

12,05

Структурные и магнитно-люминесцентные свойства допированного углеродом оксида алюминия

© В.Г. Ильвес^{1,2}, М.Г. Зуев^{2,3}, А.М. Мурзакаев^{1,2}, С.В. Пряничников⁴, С.Ю. Соковнин^{1,2}

¹ Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

⁴ Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ilves@ier.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2016 г.)

В окончательной редакции 25 декабря 2016 г.)

Импульсным электронным испарением в вакууме получены трехфазные (корунд + δ -фаза + аморфная фаза) аморфно-нанокристаллические порошки чистого и допированного углеродом Al_2O_3 ($x_C = 1.07\text{--}6.6 \text{ wt.}\%$). Размер гексагональных нанокристаллов корунда в нанопорошке $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ ($x_C = 1.07 \text{ wt.}\%$) составлял около 5 нм. Граница растворимости углерода в решетке Al_2O_3 находилась ниже 1.07 wt.% C. Установлена зависимость формы катодolumинесцентных спектров и фазового состава полученных нанопорошков Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--C}$ от материала испаряемой мишени. Обнаружено отсутствие R-линий от примесных ионов Cr^{3+} в спектрах фотolumинесценции допированных нанопорошков. Все нанопорошки чистого и допированного Al_2O_3 были ферромагнитными при комнатной температуре с максимальной намагниченностью $\sim 0.12 \text{ emu/g}$ при $x_C = 6.6 \text{ wt.}\%$.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0005 при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства РФ (контракт № 02.A03.21.0006, ключевой центр превосходства „Радиационные и ядерные технологии“) и частичной поддержке РФФИ (проекты № 15-08-01381, 16-54-76026 ЭРА_a, 13-03-00119-a). Магнитные измерения и рентгенофазовый анализ выполнены в центре коллективного пользования „Урал-М“ ИМЕТ УрО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44605.090

1. Введение

Современные исследования ферромагнетизма в низкоразмерных структурах (тонких пленках, покрытиях, наночастицах (НЧ), нанопорошках (НП) и др.) чистых и допированных немагнитными элементами оксидов HfO_2 [1–3], TiO_2 [4,5], ZrO_2 [6–10], ZnO [11–13], SiO_2 [14–16] привлекают большое внимание из-за их потенциального применения в устройствах спинтроники. Авторы [17,18] сообщали об обнаружении ферромагнетизма при комнатной температуре (ФМКТ) в наночастицах отдельных оксидов, в частности оксида Al_2O_3 . НЧ Al_2O_3 показали ФМКТ с ясной петлей гистерезиса при температуре 390 К и удельной намагниченностью при 300 К около $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$. Тонкие пленки оксида алюминия благодаря лучшей стабильности и высокой диэлектрической проницаемости широко используются в спинтронных приложениях и в будущем могут стать заменой традиционного полупроводника SiO_2 в устройствах МОП (металл–оксид–полупроводник) и в других областях [19].

Расчеты из первых принципов (*ab initio*) показали, что ферромагнетизм в Al_2O_3 может быть индуцирован за счет допирования углеродом Al- и O-узлов решетки, в

которых спиновые плотности локализуются в основном на C-допанте [20]. Допирование углеродом в узлах Al приводит к сужению запрещенной зоны и значительно изменяет потолок валентной зоны, хотя допирование C в узлах O действует на краях запрещенной полосы слабо.

Однако в настоящее время проведено сравнительно немного исследований ФМКТ для SiO_2 и Al_2O_3 . Оксид кремния изучался в отдельных работах [21–23]. Исследований магнитных свойств недопированного [17–19,24] и допированного магнитными [25–28] и немагнитными элементами [29,30] Al_2O_3 мало. Большая часть исследований ФМКТ проводилась на тонких пленках. Изучение магнитных свойств оксидов и полупроводников в порошковой форме имеет некоторые преимущества перед исследованиями пленок. При магнитных измерениях на порошки не оказывают влияния интерфейс между пленкой, рассогласование параметров решеток пленки и подложки и диффузия примесей из подложки. Поэтому важно исследовать магнитные свойства базовых оксидов SiO_2 и Al_2O_3 в порошковой форме.

Допированный углеродом аниондефицитный Al_2O_3 давно и широко используется в твердотельной дозиметрии [31–33]. Последние исследования показали возмож-

ность применять в отдельных направлениях дозиметрии помимо монокристаллических дозиметров TLD-500 на основе аниондефицитного Al_2O_3 , выращиваемого из расплава методами Степанова и Чохральского, тонкие пленки [34] или наноструктурированные покрытия толщиной до 20–40 μm [35].

Тем не менее существует очень мало методов [36], с помощью которых удавалось получать пленки или покрытия из α -фазы Al_2O_3 при низкой температуре ($\leq 100^\circ\text{C}$), которые, кроме того, обладали бы сопоставимыми с промышленным эталоном (TLD-500) дозиметрическими и люминесцентными характеристиками.

Высказывались гипотезы о возможности получения тонких пленок аниондефицитного α - Al_2O_3 , например, с помощью метода радиочастотного магнетронного распыления [36]. Предлагалось использовать тонкие нанопористые мембраны $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, полученные электрохимическим анодированием алюминия в растворах органических кислот при комнатной температуре [37]. Недавно с использованием гибридной магнетронной распылительной системы, сочетающей магнетронное распыление и генерацию плазмы пучком электронов, на подложках из аморфного SiO_2 с затравочным слоем Cr_2O_3 удалось получить однофазные покрытия из α - Al_2O_3 толщиной до 1 μm при температуре подложки 700°C [38], что указывает на возможную перспективу получения данным методом аниондефицитного α - Al_2O_3 при более низких температурах в условиях пониженного давления кислорода.

Отметим, что при использовании газофазных методов достаточно трудно получить α - Al_2O_3 (корунд) сразу в процессе осаждения пленки или покрытия. Как определенное достижение можно рассматривать результаты работы [39], в которой с использованием плазмохимического метода были получены аморфные НП Al_2O_3 , допированные 0.1 моля Fe. Пленки после отжига на воздухе трансформировались в стабильную α -фазу Al_2O_3 при рекордно низкой температуре 143°C . С увеличением концентрации железа до 0.6 моля наблюдалось типичное превращение аморфной фазы в γ -фазу Al_2O_3 .

Проводятся альтернативные поиски аналогов TLD-500 на основе других оксидов, в частности оксида кремния. Недавно [40] удалось получить многофазный поликристаллический порошок $\text{SiO}_2\text{-Cu}$, OSL-чувствительность (OSL — оптически стимулированная люминесценция) которого превосходила в 2.3 раза чувствительность коммерческого образца TLD-500.

Таким образом, прослеживается устойчивая тенденция роста исследований наноразмерного оксида Al_2O_3 с целью его дальнейшего применения в устройствах спинтроники, дозиметрии, в керамическом синтезе, катализе, оптике и других областях.

Цель настоящей работы — исследовать влияние допирования углеродом на структуру, фазовый состав, магнитные и люминесцентные свойства нанопорошков на основе Al_2O_3 , синтезированных методом импульсного электронного испарения в вакууме, и оценить перспективы их использования в спинтронике и дозиметрии.

2. Методика эксперимента

НП чистого Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ получались с помощью импульсного электронного испарения [41] в вакууме (остаточное давление 4 Па). Осаждение порошков Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ проводилось на стеклянные подложки, размещенные вокруг мишени на расстоянии 10–15 см от центра мишени (табл. 1).

Мишени изготавливались из механических смесей НП α - Al_2O_3 (IAM — Inframat® Advanced Materials LLC, USA); удельная поверхность, определенная методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (ВЕТ), $S_{\text{ВЕТ}} = 8.8 \text{ m}^2/\text{g}$, чистота 99.85%, размер зерна < 100 nm) и микронного порошка углерода, полученного размолотом в фарфоровой ступке стержня диаметром 6 mm из спектрально чистого графита. Смесей $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ отжигались при температуре 1000°C на воздухе в течение 1 h. Концентрация углерода в мишенях изменялась в диапазоне 0.1–10.0 wt.%.

Использовался следующий режим работы установки Нанобим-2: ускоряющее напряжение 40 kV, ток пучка 0.4 А, длительность импульса 100 μs , частота импульсов 100 Hz, развертка пучка на мишени 2.5 cm^2 , время испарения 10–50 min. Все НП $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ имели светло-серый цвет (происходило визуально заметное усиление серого оттенка с увеличением концентрации допанта), порошок Al_2O_3 имел белый цвет.

Дополнительно с целью исследования возможного влияния характеристик материала испаряемой мишени на свойства конечного продукта проводилось испарение мишени из НП α - Al_2O_3 фирмы „Корунд“ (Саров, Россия) с суммарным содержанием примесей (восемнадцать примесных элементов), не превышающим 4.45 ppm (1 ppm = $10^{-4}\%$).

