen, A. J. Luminescence Temperature Quenching in Mn^{2+} Phosphors / A. J. van Bunningen, A. D. Sontakke, R. van der Vliet, V. G. Spit, A. Meijerink // Advanced Optical Materials. – 2023. – V. 11. DOI 10.1002/adom.202202794.

63. Singh, V. Synthesis, characterization, photoluminescence and EPR investigations of Mn doped $MgAl_2O_4$ phosphors / V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J. L. Rao, D. K. Kim // Journal of Solid-State Chemistry. – 2007. – V. 180. – P. 2067. DOI 10.1016/j.jssc.2007.04.030.

64. Song, E. H. A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$ for wide color gamut backlight display application / E. H. Song, Y. Y. Zhou, Y. Wei, X. X. Han, Z. R. Tao, R. L. Qiu, Z. G. Xia, Q. Y. Zhang // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – V. 7. – P. 8192. DOI 10.1039/C9TC02107H.

65. Zhu, B. $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$, Mn^{4+}: A dual-emitting phosphors with unique optical temperature sensing / B. Zhu, L. Wang, Q. Shi, H. Guo, J. Qiao, C. Cui, P. Huang // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 948. – P. 169717. DOI 10.1016/j.jallcom.2023.169717.

66. Luchechko, A. TL and OSL properties of Mn^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ phosphor / A. Luchechko, Y. Zhydachevskyy, D. Maraba, E. Bulur, S. Ubizskii, O. Kravets // Optical Materials. – 2018. – V. 78. – P. 502. DOI 10.1016/j.optmat.2018.03.004.

67. Ahn, W. H. Effects of flux on the luminescence of $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ phosphors / W. Ahn, M. Im, Y. J. Kim // Materials Research Bulletin. – 2017. – V. 96. – P. 254. DOI 10.1016/j.materresbull.2017.02.030.

68. Halefoglu, Y.Z. Tb-doped $MgAl_2O_4$ phosphors: A study of structural and luminescence characteristics / Y.Z. Halefoglu, G. Souadi, M. Ayvacikli, K. Bulcar, M. Topaksu, A. Canimoglu, O. Madkhali, R. Karmouch, N. Can // Applied Radiation and Isotopes. – 2024. – V. 203. – P. 111101. DOI 10.1016/j.apradiso.2023.111101.

69. Takebuchi, Y. Radiation Response Properties of Tb-Doped $MgGa_2O_4$ Single Crystals / Y. Takebuchi, S. Honjo, K. Naoe, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida // Crystals. – 2022. – V. 12. DOI 10.3390/cryst12111620.

70. Jain, U. K. Structural and photoluminescence characterization of $MgAl_2O_4$:Eu phosphor synthesized by combustion method / U. K. Jain, J. K. Dongre // International Journal of Advanced Reaserch. – 2017. – Vol. 5. – P. 1887. DOI 10.21474/IJAR01/3706.

71. Lu, Y. Site occupation and fluorescence properties of $MgAl_2O_4$: Eu^{3+} phosphors / Y. Lu, J. Wang, Z. Shi, J. Shi, Y. Liu, L. He // Materials Science in

Semiconductor Processing. – 2022. – Vol. 137. – P. 106233. DOI 10.1016/j.mssp.2021.106233.

72. Kumar K, G. Photoluminescence and electrochemical performance evaluation of Eu^{3+} doped $MgAl_2O_4$ phosphors for LED and energy storage applications / G. Kumar K, P. B. Bhargav, K. Aravinth, N. Ahmed, C. Balaji // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 36038. DOI 10.1016/j.ceramint.2022.08.015.

73. Kumar K, G. Microsized Red Luminescent $MgAl_2O_4$:Mn^{4+} Single-Crystal Phosphor Grown in Molten Salt for White LEDs / Z. Wang, H. Ji, J. Xu, X. Hou, J. Ueda, S. Tanabe, S. Yi, Y. Zhou, D. Chen // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59. – P. 18374. DOI 10.1021/acs.inorgchem.0c03005.

74. Zha, J. Synthesis, Structure and Luminescence Properties of Mn-doped $MgAl_2O_4$ Red-Emitting Phosphors with Varying Sintering Temperature / J. Zha, C. He, F. Chen, H. Wang, B. Dong, L. Liu, M. Xia, C. Deng, Q. Li, Y. Lu, H. Chen // Journal of Fluorescence. – 2024. DOI 10.1007/s10895-024-03937-w.

75. Deng, Y. Strategy of Charge Compensation for High-Performance Ni^{2+}-Activated $MgAl_2O_4$ Spinel Near-Infrared Phosphor Synthesis via the Sol–Gel Combustion Method / Y. Deng, F. Zhu, Y. Gao, J. Qiu // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – P. 6555. DOI 10.1016/j.ceramint.2022.08.015.

76. Deng, Y. Sol-gel combustion synthesis and near-infrared luminescence of Ni^{2+}-doped $MgAl_2O_4$ spinel phosphor / Y. Deng, Y. Gao, F. Zhu, B. Zhu, L. Huang, J. Qiu // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – P. 12319. DOI 10.1016/j.ceramint.2024.01.136.

77. Ting, C. J. Defect Reactions and the Controlling Mechanism in the Sintering of Magnesium Aluminate Spinel / C. J. Ting, H. Y. Lu // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Vol. 82. – P. 841. DOI 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01844.x.

78. Schmocker, U. A direct determination of cation disorder in $MgAl_2O_4$ spinel by ESR / U. Schmocker, H. R. Boesch, F. Waldner // Physics Letters A. – 1972. – Vol. 40. – P. 237. DOI 10.1016/0375-9601(72)90672-X.

79. Sawai, S. Visible photoluminescence from $MgAl_2O_4$ spinel with cation disorder and oxygen vacancy / S. Sawai, T. Uchino // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – P. 103523. DOI 10.1063/1.4767228.

80. Sheldon, R. I. Cation Disorder and Vacancy Distribution in Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel, $MgO \cdot xAl_2O_3$ / R. I. Sheldon, T. Hartmann, K. E. Sickafus, A. Ibarra, B. L. Scott, D. N. Argyriou, A. C. Larson, R. B. Von Dreele // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Vol. 82. – P. 103523. DOI 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02242.x.

81. Soeda, T. Cation disordering in magnesium aluminate spinel crystals induced by electron or ion irradiation / T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinoshita, N.J. Zaluzec // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol. 283-287. – P. 952. DOI 10.1016/S0022-3115(00)00164-1.

82. Ibarra, A. V centers in MgAl2O4 spinels / A. Ibarra, F.J. López, M. Jiménez de Castro // Phys Rev B Condens Matter. – 1991. – Vol. 44. – P. 7256. DOI 10.1103/physrevb.44.7256.

83. Sato, T. Strong blue emission from Ti-doped $MgAl_2O_4$ crystals / T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, E. Hanamura // Journal of Luminescence. – 2005. – Vol. 114. – P. 155. DOI 10.1016/j.jlumin.2004.12.016.

84. Li, Q. Study of cation vacancies with localized hole states in $MgAl_2O_4$ crystals / Q. Li, T. Liu, X. Xu, R. Guo, X. Jiao, X. Wang, Y. Lu // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2020. – Vol. 145. – P. 109542. DOI 10.1016/j.jpcs.2020.109542.

85. Smith, R. Dynamical simulations of radiation damage in magnesium aluminate spinel, $MgAl_2O_4$ / R. Smith, D. Bacorisen, B. P. Uberuaga, K. E. Sickafus, J. A. Ball, R. W. Grimes // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 17. – P. 875. DOI 10.1088/0953-8984/17/6/008.

86. Moriwake, H. Formation energy of Cr/Al vacancies in spinel $MgCr_2O_4$ and $MgAl_2O_4$ by first-principles calculations / H. Moriwake, I. Tanaka, F. Oba, Y. Koyama, H. Adachi // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65. – P. 153103. DOI 10.1103/PhysRevB.65.153103.