При анализе свойств НП использовались следующие методы диагностики. Химический анализ выполнялся методами индуктивно-связанной плазмы (ИСП) на спектрометре iCAP 6300 Duo и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на установке фирмы „Perkin-Elmer“. Удельная поверхность порошков $S_{\text{ВЕТ}}$ определялась методом ВЕТ на установке Micromeritics TriStar 3000 после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 300°C в течение 1 h. Рентгенофазовый анализ (XRD) проводился на дифрактометрах XRD 7000 Shimadzu (Япония) и D8 Discover (Голландия). Морфология и размеры частиц НП исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на микроскопе JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 kV. ТЕМ-анализ выполнялся после осаждения частиц на покрытые углеродом медные сетки. Магнитные измерения осуществлялись на вибрационном магнитометре Cryogenic CFS-9T-CVTI при температуре 300 K в магнитных полях $\pm 5\text{T}$. Термический анализ НП с помощью методов термогравиметрии (TG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) проводился на синхронном термоанализаторе STA-409-PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром QMS-403C фирмы NETZSCH. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) записаны при комнатной температуре на спектрометре

Таблица 1. Удельная поверхность $S_{\text{ВЕТ}}$ и концентрация железа x_{Fe} и углерода x_{C} в НП на основе Al_2O_3

Номер образца	Состав мишени (производитель)	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2/\text{g}$	$x_{\text{Fe}}, \text{wt.}\%$ (ИСП)	$x_{\text{C}}, \text{wt.}\%$ (ААС)
1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (IAM)	269.7	0.0607	—
2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ („Корунд“)	123.7	—	—
3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (IAM)–0.1 wt.% C	127.7	—	1.07
4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (IAM)–1.0 wt.% C	294.6	—	1.19
5*	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (IAM)–10.0 wt.% C	139.7	0.03	6.60

* При растворении пробы для проведения анализа на С остался нерастворенный осадок.

МДР-204 (дейтериевая лампа, фотоэлектронный умножитель R928 фирмы „Hamamatsu“), а спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) — на установке КЛАВИ 1 [42].

3. Результаты и обсуждение

С помощью испарения в вакууме прессовок НП $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от разных производителей (IAM и „Корунд“) и предварительно отожженных при 1000°C мишеней $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (IAM)–С (0.1–10 wt.% углерода) были получены многофазные аморфно-нанокристаллические (АНК) порошки чистого Al_2O_3 и допированного Al_2O_3 –С. Результаты измерения удельной поверхности и определения элементного состава АНК-порошков чистого и допированного Al_2O_3 приведены в табл. 1.

Далее использована нумерация образцов НП, соответствующая табл. 1.

Из табл. 1 видно, что концентрация примесного железа x_{Fe} в НП не превышала 0.03–0.06 wt.%. Концентрация углерода x_{C} в НП изменялась монотонно с ростом x_{C} в мишенях. Значительное расхождение в содержании углерода в мишени (0.1 wt.%) и полученном из нее НП (1.07 wt.%) в образце № 3 можно объяснить возможной адсорбцией образцом атомов углерода из паров масла вакуумных диффузионных наносов, используемых в установке Нанобим-2. При проведении ААС-анализа образец № 5 не удалось растворить полностью (остался осадок), что могло повлиять на оценку концентрации углерода в образце.

Двукратное различие $S_{\text{ВЕТ}}$ НП, полученных испарением в одинаковых условиях однофазных мишеней из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от разных производителей (образцы № 1 и 2, табл. 1), указывает на влияние методов получения материалов мишеней на свойства конечного продукта. Отметим, что зависимость $S_{\text{ВЕТ}}$ НП Al_2O_3 –С (IAM) от концентрации допанта x_{C} немонотонная (табл. 1). Уменьшение поверхности высокодопированного образца № 5 можно связать с избытком крупных наночастиц углерода, не растворившихся в решетке Al_2O_3 .

На рис. 1 показаны кратеры, образовавшиеся в результате испарения мишеней. Цвет поверхности кратеров заметно изменялся от светло-серого до темно-серого с ростом x_{C} в мишенях. Такое изменение цвета наблюдается только при значительном времени испарения мишеней (около 40–50 min). При малом времени испарения (10 min) различие в цвете поверхностей кратеров становилось визуально неразличимым (перевернутые мишени; рис. 1, нижний ряд). Время испарения мишени влияло на фазовый состав образующихся при испарении-конденсации НП и покрытий из Al_2O_3 [28]. В настоящей работе время испарения составляло 40–50 min. Отметим, что изменение цвета полученных НП в зависимости от концентрации углерода визуально менее заметно по сравнению с изменением цвета поверхностей кратеров. При импульсном электронном испарении мишеней из механических смесей оксидов металлов поверхность кратера приобретает цвет металла, восстанавливающегося в процессе испарения в вакууме из оксида, обладающего максимальным парциальным давлением пара и наименьшей теплотой плавления. В результате диффузии восстановленного в жидкой фазе металла к поверхности мишени меняется химический состав приповерхностного слоя мишени и появляется возможность увеличивать концентрацию допанта в конечном продукте [28,30].

Дифрактограммы образцов АНК-порошков недопированного (образцы № 1,2) и допированного углеродом (образцы № 3–5) Al_2O_3 приведены на рис. 2. Образцы № 1,2 имели принципиально разный фазовый состав. НП № 1 состоял из трех кристаллических фаз: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), кубической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, моноклинной фазы

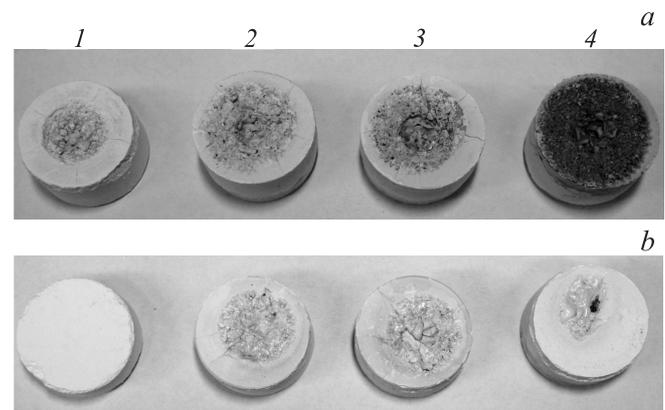


Рис. 1. Вид кратеров мишеней (IAM) при различном времени испарения. *a)* 1 — чистый Al_2O_3 , 2 — Al_2O_3 –0.1 wt.% C, 3 — Al_2O_3 –1.0 wt.% C, 4 — Al_2O_3 –10.0 wt.% C (время испарения 40 min); *b)* кратеры, образовавшиеся на обратных сторонах соответствующих мишеней, перевернутых на 180° (время испарения 10 min).

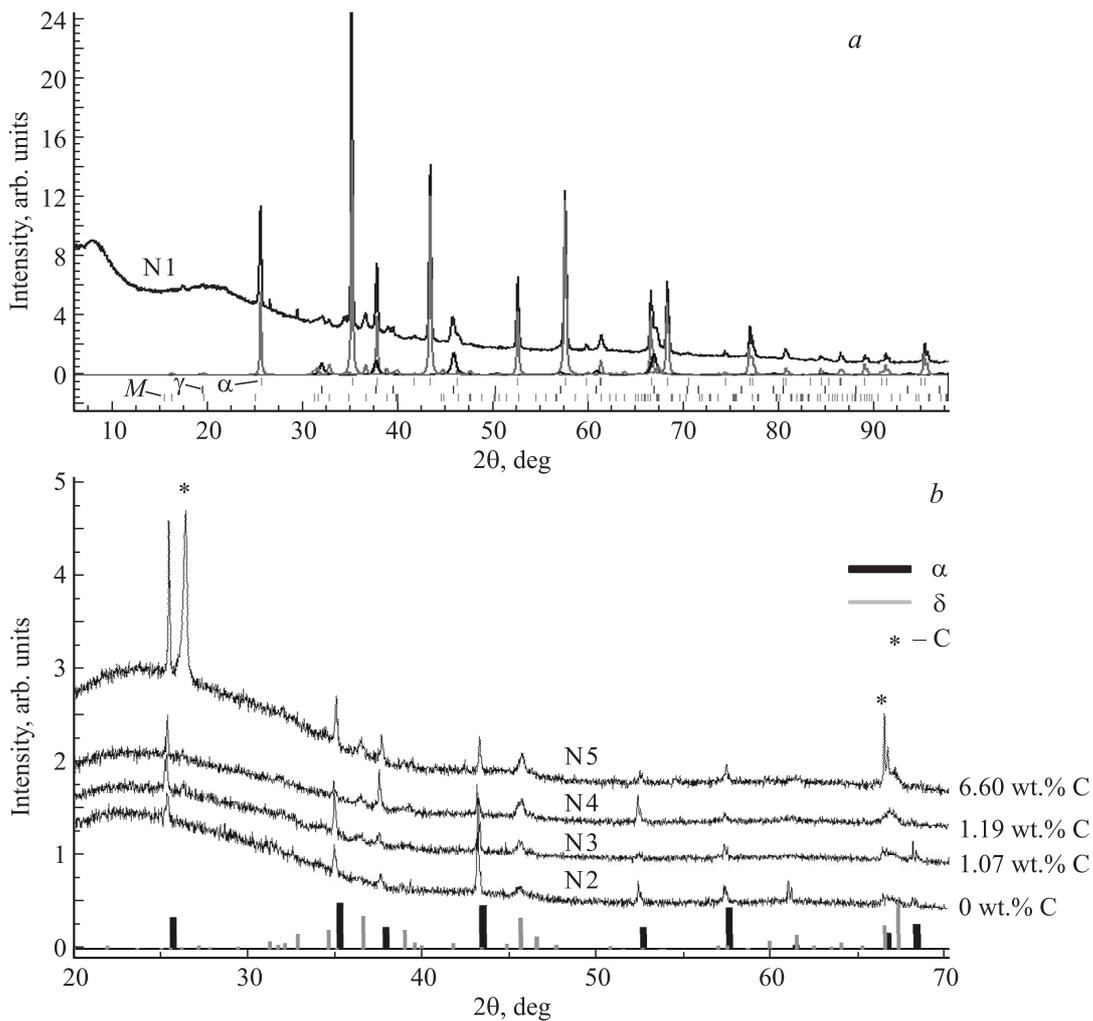


Рис. 2. Дифрактограммы чистого и допированного углеродом образцов Al_2O_3 : а) образец № 1, Al_2O_3 (α , γ , θ) [30]; б) образец № 2, Al_2O_3 (α , δ); образцы № 3–5, Al_2O_3 –C (α , δ). На части а под дифрактограммой для образца № 1 представлены результаты обработки дифрактограммы по методу Ритвельда с использованием программы TOPAS 3. Штрихами на части а показано местоположение основных дифракционных пиков для фаз, обнаруженных в образце № 1: α — альфа-фаза Al_2O_3 , γ — кубическая гамма-фаза Al_2O_3 , M — моноклинная фаза θ - Al_2O_3 .