87. Manjula, S. N. Low temperature-synthesized $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ nanophosphors and their structural validations using density functional theory: photoluminescence, photocatalytic, and electrochemical properties for multifunctional applications / S. N. Manjula, M. Chandrasekhar, N. Ramachandra, V. Revathi, H. Nagabhushana, C. R. Ravikumar, B. S. Surendra, A. Naveen kumar // Luminescence. – 2022. – Vol. 38. – P. 1149. DOI 10.1002/bio.4246.

88. Jeon, Y. I. Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+}/Dy^{3+} ions co-doped $Ca_2La_8(GeO_4)_6O_2$ phosphors for white-light applications / Y. I. Jeon, L. K. Bharat, J. S. Yu // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 620. – P. 263. DOI 10.1016/j.jallcom.2014.09.135.

89. Liao, Y. Strong luminescence enhancement of $YVO_4:Eu^{3+},Ba^{2+}$ phosphors prepared by a solvothermal method / Y. Liao, N. Chen, G. Du // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 561. – P. 214. DOI 10.1016/j.jallcom.2013.01.185.

90. Wang, X. Controlled synthesis, photoluminescence, and the quantum cutting mechanism of Eu^{3+} doped $NaYbF_4$ nanotubes / X. Wang, C. Liu, T. Yu, X. Yan // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 620. – P. 263. DOI 10.1039/C4CP01263A.

91. Li, Y. Monochromatic blue-green and red emission of rare-earth ions in $MgGa_2O_4$ spinel / Y. Li, P. Niu, L. Hu, X. Xu, C. Tang // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol. 1204. – P. 263. DOI 10.1016/j.jlumin.2009.06.005.

92. Lin, H. Spark plasma sintering of $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$ transparent ceramic phosphors with low thermal quenching, narrow-band green emission / H. Lin, Y. Duan, Y. Pan, S. C. R. Gui, Y. Li, R. Hong, D. Zhang // Optics Express. – 2023. – Vol. 31. – P. 95. DOI 10.1364/OE.474562.

93. Choi, S. Rapid synthesis of spherical-shaped green-emitting $MgGa_2O_4:Mn^{2+}$ phosphor via spray pyrolysis / S. Choi, K. Kim, Y. M. Moon, B. Y. Park, H. K. Jung // Materials Research Bulletin. – 2010. – Vol. 45. – P. 979. DOI 10.1016/j.materresbull.2010.04.014.

94. Riekstina, D. Application of INAA for investigation of magnesium and aluminium oxide materials / D. Riekstina, V. N. Skvortsova, O. Veveris // Journal of

Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – Vol. 298. – P. 1907. DOI 10.1007/s10967-013-2775-5.

95. Хайдуков, Н. М. Люминесценция ионов марганца и хрома в соединениях со структурой шпинели / Н. М. Хайдуков, М. Н. Бреховских, Н. Ю. Кирикова, В. А. Кондратюк, В. Н. Махов // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131. – С. 450. DOI 10.21883/OS.2023.04.55547.56-22.

96. Полисадова, Е. Ф. Импульсная катодолюминесценция примесных центров
в керамике на основе шпинели $MgAl_2O_4$ / Е. Ф. Полисадова, В. А. Ваганов, С. А. Степанов, В. Д. Пайгин, О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, Д. Т. Валиев, Р. Г. Калинин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2018. – Т. 85. – С. 407.

97. Казаринов, Ю. Г. Люминесцентные свойства монокристаллов шпинели при воздействии ионизирующих излучений / Ю. Г. Казаринов, В. Т. Грицына, В. А. Кобяков // Вопросы атомной науки и техники. – 2002. – Т. 3. – С. 54.

98. Angappan, S. Sintering behaviour of $MgAl_2O_4$—a prospective anode material / S. Angappan, L. J. Berchmans, C. O. Augustin // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58. – P. 2283. DOI 10.1016/j.matlet.2004.01.033.

99. Hamid, M. A. Epitaxial growth and characterization of magnesium gallate ($MgGa_2O_4$) thin films by pulsed laser deposition / M. A. Hamid, B. Samuels, S. Karmakar, M. A. Halim, I. H. Emu, P. K. Sarkar, M. F. N. Taufique, A. Haque, R. Droopad // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 972. – P. 172807. DOI 10.1016/j.jallcom.2023.172807.

100. Zawrah, M. F. Synthesis and characterization of nano $MgAl_2O_4$ spinel by the co-precipitated method / M. F. Zawrah, H. Hamaad, S. Meky // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – P. 969. DOI 10.1016/j.ceramint.2006.02.015.

101. Sharma, G. Synthesis and surface enthalpy of $MgGa_2O_4$ spinel / G. Sharma, R. H. R. Castro // Thermochimica Acta. – 2017. – Vol. 655. – P. 326. DOI 10.1016/j.tca.2017.07.018.

102. Wen, Y. Effect of heat treatment conditions on the growth of $MgAl_2O_4$ nanoparticles obtained by sol-gel method / Y. Wen, X. Liu, X. Chen, Q. Jia, R.

Yu, T. Ma // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 15246. DOI 10.1016/j.ceramint.2017.08.061.

103. Duan, X. L. Preparation of Co^{2+}-doped $MgGa_2O_4$ nanocrystals by citrate sol–gel method / X. L. Duan, D. R. Yuan, X. F. Cheng, L. H. Wang, F. P. Yu // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 439. – P. 355. DOI 10.1016/j.jallcom.2006.08.235.

104. Качаев, А. А. Оптически прозрачная керамика (обзор) / А. А. Качаев, Д. В. Гращенков, Ю. Е. Лебедева, С. Ст. Солнцев, О. Л. Хаса-Нов // Стеклокерамические материалы. – 2016. – Т. 89. – С. 3.

105. Khasanov, O. Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ spinel depending on SPS conditions / O. Khasanov, E. Dvilis, A. Khasanov, E. Polisadova, A. Kachaev // physica status solidi c. – 2013. – Vol. 10. DOI 10.1002/pssc.201300009.

106. Полисадова, Е. Ф. Влияние температуры на люминесцентные свойства керамики $MgAl_2O_4$:Dy, синтезированной методом искрового плазменного спекания / Е. Ф. Полисадова, В. А. Ваганов, Д. Т. Валиев, С. А. Степанов, В. Д. Пайгин, Э. С. Двилис, О. Л. Хасанов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – С. 1873. DOI 10.21883/FTT.2019.10.48263.472.

107. Kuksanov N.K., Vorobev D.S., Domarov E.V. , Golubenko Yu.I., Korchagin A.I., Salimov R.A., Fadeev S.N., Chakin I.K., Semenov A.V., Cherepkov V.G., Golkovski M.G., Lavrukhin A.V. 50'Th Anniversary Of Industrial ElV Accelerators // Bulletin of the Karaganda University. Physics Series. 2024. Т. 11629. № 4. С. 68-73.

108. Патент РФ № 2011151250/03, 14.12.2011. Способ получения керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели // Патент России № 2486160 C1 2013. Бюл. № 18. / Выбыванец В. И., Проценко О. В., Рысцов В. Н., Таубин М. Л.

109. Патент РФ № 2014151238/03, 18.12.2014. Способ получения // Патент России № 2571876 C1 2015. Бюл. № 36. / Батаев В. А., Веселов С. В., Тюрин А. Г., Белоусова Н. С., Батаев А. А., Рахимянов Х. М., Шемякина И. В., Аронов А. М., Медведко О. В., Медведко В. С., Черкасова Н. Ю., Мельникова Е. В., Горяйнова О. А., Тимаревский Р. С., Ануфриенко Д. А.