θ - Al_2O_3 (табл. 1) — и аморфной фазы [30]. Относительные концентрации кристаллических фаз С составляли 65:24:11 соответственно.

НП № 2 содержал две кристаллические фазы, грубая оценка соотношения кристаллических фаз α : δ дала отношение 2:1.

На дифрактограмме образца № 1 обнаружены слабые дополнительные пики в области углов $2\theta = 25$ – 30° , которые не удалось идентифицировать. Вероятно, неидентифицированные пики отвечают углеродным соединениям на поверхности этого образца с высокой $S_{\text{ВЕТ}} = 269.7 \text{ m}^2/\text{g}$. На дифрактограмме образца № 2 с относительно малой величиной $S_{\text{ВЕТ}} = 123.7 \text{ m}^2/\text{g}$ выраженных пиков в диапазоне углов 25 – 30° не наблюдалось. Слабый пик углерода около 26° становился заметным на дифрактограммах слабодопированных образцов № 3, 4. Пик углерода высокой интенсивности хорошо виден на дифрактограмме сильнодопированного

образца № 5. Наличие пиков от избыточного углерода на дифрактограммах всех допированных образцов (№ 3–5) показывает, что предел растворимости углерода в решетке Al_2O_3 лежит ниже 1.07 wt.%.

Параметры гексагональной решетки и размер зерна D крупной фракции α -фазы Al_2O_3 (погрешность $\pm 20\%$) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры решетки a , c и размер зерен D α -фазы Al_2O_3 (корунда) в НП Al_2O_3 –C

Номер образца	x_C , wt.% (AAC)	α - Al_2O_3		D , nm
		a , Å	c , Å	
2	0	4.7970 ± 0.009	13.05 ± 0.04	440 (20%)
3	1.07	4.809 ± 0.012	13.03 ± 0.04	352 (20%)
4	1.19	4.8087 ± 0.011	13.00 ± 0.04	280 (20%)
5	6.60	4.782 ± 0.011	13.05 ± 0.04	367 (20%)

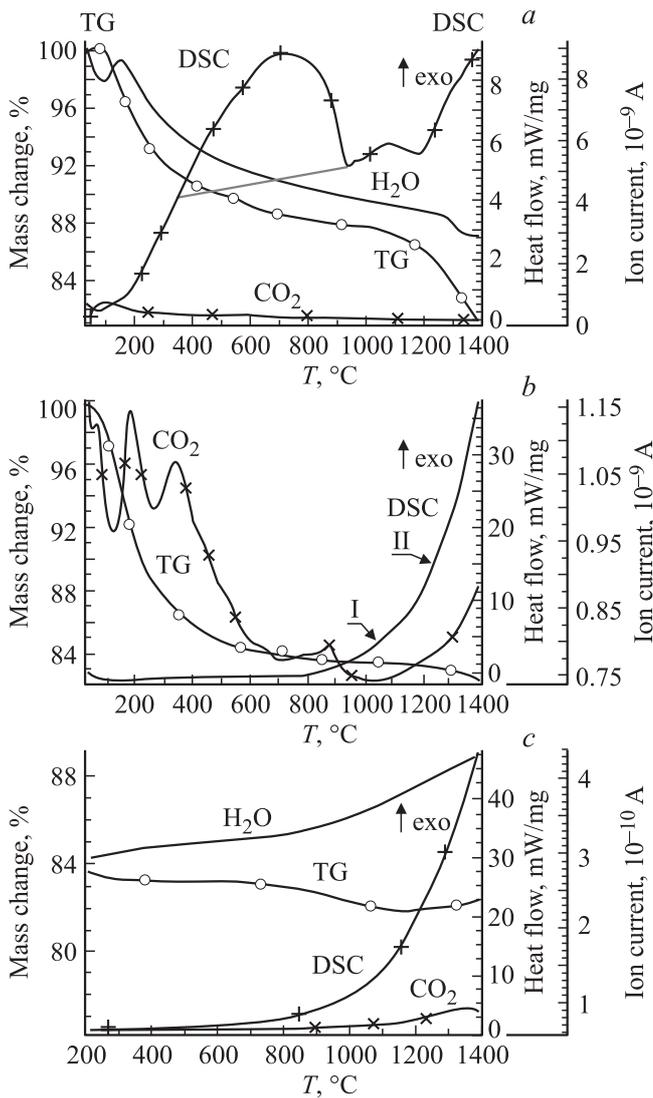


Рис. 3. Термограммы нагрева/охлаждения синхронного DSC–TG-анализа, совмещенного с масс-спектрами воды и CO_2 , в диапазоне 200–1400°C. *a, b* — термограммы нагрева образца № 1 (IAM) и № 2 („Корунд“) соответственно, *c* — термограмма охлаждения образца № 2 („Корунд“) в диапазоне 1400–200°C.

Параметры мелкой фракции α -фазы Al_2O_3 и δ -фазы Al_2O_3 и объемную долю аморфной фракции в порошках методом рентгенофазового анализа (РФА) оценить не удалось. Из табл. 2 следует, что параметр c допированных образцов № 3, 4 на основе матрицы Al_2O_3 (IAM) монотонно уменьшается, что подтверждает успешное замещение ионов кристаллической решетки Al_2O_3 небольшими атомами углерода.

Детальный анализ термограммы фазовых превращений в образце № 1 при нагревании до температуры 1400°C (рис. 3, *a*) проведен в [43]. Отметим, что самый большой экзотермический пик в диапазоне температур 330–960°C на кривой нагрева DSC отвечает кристаллизации аморфной фракции в образце № 1. На кривой

DSC образца № 2 (рис. 3, *b*) пик от кристаллизации аморфной фазы при низких температурах отсутствует полностью, что косвенно указывает на невысокую концентрацию аморфной фазы в образце. Два заметных экзотермических пика, появляющиеся при температуре около 1020 (I) и 1200°C (II), вероятнее всего, связаны с кристаллизацией аморфной фазы и фазовым превращением $\delta \rightarrow \alpha$. Отсутствие термических эффектов на кривой охлаждения DSC (рис. 3, *c*) образца № 2 отчасти доказывает, что после нагревания до температуры 1400°C фазовые превращения в стабильную α -фазу Al_2O_3 в образце завершились полностью.

Все НП на основе Al_2O_3 , образовавшиеся при электронном испарении, имели сходную морфологию и состояли из агломератов размером до нескольких сотен нанометров, образованных наночастицами с близкой к сферической формой со средним размером от 5 до 15 нм.

Характерный вид имеет ТЕМ-снимок НП недопированного Al_2O_3 на рис. 4 (образец № 2, табл. 1). Отметим полное отсутствие кристаллических НЧ на ТЕМ-снимках образца № 2, хотя по данным РФА в образце № 2 присутствуют кристаллические фазы (рис. 2, *b*). Сильное спекание НЧ между собой хорошо видно на рис. 4, *b* и *c*.

На рис. 5 и 6 приведены ТЕМ-снимки допированного углеродом образца № 3. Образец № 3 по большей части аморфный, что доказывает электронограмма SAED (SAED — selected area electron diffraction) на вставке к рис. 5, *a*.

Из сопоставления снимков на рис. 4, *b* и 5, *b* видно, что степень спекания (меньшее количество и размер пор) допированного углеродом образца № 3 больше, чем у недопированного образца № 2. Усилением спекания наночастиц в образце № 3 можно объяснить резкое уменьшение удельной поверхности образца при введении малой добавки углерода (табл. 1).

На некоторых участках образца № 3 с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) были обнаружены кристаллические наночастицы, что подтверждает электронограмма SAED, показанная на вставке к рис. 6, *a*. SAED-картина содержит точечные и кольцевые рефлексы, соответствующие нанокристаллам α -фазы Al_2O_3 .

Большая сферическая аморфная наночастица диаметром около 70–80 нм на рис. 6, *a*, вероятнее всего, является частицей аморфного углерода. Она была покрыта россыпью агломерированных наночастиц сферической и неправильной формы (рис. 6, *a–c*), среди которых хорошо просматривались кристаллические НЧ (рис. 6, *d*). В верхней части снимка на рис. 6, *d* присутствовали НЧ гексагональной формы размером около 5 нм с очень хорошей огранкой (выделены светлым прямоугольником). На рис. 6, *e* представлено отфильтрованное от „шумов“ изображение, приведенное на рис. 6, *d*. Профиль интенсивности нижней части снимка (область прямоугольника) показан на рис. 6, *f*. По профилю интенсивно-

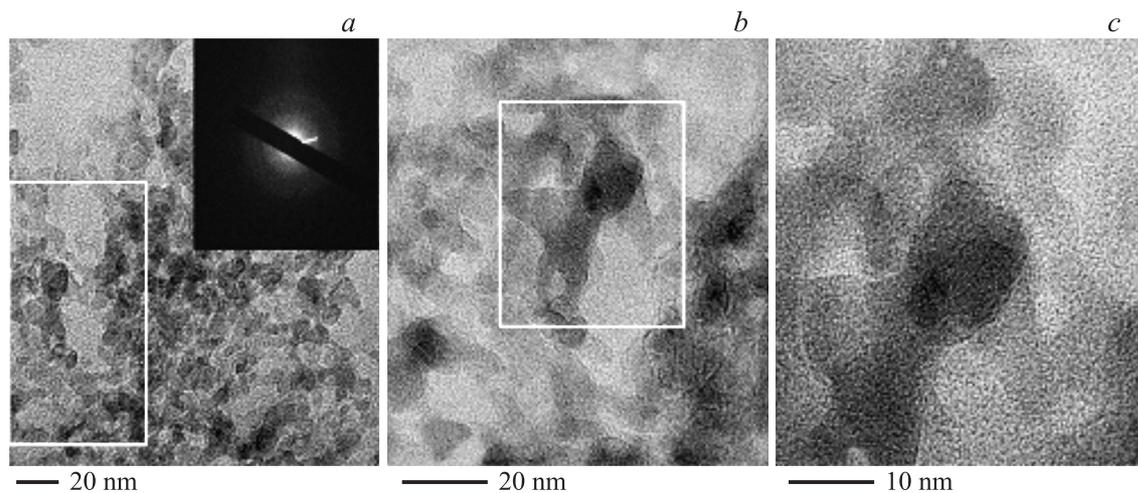


Рис. 4. *a)* ТЕМ-снимок аморфного участка образца № 2, недопированного Al_2O_3 . На вставке — SAED-картина выделенной светлым прямоугольником на части *a* области образца. *b)* ТЕМ-снимок аморфного участка образца № 2, выделенного на части *a* светлым прямоугольником. *c)* HRTEM-снимок аморфного участка образца № 2, выделенного на части *b* светлым прямоугольником.

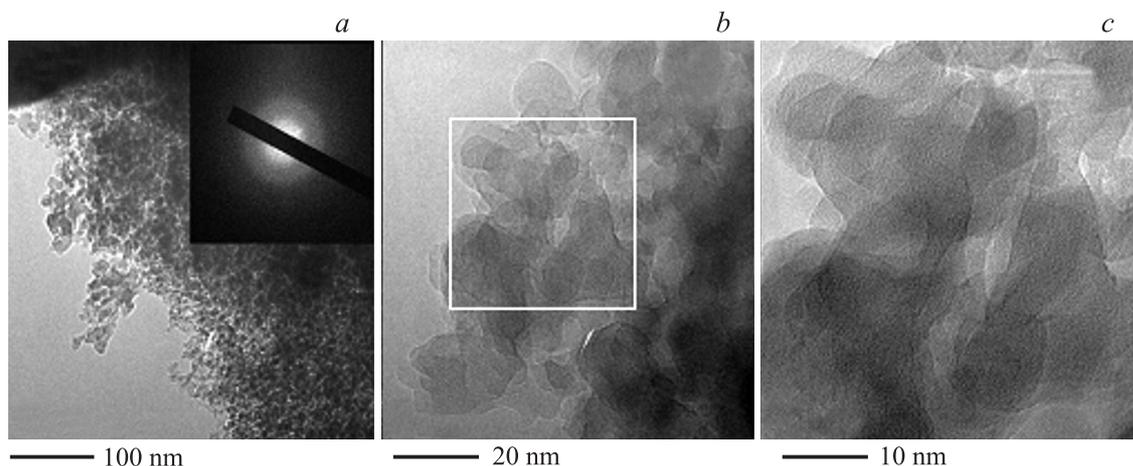


Рис. 5. *a)* ТЕМ-снимок аморфного участка образца № 3. На вставке — SAED-картина аморфного участка образца № 3. *b)* ТЕМ-снимок образца № 3 со шкалой 20 nm. *c)* HRTEM-снимок выделенного светлым квадратом на части *b* фрагмента образца.

сти межплоскостное расстояние составляет $d = 0.24$ nm. В пределах погрешности измерений это расстояние соответствовало расстоянию между плоскостями [110] корунда (0.23802 nm).

На рис. 6, *c* хорошо просматривались круглые аморфные НЧ очень малого размера, от 2 до 4 nm (показаны стрелкой). Анализ фазового состава с помощью метода быстрого Фурье-преобразования показал, что на всех участках образца, приведенных на рис. 6, видимые кристаллические частицы отвечают только одной фазе — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рефлексов от кристаллических НЧ углерода в образце № 3 обнаружено не было. Если предположить, что сферические частицы, отмеченные стрелками на рис. 6, принадлежат углероду, то эти частицы аморфные. Наиболее вероятно, что эти аморфные частицы — НЧ избыточного углерода, который не полностью растворился в решетке Al_2O_3

(точнее, не вошел в состав твердых растворов δ - и α -фаз Al_2O_3 и аморфной фракции, присутствующих в НП).

Таким образом, микроскопическое исследование образца № 3 с минимальной концентрацией допанта (1.07 wt.% (AAC)) показало, что данный уровень допирования превышает предел растворимости углерода в решетке Al_2O_3 (известно, что максимальный уровень растворимости углерода в монокристалле Al_2O_3 , выращенном в углеродсодержащей атмосфере, составляет 0.1–0.5 wt.% [44]). Следовательно, предел растворимости углерода в решетке Al_2O_3 лежит значительно ниже концентрации 1.07 wt.%. С учетом роста концентрации углерода в НП относительно исходной концентрации углерода в мишени исходный уровень допирования мишени должен быть ниже чем 0.1 wt.% (образец № 3, табл. 1).

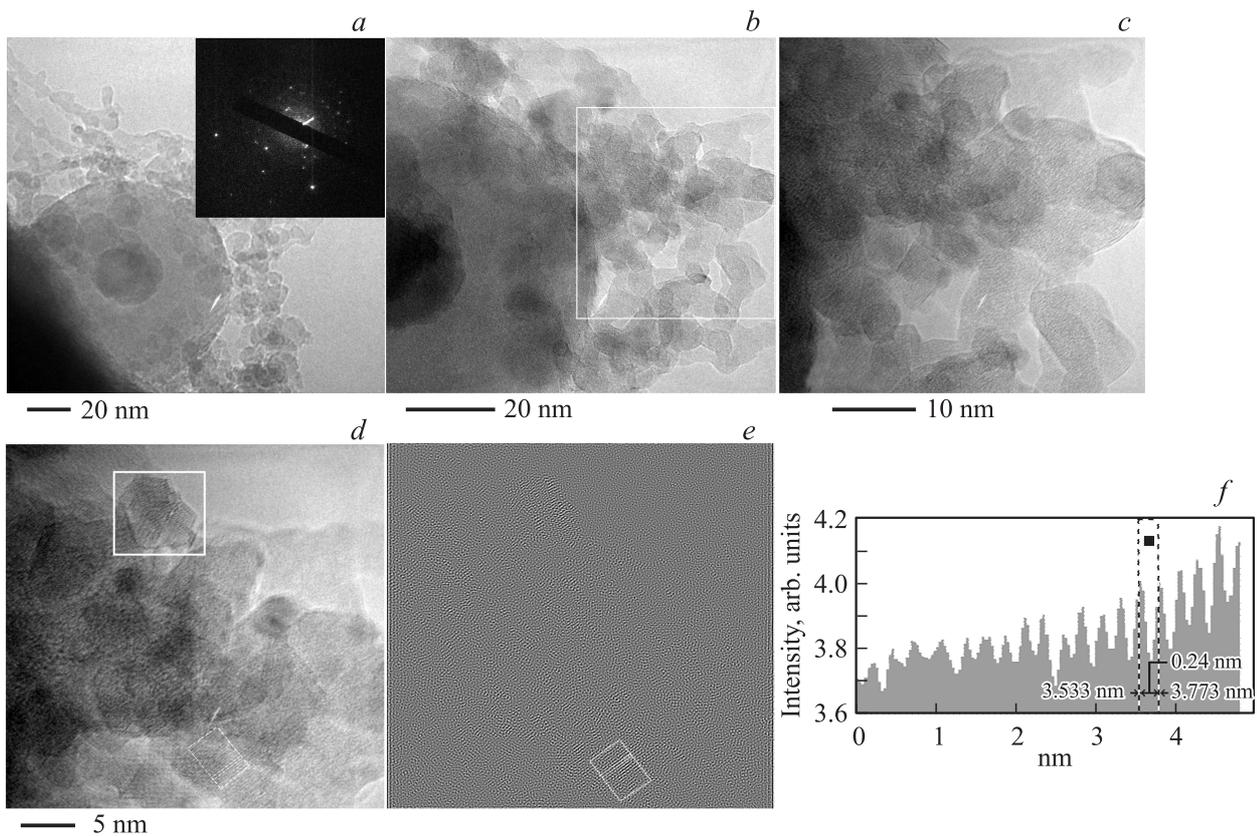


Рис. 6. ТЕМ- (*a, b*) и HRTEM-снимки (*c, d*) аморфно-нанокристаллического участка образца № 3. На вставке на части *a* — SAED-картина кристаллического участка образца № 3. На части *d* видны гексагональные кристаллические наночастицы с хорошей огранкой (светлый прямоугольник вверх); *e* — отфильтрованное от „шумов“ изображение, представленное на части *d*; *f* — профиль интенсивности нижней части картины (область „светлого“ прямоугольника на частях *d, e*).