110. Lisitsyn, V. Radiation Synthesis of High-Temperature Wide-Bandgap Ceramics / V. Lisitsyn, A. Tulegenova, M. Golkovski, E. Polisadova, L. Lisitsyna, D. Mussakhanov, G. Alpyssova // Micromachines. – 2023. – Vol. 14. – P. 2193. DOI 10.3390/mi14122193

111. Polisadova, E. F. Pulse Cathodoluminescence of the Impurity Centers in Ceramics Based on the $MgAl_2O_4$ Spinel / E. F. Polisadova, V. A. Vaganov, S. A. Stepanov, V. D. Paygin, O. L. Khasanov, E. S. Dvilis, D. T. Valiev, R. G. Kalinin // Journal of Applied Spectroscopy. – 2018. – Vol. 85. – P. 416-421.

112. Kolesnikov, I. E. Structural and luminescence properties of $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ nanopowders / I. E. Kolesnikov, E. V. Golyeva, A. V. Kurochkin, M. D. Mikhailov // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 654. – P. 32-38.

113. Gupta, S. K. Why host to dopant energy transfer is absent in the $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ spinel? And exploring Eu^{3+} site distribution and local symmetry through its photoluminescence: interplay of experiment and theory / S. K. Gupta, P. S. Ghosh, N. Pathaka, R. M. Kadam // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – P. 42923-42932.

114. Galazka, Z. $MgGa_2O_4$ as a new wide bandgap transparent semiconducting oxide: growth and properties of bulk single crystals / Z. Galazka, D. Klimm, K. Irmscher, R. Uecker, M. Pietsch, R. Bertram, M. Naumann, M. Albrecht, A. Kwasniewski, R. Schewski, M. Bickermann // physica status solidi (a). – 2015. – Vol. 212. – P. 1455-1460.

115. Galazka, Z. Visible photoluminescence from $MgAl_2O_4$ spinel with cation disorder and oxygen vacancy / S. Sawai, T. Uchino // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – P. 103523.

116. Li, Y. Monochromatic blue-green and red emission of rare-earth ions in $MgGa_2O_4$ spinel / Y. Li, P. Niu, L. Hu, X. Xu, C. Tang // Journal of Luminescence. – 2009. – Vol. 129. – P. 1204-1206.

117. Pilania, G. Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel / G. Pilania, V. Kocevski, J. A. Valdez, C. R. Kreller, B. P. Uberuaga // Communications Materials. – 2020. – Vol. 84. – P. 1-11.

118. Zhu, J. SPR induced quenching of the 5D1→7F1 emission of Eu^{3+} doped gold colloids // Physics Letters A. – 2005. – Vol. 341. – P. 212-215.

119. Ćirić, A. JOES: An application software for Judd-Ofelt analysis from Eu^{3+} emission spectra / A. Ćirić, S. Stojadinović, M. Sekulić, M. D. Dramićanin // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 205. – P. 351-356.

120. Kumar, G. Photoluminescence and electrochemical performance evaluation of Eu^{3+} doped $MgAl_2O_4$ phosphors for LED and energy storage applications / G. Kumar, P. B. Bhargav, K. Aravinth, N. Ahmed, C. Balaji // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 36038-36045.

121. Chi, N. T. K. Deep Red Emitting $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ Phosphor for Solid State Lighting / N. T. K. Chi, N. V. Quang, N. T. Tuan, N. D. T. Kien, D. Q. Trung, P. T. Huy, P. D. Tam, D. H. Nguyen // Journal of Electronic Materials. – 2019. – Vol. 48. – P. 5891-5899.

122. Song, E. H. A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor $MgAl_2O_4:Mn^{2+}$ for wide color gamut backlight display application / E. H. Song, Y. Y. Zhou, Y. Wei, X. X. Han, Z. R. Tao, R. L. Qiu, Z. G. Xiaa, Q. Y. Zhang // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – Vol. 7. – PP. 8192-8198.

123. Zhang, A. Simultaneous luminescence in I, II and III biological windows realized by using the energy transfer of $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}/Ho^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ / A. Zhang, Z. Sun, M. Jia, G. Liu, F. Lin, Z. Fu // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 365. – P. 400–404.