На рис. 7 приведены спектры ИКЛ образцов № 1–5 (табл. 1).

ИКЛ-спектры образцов № 1 и 2 недопированного Al_2O_3 состоят из двух полос в зеленой (дефектной) и красной областях спектра с выделяющимся узким пиком. Максимумы широких полос находятся на длинах волн 520 и 715 nm. Интенсивная полоса 520 nm (образец № 1) указывает на присутствие γ -фазы Al_2O_3 в согласии с данными РФА [30]. По данным [45] полоса 520 nm может быть связана со свечением F_2^{2+} -центра, сформированного кислородной бивакансией, в которой два электрона захватили примесные ионы магния. Отметим, что минимальную интенсивность полосы 520 nm имеет недопированный образец Al_2O_3 № 2 („Корунд“). Спектр образца № 2 практически совпадает с типичным спектром чистого однофазного α - Al_2O_3 [46]. Это косвенно указывает на преобладающую долю корунда в составе образца № 2 и незначительное количество аморфной фазы (есть корреляция между ИКЛ-спектром и кривой нагрева DSC образца № 2, на которой отсутствует значимый эффект от кристаллизации аморфной фракции). Образец № 2 имеет самую слабую интенсивность дефектной полосы 520 nm среди всех образцов и соответственно обладает минимальной концентрацией кислородных вакансий.

Узкий максимум на широкой подложке в полосе при 694.3 nm есть в ИКЛ-спектрах всех образцов. Он вызван примесью ионов Cr^{3+} [47]. Наличие *R*-линии ионов Cr^{3+} при 694.3 nm служит неопровержимым доказательством (наряду с данными РФА, микроскопии, SAED) присутствия α -фазы во всех образцах. Запись ИКЛ-спектров образцов № 2–4 проводилась в одинаковых условиях. Образцы прессовались в таблетки диаметром 4.4 mm и высотой 0.7 mm. Спектры записывались при одной (минимальной) чувствительности. Сопоставление интенсивности *R*-линий ионов Cr^{3+} позволило оценить относительное содержание α -фазы в исследуемых образцах. Известно [45], что интенсивность *R*-линии нарастает с увеличением содержания α -фазы в образце. Анализ интенсивностей *R*-линий Cr^{3+} показал, что образцы с малой концентрацией углерода (№ 3, 4) имеют наибольшую концентрацию α - Al_2O_3 (выше, чем в недопированном образце № 2). Наоборот, в высокодопированном образце № 5 концентрация α -фазы минимальна. Известно [44], что рост концентрации углерода при допировании Al_2O_3 способствует подавлению *R*-линий Cr^{3+} , что согласуется с нашими наблюдениями (рис. 7, *b*).

Отношения интегральных интенсивностей зеленой и красной полос ($I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$) образцов № 1, 2 заметно

различаются (рис. 7, *a*). Величина $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ образца № 1 почти в 3 раза больше; следовательно, концентрация кислородных вакансий в образце № 1 значительно больше, чем в образце № 2. Оценка соотношения интенсивностей $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ позволяет качественно судить о концентрации дефектов (F_2^{2+} -центров) именно в γ -фазе, которая входит в состав образца № 1.

Добавка углерода активно влияет на интенсивность эмиссии и количество пиков в спектрах ИКЛ. Допирование углеродом приводит к появлению в красной полосе трех новых перекрывающихся пиков (образцы № 3–5) с максимумами при ~ 735 , 765 и ~ 847.5 nm.

При малом уровне допирования интенсивность свечения зеленой полосы образцов № 3,4 уменьшается почти в 7 раз по сравнению с интенсивностью полосы 520 nm образца № 1 при одновременном незначительном уменьшении интенсивности красной полосы. В высокодопированном образце № 5 происходит одновременное уменьшение интенсивности зеленой и красной полос. Анализ спектра полосы возбуждения F^+ -центров в работе [48] показал, что уменьшение плотности структурных дефектов в полиморфных фазах Al_2O_3 идет в последовательности $\gamma > \theta > \alpha$. Поэтому в образце № 5 происходит увеличение плотности структурных дефектов за счет уменьшения количества α -фазы (уменьшение интенсивности R -линии Cr^{3+}) и увеличения содержания полиморфной δ -фазы, что качественно подтверждается изменением морфологии длинноволнового сателлита (> 715 nm) в красной области спектра: с увеличением концентрации углерода происходит относительное изменение формы длинноволнового сателлита в красной полосе и возникает несколько дополнительных пиков. Особенно хорошо проявлялся пик при $\lambda \sim 847.5$ nm. Отметим, что в спектре образца № 1 длинноволновый сателлит также присутствует, но имеет другую форму, чем у допированных образцов. Формы длинноволнового сателлита в допированных образцах № 3–5 близки.

На вставке к рис. 7, *b* показана зависимость отношения $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ от концентрации допанта в образцах № 1, 3–5. Видно, что сначала допирование Al_2O_3 приводило к резкому уменьшению $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$. Далее $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ сохраняется почти на одном уровне с незначительным ростом при увеличении x_C .

У всех образцов (№ 1–5) допирование углеродом не вызывает смещения максимума при 715 nm, что свидетельствует о независимости указанного центра свечения от фазового состава НП и материала испаряемой мишени. В то же время наблюдается существенное изменение формы длинноволнового сателлита (> 715 nm). Мало вероятно, что появление пиков с максимумами при ~ 735 , 765 и ~ 847.5 nm вызвано неконтролируемыми примесями, вносимыми при допировании углеродом, ввиду высокой химической чистоты спектрально чистого углерода. Подобные пики наблюдались в работе [33] при высокодозном гамма-облучении Al_2O_3-C . Происхождение пика при 1.65 eV (750 nm) связывалось с F^{2+} ($2Mg$ -

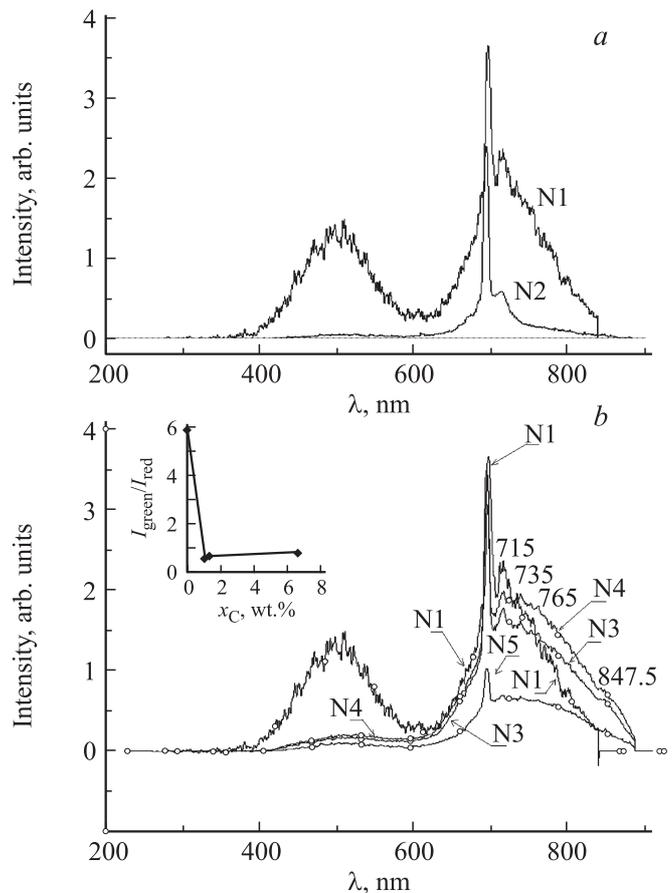


Рис. 7. *a*) Спектры ИКЛ образцов № 1 и 2 недопированного Al_2O_3 (исходные матрицы от разных производителей (табл. 1)). *b*) Спектры ИКЛ чистого (образец № 1) и допированных образцов Al_2O_3-C (№ 3–5). На вставке — зависимость отношения интегральных интенсивностей $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ от концентрации углерода.

центрами, а пик при 1.45 eV (855 nm) идентифицировать не удалось. Объяснение природы пиков 735 и 847.5 nm в образцах № 3–5 требует дальнейших исследований.

В спектрах фотолюминесценции допированных образцов № 3–5 (рис. 8, *a*) зеленая полоса свечения с центром при ~ 520 nm не наблюдалась. Также отсутствует R -линия ионов Cr^{3+} (694.3 nm). Отсутствие R -линий в ФЛ-спектрах Al_2O_3-C обнаружено ранее в работах [33,44,49]. Точная природа этого неясна. Согласно [44], тушение R -линий Cr^{3+} возможно в кристаллах, стабилизированных ионами C^{2+} , которые ответственны за формирование F^+ -центров. Присутствие примеси Cr^{3+} не ограничивается только поверхностью образца, поэтому тушение R -линий Cr^{3+} указывает на то, что имеет место диффузия углерода через весь объем образца [44].

Интересно отметить, что в спектре ФЛ образца № 2 („Корунд“) недопированного Al_2O_3 R -линии Cr^{3+} также отсутствуют (согласно [44]), в спектрах ФЛ недопированных углеродом образцов Al_2O_3 R -линии присутству-

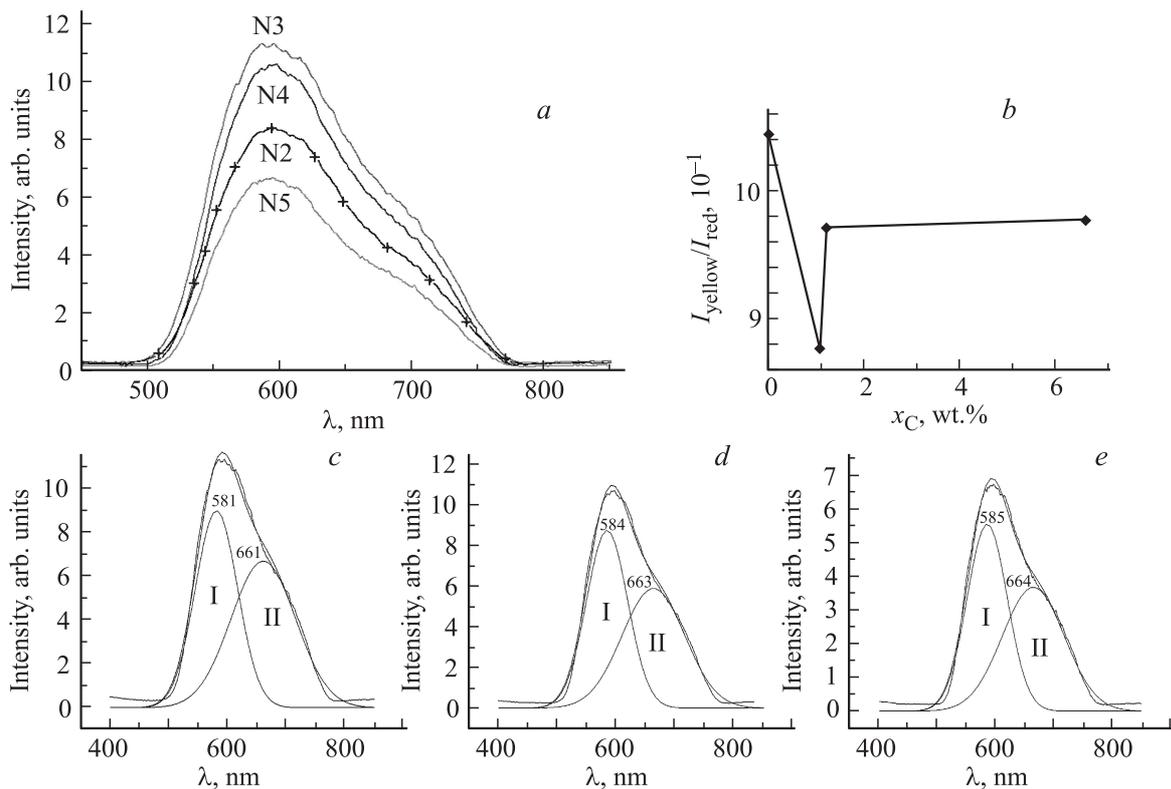


Рис. 8. Спектры ФЛ НП $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (образцы № 2, 3–5) (a) и зависимость отношения интегральных интенсивностей $I_{\text{yellow}}/I_{\text{red}}$ от x_{C} (b). c–e — деконволюция спектров ФЛ образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ № 3–5 соответственно.

ют). Отсутствие R -линий Cr^{3+} в нашем случае можно объяснить адсорбцией и химическим взаимодействием углеродсодержащих паров вакуумного масла из диффузионных насосов с парами мишени (на присутствие значимого количества углерода в образце № 2 указывает масс-спектр CO_2 на рис. 3, b). Это обстоятельство показывает, что для усиления эффекта допирования углеродом Al_2O_3 при импульсном электронном испарении, возможно, вполне достаточно провести испарение в атмосфере любого углеродсодержащего газа (концентрации углерода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ в диапазоне 0.1–0.5 wt.% вполне достаточно для создания в образце большого числа кислородных вакансий, входящих в дефекты типа F^- и F^+ -центров [44]). В этом случае для создания НП аниондефицитного оксида алюминия не понадобятся высокие температуры (1500–1700°C) и высокий вакуум (10^{-3} – 10^{-4} Torr) [33,49].

Деконволюция ФЛ-спектров всех образцов (рис. 8, c–e) выполнялась с помощью двух гауссианов (пики I и II). С ростом концентрации углерода в образцах наблюдается заметное смещение максимумов гауссианов в сторону больших длин волн от 581 до 585 nm (пик I) и от 661 до 664 nm (пик II).

Согласно литературным данным [33], пик I может быть связан с кислородными вакансиями [50], а пик II описывается катионами низкой валентности [51]. Отношение интегральных интенсивностей желтой (585 nm) и

красной (664 nm) полос $I_{\text{yellow}}/I_{\text{red}}$ изменяется немонотонно (рис. 8, b). Резкий рост отношения $I_{\text{yellow}}/I_{\text{red}}$ в образце № 4 может быть связан с его высокой удельной поверхностью. Однако у образца № 5 с меньшей удельной поверхностью, чем у образца № 4, тенденция роста $I_{\text{yellow}}/I_{\text{red}}$ сохраняется.

Малые добавки углерода способствовали значительному усилению (до 35%) интенсивности фотolumинесценции по сравнению с интенсивностью свечения недопированного многофазного НП Al_2O_3 (образец № 2). Однако при увеличении концентрации углерода до 6.6 wt.% в спектрах ФЛ проявляется эффект уменьшения интенсивности люминесценции. В отличие от ИКЛ фотolumинесценция образца с высокой концентрацией углерода (образец № 5) слабее, чем в случае недопированного Al_2O_3 (образец № 2).

В настоящее время сформировалось общее мнение, что наблюдаемый ФМКТ во многих низкоразмерных формах чистых или допированных s - и p -элементами немагнитных соединений (оксидов, нитридов, боридов, халькогенидов) связан с образованием структурных вакансий [52–54]. Метод импульсного электронного испарения твердотельных мишеней — мощный инструмент для внесения структурных дефектов в НП [41]. Поэтому мы провели исследование возможности возникновения ФМКТ в НП допированного немагнитным p -элементом (углеродом) соединения Al_2O_3 , образованного немаг-

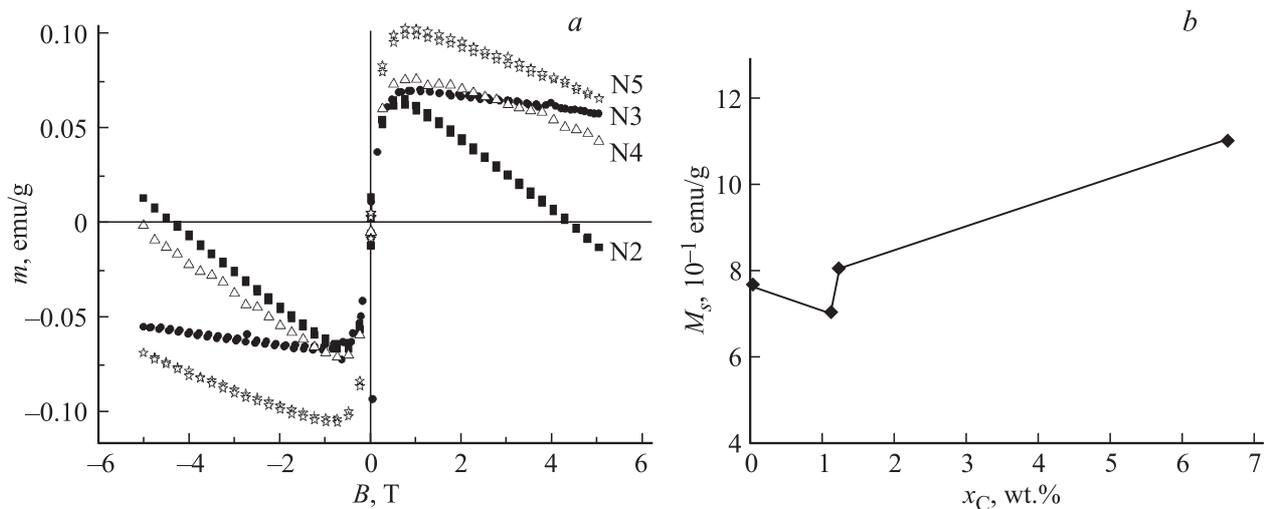


Рис. 9. а) Кривые намагничивания НП чистого (образец № 2) и допированных углеродом (образцы № 3–5) Al_2O_3 с различной концентрацией углерода (см. табл. 1). б) Зависимость $M_s - x_C$.

нитными p -элементами (Al и O), а также зависимости ФМКТ от фазового состава и концентрации структурных дефектов (кислородных вакансий) в НП, образующихся при импульсном электронном испарении.

На рис. 9, а приведены кривые намагничивания НП чистого и допированного углеродом Al_2O_3 . Кривая намагничивания недопированного АНК-порошка Al_2O_3 (образец № 2) имеет S-образную форму, что позволяет рассматривать магнитный отклик образца как суперпозицию ферро- и диамагнитного вкладов. С ростом магнитной индукции B влияние диамагнитной матрицы усиливается.