124. Wang, Q. Near Infrared-Emitting Cr^{3+}/Eu^{3+} Co-doped Zinc Gallogermanate Persistence Luminescent Nanoparticles for Cell Imaging / Q. Wang, S. Zhang, Z. Li, Q. Zhu // Nanoscale Research Letters. – 2018. – Vol. 13. – P. 64.

125. Sakoda K. Hydrothermal Synthesis of ZnAlGaO4 and the Effect of the Post-Heat Treatment on the Enhancement in Crystallinity / K. Sakoda, M. Hirano // Journal of Ceramic Science and Technology. – 2015. – V. 6, I. 1. – P. 9-16.

126. Xu, L. Self-Assembled Catalyst Growth and Optical Properties of Single-Crystalline ZnGa2O4 Nanowires / L. Xu, Y. Su, Q. Zhou, S. Li, Y. Chen, Y. Feng // Crystal Growth & Design. – 2007. – V. 7, I. 4. – P. 810-814.

127. G.N. Starostin, I.A. Zvonareva, D.A. Medvedev, S.V. Zvonarev Comparing the luminescence properties of $ZnAl_2O_4$ synthesized by citrate-nitrate auto-combustion

and solid-state synthesis routes // Ceramics International, V. 48, I. 23, Part A, pp 35606-35613.

128. Samiran Bairagi, Jui-Che Chang, Fu-Gow Tarntair, Wan-Yu Wu, Gueorgui K. Gueorguiev, Edward Ferraz de Almeida Jr., Roger Magnusson, Kun-Lin Lin, Shao-Hui Hsu, Jia-Min Shieh, Jens Birch, Ray-Hua Horng, Kenneth Jarrendahl, Ching-Lien Hsiao Formation of quaternary Zn(AlxGa1− x)2O4 epilayers driven by thermally induced interdiffusion between spinel $ZnGa_2O_4$ epilayer and Al_2O_3 substrate // Materials Today Advances, 2023, T. 20, 100422.

Список опубликованых автором работ по теме диссертации

[A1] **Tran N.D.** Structure and Properties of $MgAl_2O_4:Eu^{3+}$ and $MgAlGaO_4:Eu^{3+}$ Spinel Ceramics Produced by Radiation Synthesis **/ N.D. Tran**, E.F. Polisadova, V.M. Lisitsyn // Russian Physics Journal. 2024. T. 67. C. 632-641.

[A2] Polisadova E.F. Electron Beam-assisted Synthesis, Structure and Luminescent Properties of Porous Ceramics of $MgAl_2O_4$ and $MgAlGaO_4$ Doped with Europium / E.F. Polisadova, **N.D. Tran** // Bulletin of the Karaganda University. Physics Series. 2024. T. 116. № 4. C. 156-167.

[A3] V. M. Lisitsyn Dependence of efficiency of oxide ceramics radiation synthesis on time of high-energy electron-beam irradiation/ V. M. Lisitsyn, E. F. Polisadova, A. A. Karnaukhova, V. I. Oleshko, **N. D. Tran**, A. T. Tulegenova, M. G. Golkovski // Russian Physics Journal. 2025. T.68. P.1964–1974.

[A4] Lisitsyn V. Structure and Cathodoluminescent Properties of Porous Ga_2O_3 Nanoceramics Synthesized by a High-Power Electron Beam / V. Lisitsyn, E. Polisadova, A. Karnaukhova, V. Oleshko, **N.D. Tran**, D. Mussakhanov // Ceramics International. 2026. Vol. 52, No. 14, Part C. – P. 26695–26704.

[A5] Е. Ф. Полисадова Люминесцентные свойства алюмомагниевой шпинели, легированной ионами Er^{3+}, Mn^{2+}, Eu^{3+} и перспективы её применения в светодиодных технологиях / Е. Ф. Полисадова, **Н. Д. Чан** // Материалы XX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике,

посвященной 30-летию со дня образования Иркутского филиала Института лазерной физики СО РАН. Иркутск, Россия, 30 июня – 5 июля 2025 г, с.113-115.