Кривые намагничивания допированных образцов № 3–5 также имеют S-образную форму и представляют собой суперпозицию ферро- и диамагнитного вкладов. Отметим, что ферромагнитный вклад растет монотонно с увеличением концентрации допанта в образцах. Величины удельной намагниченности образцов № 3, 4 близки (~ 0.070 и 0.085 emu/g соответственно), что согласуется с данными химического анализа (АСС), показавшего примерно равную концентрацию углерода в обоих образцах. Тенденция усиления диамагнитного вклада от матрицы с ростом магнитной индукции хорошо прослеживается на кривых намагничивания образцов № 4, 5. Происходит заметное усиление загиба петля гистерезиса по часовой стрелке. Отметим, что наиболее сильный ферромагнитный вклад наблюдается в образце № 3 с минимальной концентрацией углерода (1.07 wt.%). В высоких магнитных полях загиб кривой гистерезиса у образца № 3 был минимальным, при этом образец показывал максимальные интенсивности фото- и катодоллюминесценции. Отметим, что у образца № 5 с максимальным содержанием углерода петля гистерезиса хорошо просматривается, коэрцитивная сила близка к нулю. Отсутствие линейной зависимости намагниченности от концентрации углерода в образцах

можно объяснить тем, что большая часть углерода в образце № 5 находится в свободном состоянии, что, в частности, отражается в усилении диамагнитного вклада в магнитный отклик образца: загиб петли гистерезиса по часовой стрелке усиливается. На основе указанного выше поведения петля гистерезиса допированных углеродом образцов можно сделать вывод, что в каждом из образцов остались частицы свободного углерода, которые вносят вклад в общий магнитный отклик образца.

Отметим определенную корреляцию между зависимостями $I_{\text{green}}/I_{\text{red}} - x_C$ (вставка на рис. 7, б) ИКЛ-спектров, $I_{\text{yellow}}/I_{\text{red}} - x_C$ ФЛ-спектров (рис. 8, б) и $M_s - x_C$ (рис. 9, б). На всех зависимостях прослеживаются резкое уменьшение соответствующих магнитуд в образце с минимальной концентрацией углерода и их дальнейший рост с увеличением x_C .

Усиление ферромагнитного вклада с ростом концентрации углерода не может быть вызвано простым увеличением концентрации примесного железа. Рассчитанный ферромагнитный вклад от примесного железа (удельная намагниченность Fe равна 220 emu/g) в намагниченность образца № 5 (концентрация примеси Fe 0.03 wt.%) составляет 0.06 emu/g, в то время как измеренная удельная намагниченность образца № 5 в 2 раза выше рассчитанной и составляет 0.12 emu/g.

По нашему мнению, усилению намагниченности многофазных НП чистого и допированного Al_2O_3 с ростом концентрации углерода способствует одновременно несколько факторов:

- 1) рост концентрации структурных вакансий при допировании, что подтвердили результаты исследования спектров катодоллюминесценции;
- 2) изменение соотношения концентраций между кристаллическими фазами и аморфным компонентом с ростом концентрации углерода;

3) ухудшение кристаллического качества (уширение и сдвиг рентгеновских дифракционных пиков в область больших углов с ростом концентрации углерода), усиление нестехиометрии кристаллических фаз за счет увеличения количества структурных вакансий [55];

4) возможное увеличение объема аморфной фазы в образцах с ростом концентрации допанта (хорошо известно, что ФМКТ зависит от структуры межкристаллитных аморфных прослоек и степени спекания (агломерации) нанокристаллитов [56,57]);

5) увеличение концентрации только определенных, обладающих ферромагнитными свойствами кристаллических фаз, входящих в состав многофазных АНК-порошков на основе Al_2O_3 (известно, что не все полиморфные кристаллические фазы в многофазном образце недопированного наноразмерного оксида одновременно могут находиться в ферромагнитном состоянии [3,11,58–60]);

6) возможное увеличение концентрации свободных носителей за счет появления наночастиц избыточного нерастворившегося углерода (электропроводящего графита) в НП.

Наше исследование, нацеленное на установление природы ФМКТ в недопированных и допированных углеродом НП на основе Al_2O_3 , позволяет предполагать, что в этих разбавленных магнитных оксидах ФМКТ сильно коррелирует с кислородными вакансиями внутри материалов.

Наиболее часто для объяснения индуцируемого дефектами ФМКТ используются две модели. Это перколяционная модель связанных магнитных поляронов (bound magnetic polaron, ВМР) [61] и модель ферромагнетизма, связанного с переносом заряда (charge transfer ferromagnetism, СТФ) [62]. В модели ВМР порог перколяции магнитного упорядочения определяется концентрацией вакансий. Когда плотность кислородных вакансий достигает определенного порога, происходит перекрытие ВМР и усиление ферромагнитного поведения. Модель СТФ не только зависит от концентрации вакансий, но и связана с зонной структурой [62]. Электронные зонные структуры корунда и его полиморфных фаз значительно отличаются друг от друга [63–65], поэтому фазозависимый ФМКТ, индуцируемый кислородными вакансиями в недопированном и допированном Al_2O_3 , может быть объяснен с помощью модели СТФ.

4. Заключение

Многофазные аморфно-нанокристаллические порошки чистого и допированного углеродом Al_2O_3 синтезированы с помощью метода импульсного электронного испарения в вакууме. Исследовано влияние добавок углерода на структуру, микроструктуру, термические, люминесцентные и магнитные свойства нанопорошков Al_2O_3 . Результаты показали успешное внедрение атомов

углерода в решетку Al_2O_3 . Обнаружено влияние исходных материалов мишеней (от разных производителей) на свойства конечного продукта, которое не объяснено. Различие проявляется в фазовом составе, концентрациях кристаллических фаз и аморфного компонента в нанопорошках недопированного Al_2O_3 . В одном случае происходит образование аморфной и трех кристаллических фаз, в другом — доминируют две кристаллические фазы: α и δ .

Микроскопические исследования показывают наличие гексагональных нанокристаллов корунда размером около 5 nm в НП Al_2O_3-C ($x_C = 1.07 \text{ wt.}\%$). Данные РФА свидетельствуют о наличии избыточного углерода в кристаллической форме во всех допированных НП, что не подтверждается данными ТЕМ.

Эффект допирования углеродом решетки Al_2O_3 проявляется через увеличение интенсивности R -линий хрома и появление нескольких дополнительных пиков в длинноволновой полосе ($> 715 \text{ nm}$) ИКЛ-спектров слабо допированных образцов Al_2O_3-C .

Отсутствие R -линий ионов Cr^{3+} в фотолюминесцентных спектрах Al_2O_3-C указывает на объемное допирование образцов углеродом.

Добавка углерода усиливает ФМКТ-отклик нанопорошков Al_2O_3 . Росту намагниченности образцов Al_2O_3-C способствуют усиление степени спекания наночастиц при малом уровне допирования и снижение кристалличности при высокой концентрации углерода. Снижение кристалличности способствует увеличению концентрации структурных дефектов (кислородных вакансий), усилению нестехиометрии полиморфных фаз Al_2O_3 и растворению избыточного углерода, не вошедшего в состав твердых растворов, в аморфной фазе.

Показана корреляция между концентрацией структурных дефектов (кислородных вакансий) и поведением ФМКТ нанопорошков.

Установлена корреляция между зависимостями $I_{\text{green}}/I_{\text{red}-x_C}$ ИКЛ-спектров, $I_{\text{yellow}}/I_{\text{red}-x_C}$ ФЛ-спектров и M_s-x_C , в частности, обнаружен характерный минимум при небольшой величине допирования для всех указанных зависимостей.

Совокупность полученных экспериментальных данных (РФА, электронография, микроскопия, изменение отношения интегральных интенсивностей $I_{\text{green}}/I_{\text{red}}$ в ИКЛ-спектрах) доказывает, что ФМКТ наночастиц на основе Al_2O_3 является их внутренним свойством и не вызван посторонними примесями.

Вероятно, что при допировании углеродом решетки Al_2O_3 происходят несколько процессов: одновременное замещение атомами углерода ионов анионной и катионной подрешеток; внедрение небольших атомов углерода в междоузлья корунда и его полиморфных фаз и растворение избыточного углерода в аморфном компоненте. Данную гипотезу поддерживают результаты недавних расчетов [20].

Показана перспектива контролируемого процесса допирования углеродом оксида алюминия путем прямого

взаимодействия углеродсодержащей атмосферы (например, CO₂) с образующимися при импульсном электронном испарении парами мишени при форвакуумном давлении 4–50 Па.

Авторы признательны сотруднику ИМЕТ УрО РАН С.А. Упорову за проведение и обсуждение магнитных измерений, сотрудникам ИЭФ УрО РАН А.И. Медведеву за рентгенофазовый анализ, Т.М. Деминой за измерение удельной поверхности и DSC–TG-анализ, А.В. Спириной за регистрацию и обсуждение спектров импульсной катодолуминесценции.

Список литературы

- [1] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C.B. Fitzgerald, L.S. Dorneles. *Phys. Rev. B* **72**, 024450 (2005).
- [2] M. Wang, M. Feng, Y. Lu. *Comp. Mater. Sci.* **92**, 120 (2014).
- [3] Z.D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, B. Matović, P. Osićeanu, R. Scurtu, S. Ačkrić, M. Radović. *Ceram. International* **41**, 5 (P B), 6970 (2015).
- [4] B. Santara, K. Imakita, M. Fujii, P.K. Giri. *J. Alloys Compd.* **661**, 15, 331 (2016).
- [5] M. Vranješ, J. Kuljanin-Jakovljević, Z. Konstantinović, A. Pomar, S.P. Ahrenkiel, T. Radetić, M. Stoiljković, M. Mitrić, Z. Šaponjić. *Mater. Res. Bull.* **76**, 100 (2016).
- [6] S. Kumar, S. Bhunia, A. K. Ojha. *Chem. Phys. Lett.* **644**, 16, 271 (2016).
- [7] S. Kumar, A.K. Ojha. *Mater. Chem. Phys.* **169**, 13 (2016).
- [8] N.H. Hong, C.K. Park, A.T. Raghavender, A. Ruyter, E. Chikoidze, Y. Dumont. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3013 (2012).
- [9] Y. Xie, A.N. Zhou, Y.T. Zhang, Y.P. Huo, S.F. Wang, J.M. Zhang. *J. Magn. Magn. Mater.* **389**, 90 (2015).
- [10] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес. Письма в ЖТФ **35**, 22, 1 (2009).
- [11] S. Ning, P. Zhan, Q. Xie, W. Wang, Z. Zhang. *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 10, 969 (2015).
- [12] N. Kapila, G. Sharma, I. Mudahar, H. Sharma. *J. Magn. Magn. Mater.* **405**, 187 (2016).
- [13] S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves, A.I. Medvedev, A.M. Murzakaev. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* **4**, 5, 410 (2013).
- [14] G. Kopnov, Z. Vager, R. Naaman. *Adv. Mater.* **19**, 7, 925 (2007).
- [15] P.J. Grace, M. Venkatesan, J. Alaria, J.M.D. Coey, G. Kopnov, R. Naaman. *Adv. Mater.* **21**, 1, 71 (2009).
- [16] V.G. Il'ves, M.G. Zuev, S.Yu. Sokovnin. *J. Nanotechnol.* **2015**, 417817 (2015).
- [17] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B* **74**, 161306 (2006).
- [18] A. Sundaresan, C.N.R. Rao. *Nano Today* **4**, 1, 96 (2009).
- [19] Y.L. Zheng, C.M. Zhen, X.Q. Wang, L. Ma, X.L. Li, D.L. Hou. *Solid State Sci.* **13**, 1516 (2011).
- [20] L. Ao, Y.G. Yuan, Y. Tian, J.L. Nie, H.Y. Xiao, H. Chen, X. Xiang, X.T. Zu. *Comp. Mater. Sci.* **110**, 368 (2015).
- [21] X. Wang, C.M. Zhen, X.W. Liu, X.M. Liu, L. Ma, C.F. Pan, D.L. Hou. *Colloid Surf. A* **446**, 151 (2014).
- [22] C. Zhen, Y. Liu, Y. Zhang, L. Ma, C. Pan, D. Hou. *J. Alloys Compd.* **503**, 1, 6 (2010).
- [23] В.Г. Ильвес, М.Г. Зуев, С.Ю. Соковнин, А.М. Мурзакаев, ФТТ **57**, 12, 2439 (2015).
- [24] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес. Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металлов. РИО УрО РАН, Екатеринбург (2012). 318 с.
- [25] K. Nomura, R. Kinoshita, I. Sakamoto, J. Okabayashi, Y. Yamada. *Hyperfine Interact.* **208**, 65 (2012).
- [26] D.S. Xue, Y.L. Ma, Y. Huang, P.H. Zhou, Z.P. Niu, F.S. Li, R. Job, W.R. Fahrner. *J. Mater. Sci. Lett.* **22**, 1817 (2003).
- [27] N.M. Dempsey, L. Ranno, D. Givord, J. Gonzalo, R. Serna, G.T. Fei, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, D.E. Hole. *J. Appl. Phys.* **90**, 12, 6268 (2001).
- [28] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, А.И. Сюрдо, И.И. Мильман, М.И. Власов. *Рос. нанотехнологии* **8**, 7–8, 46 (2013).
- [29] C.M. Zhen, C.M. Zhen, L. Ma, X.L. Li, C.F. Pan, D.L. Hou. *Acta Phys. Sin.* **60**, 11, 117502 (2011).
- [30] В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, С.Ю. Соковнин, А.В. Спирина, М.А. Уймин. *Физика и химия обраб. материалов* **2**, 65 (2011).
- [31] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.J. Kravetsky, V.I. Gotlib. *Rad. Prot. Dosim.* **33**, 1–4, 119 (1990).
- [32] S.W.S. McKeever, M.S. Akselrod, L.E. Colyott, N.A. Larsen, J.C. Polf, V. Whitley. *Rad. Prot. Dosim.* **84**, 1–4, 163 (1999).
- [33] V.S. Kortov, V.A. Pustovarov, T.V. Shtang. *J. Lumin.* **169**, Pt A, 24 (2016).
- [34] J.E. Villarreal-Barajas, L. Escobar-Alarcon, P.R. Gonzalez, E. Camps, M. Barboza-Flores. *Rad. Meas.* **35**, 355 (2002).
- [35] A.I. Surdo, M.I. Vlasov, V.G. Il'ves, I.I. Milman, V.A. Pustovarov, S.Yu. Sokovnin. *Rad. Meas.* **71**, 47 (2014).
- [36] L.C. Yong, H. Wagiran, A.K. Ismail. *J. Teknologi (Sciences & Engineering)* **62**, 3, 109 (2013).
- [37] V.S.M. de Barros, H.J. Khoury, W.M. Azevedo, E.F. Silva, Jr. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **580**, 1, 180 (2007).
- [38] Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, А.В. Чукин. *Изв. вузов. Физика* **58**, 9/3, 83 (2015).
- [39] S. Schlabach, V. Szabó, D. Vollath, A. Braun, R. Clasen. *Solid State Phenom.* **99–100**, 191 (2004).
- [40] R.A. Barve, R.R. Patil, S.V. Moharil, B.C. Bhatt, M.S. Kulkarni. *J. Lumin.* **171**, 72 (2016).
- [41] S.Y. Sokovnin, V.G. Il'ves. *Ferroelectrics* **436**, 1, 101 (2012).
- [42] V.I. Solomonov, S.G. Mikhailov. *Impulse cathode luminescence and its use for condensed substances analysis. Ural Branch of RAS Publ., Ekaterinburg* (2003). 182 p.
- [43] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес. *Рос. нанотехнологии* **8**, 3–4, 58 (2013).
- [44] M.S. Kulkarni, D.R. Mishra, K.P. Muthe, A. Singh, M. Roy, S.K. Gupta, S. Kannan. *Rad. Meas.* **39**, 3, 277 (2005).
- [45] V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, A.I. Medvedev. *J. Lumin.* **131**, 9, 1904 (2011).
- [46] А.Н. Таращан. *Люминесценция минералов. Наук. думка, Киев* (1978). 296 с.
- [47] А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя. *ФТТ* **42**, 5, 835 (2000).
- [48] L. Masseur, M. Bouslama, M. Amamra, A. Kanaev. *Phys. Status Solidi (RRL)* **7**, 1026 (2013).
- [49] V. Kortov, S. Zvonarev, A. Kiryakov, D. Ananchenko. *Mater. Chem. Phys.* **170**, 168 (2016).
- [50] S.B. Ogale. *Adv. Mater.* **22**, 3125 (2010).
- [51] C. Das Pemmaraju, S. Sanvito. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 21, 217205 (2005).
- [52] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng. *Mater. Sci. Eng. R* **62**, 1 (2008).
- [53] А.Л. Ивановский. *УФН* **177**, 1083 (2007).

- [54] P. Esquinazi, W. Hergert, D. Spemann, A. Setzer, A. Ernst. *IEEE Trans. Magn.* **49**, 8, 4668 (2013).
- [55] J. Osorio-Guillén, S. Lany, S.V. Barabash, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **75**, 184421 (2007).
- [56] B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, T. Tietze, E. Goering, G. Schutz, P.B. Straumal, B. Baretzky. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 361 (2013).
- [57] T. Tietze, P. Audehm, Y.-C. Chen, G. Schutz, B. Straumal, S. Protasova, A. Mazilkin, P. Straumal, T. Prokscha, H. Luetkens, Z. Salman, A. Suter, B. Baretzky, K. Fink, W. Wenzel, D. Danilov, E. Goering. *Sci. Rep.* **5**, 08871 (2015).
- [58] S. Ghose, T. Rakshit, R. Ranganathan, D. Jana. *RSC Adv.* **5**, 121, 99766 (2015).
- [59] S. Ning, Z.J. Zhang. *RSC Adv.* **5**, 5, 3636 (2015).
- [60] S. Ning, P. Zhan, Q. Xie, Z. Li, Z. Zhang. *J. Phys. D* **46**, 44, 445004 (2013).
- [61] J. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald. *Nature Mater.* **4**, 173 (2005).
- [62] J.M.D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria, M. Venkatesan. *J. Phys. D* **41**, 13, 134012 (2008).
- [63] Т.В. Перевалов, А.В. Шапошников, В.А. Гриценко, Х. Вонг, Ж.Х. Хан, Ч.В. Ким. *Письма в ЖТЭФ* **85**, 3, 197 (2007).
- [64] M. Yazdanmehr, S.J. Asadabadi, A. Nourmohammadi, M. Ghasemzadeh, M. Rezvanian. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1, 488 (2012).
- [65] М.А. Конюшенко, Е.О. Филатова, А.С. Конашук, А.В. Нелюбов, А.С. Шулаков. *Письма в ЖТФ* **41**, 19, 8 (2015).