[A6] **Чан Н.Д.** Синтез и люминесцентные свойства $ZnAlGaO_4$ / Н.Д. Чан // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. 2024. № 1-2. С. 99-101.

[A7] E. Polisadova Structure and luminescent properties of porous Ga_2O_3 nanoceramics synthesized by a powerful electron beam / E. Polisadova, V. Lisitsyn, E. Kaneva, **N.D. Tran**, V. Vaganov, A. Karnaukhova, D. Mussakhanov // Book of Abstracts 21st International conference on defects in insulating materials - ICDIM 2024, 19 – 23 August, Astana, p.52.

[A8] E. Polisadova Study of ZnAlGaO4 Ceramics Synthesized under Powerful Electron Beam / E. Polisadova, **N.D. Tran** // Book of Abstracts 21st International conference on defects in insulating materials - ICDIM 2024, 19 – 23 August, Astana, p.10.

[A9] **Чан Н.Д.** Фотолюминесценция алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$:Mn, синтезированной радиационным методом / Н.Д. Чан, Е.Ф. Полисадова // Материалы XIX Международной конференции по люминесценции и лазерной физике. Иркутск, 3-8 июля 2023 г. Иркутск: Издательство ИГУ, 2023. С. 212-213

[A10] **Чан Н.Д.** Анализ применения алюмомагниевой шпинели с активаторами Eu^{3+}, Ce^{3+}, Er^{3+}, Mn^{2+} в качестве люминофора для светодиодов / **Н.Д. Чан** // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. 2023. Ч. 2. С. 68-71.

[A11] **Чан Н.Д.** Синтез и люминесцентные свойства радиационной керамики $MgAl_2O_4$:Eu / **Н.Д. Чан**, Е.Ф. Полисадова, В.М. Лисицын // Енисейская Фотоника – 2022. Всероссийская научная конференция с международным участием. Тезисы докладов. Красноярск, 19-24 сентября 2022 г. Красноярск: Изд-во ИФ СО РАН, 2022. Т. 1. С. 35-36

[A12] Полисадова Е.Ф. Оптико-люминесцентные и структурные свойства алюмомагниевой шпинели, синтезированной радиационным методом / Е.Ф. Полисадова, В.М. Лисицын, **Н.Д. Чан** // Енисейская Фотоника – 2022.

Всероссийская научная конференция с международным участием. Тезисы докладов. Красноярск, 19-24 сентября 2022 г. Красноярск: Изд-во ИФ СО РАН, 2022. Т. 1. С. 96-97.

[A13] Чан, Н.Д. Структурные свойства алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$ с активаторами / **Чан, Н.Д.** Полисадова, Е.Ф. // Сборник трудов II Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов», г. Томск, 2022 г. – С. 754-757.

[A14] Polisadova E.F. Structural properties of synthesized magnesium aluminate spinel doped with cerium and erbium / E.F. Polisadova, **N.D. Tran** // 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2022): Abstracts. Tomsk: TPU Publishing House, 2022. P. 387.

[A15] **Чан Н.Д.** Катодолюминесценция алюмомагниевой шпинели с активатором Ce^{3+} и Er^{3+}, синтезированной радиационным методом / **Н.Д. Чан**, Е.Ф. Полисадова, В. Ваганов, В.М. Лисицын // Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ. Электроника, фотоника и молекулярная физика. Москва, 29 ноября – 3 декабря 2021 г. М.: МФТИ, 2021. С. 314-316

[A16] **Чан Н.Д.** Люминесцентные свойства поликристаллической алюмомагниевой шпинели при УФ-возбуждении / **Н.Д. Чан**, Е.Ф. Полисадова, В.М. Лисицын // Приборостроение и автоматизированный электропривод в топливно-энергетическом комплексе и жилищно-коммунальном хозяйстве: материалы VII Национальной научно-практической конференции. Казань, 9-10 декабря 2021 г. Казань: КГЭУ, 2021. С. 471-473.