05,09

Влияние термооптической обработки на магнитные свойства анион-дефицитного корунда

© В.С. Войнов[1], И.И. Мильман[1,2], Д.С. Незнахин[1], Ю.А. Кузнецова[1]

[1] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: v.s.voynov@urfu.ru

Поступила в Редакцию 23 июля 2026 г.
В окончательной редакции 23 сентября 2026 г.
Принята к публикации 30 сентября 2026 г.

Исследовано влияние термооптической обработки на магнитные свойства анион-дефицитного корунда. Показано, что увеличение концентрации парамагнитных F^+-центров коррелирует с ростом магнитного момента образца в области магнитного насыщения. После термооптической обработки в образцах обнаружено возникновение парамагнитных центров и суперпарамагнитных кластеров. Установлена корреляция роста интенсивности фотолюминесценции при 1270 nm с ростом магнитного момента ($r = 0.9$). Температура блокировки равна 60–65 K у образцов, подвергнутых термооптической обработке при температуре 300 °C и времени выдержки 5 min.

Ключевые слова: термооптическая обработка, суперпармагнетизм, магнитные кластеры, анион-дефицитный корунд.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64106.10421

1. Введение

α-Al_2O_3 исследуется более полувека. Этот материал используется в качестве матрицы и подложки для выращивания и исследования различных иных соединений. Оптические свойства широкозонных диэлектриков, таких как α-Al_2O_3, во многом определяются природой и количеством структурных и примесных дефектов. Известно два основных способа создания центров окраски — радиационное окрашивание с помощью облучения нейтронами с флюенсом $10^{15}-10^{18}$ n/cm^2 и термохимическое окрашивание кристалла при выращивании в восстановительных условиях.

В анион-дефицитном корунде основные дефекты представлены F- и F^+-центрами — анионными вакансиями с локализованными на них двумя и одним электронами, соответственно. В монокристаллах α-Al_2O_3, помимо упомянутых центров, при облучении нейтронами так же образуются более сложные дефекты [1] и, как стало известно в последние годы, междоузельные атомы кислорода [2]. Междоузельные атомы кислорода образуют два типа дефектов [3], представляющих собой объединение иона или нейтрального атома кислорода, находящемся в междоузлии, с атомом кислорода из подрешетки [4]. Один из этих центров, супероксид (O_2^-), обладает парамагнитными свойствами, при том что сам монокристалл α-Al_2O_3 является диамагнетиком. Кроме того, парамагнитной природой обладают и кислородно-дефицитные центры F^+-типа. В частности, в работе [4] методом ЭПР был однозначно зарегистрирован сигнал от этих центров в монокристаллах Al_2O_3, облученных нейтронами.

Ранее было показано, что в некоторых случаях термооптическая обработка (ТОО) анион-дефицитного корунда может приводить к возникновению сложных дефектов, аналогичных тем, что возникают при облучении монокристалла α-Al_2O_3 нейтронами [5,6]. Возможность образования при ТОО междоузельного кислорода ранее не изучалась. Также известно, что в оксидах металлов в приповерхностном слое под воздействием УФ-излучения могут формироваться комплексы молекулярного кислорода [7,8]. Оптическое поглощение в этих комплексах может приводить к переводу молекулярного кислорода из триплетного в синглетное состояние [9,10], которое может быть обнаружено по люминесценции в полосе 1270 nm. Так же образование синглетного кислорода возможно с участием супероксида O_2^- , по реакции

$$O_2^- + h^+ \rightarrow {}^1O_2 \qquad (1)$$

Целью настоящей работы, в первую очередь, является попытка установить причину возникновения пара- и суперпарамагнитного состояния в анион-дефицитном корунде, подвергнутом ТОО.

2. Материалы и методы

В работе использовались номинально чистые монокристаллы α-$Al_2O_{3-\delta}$, в форме диска диаметром 5 mm

и толщиной 1 mm. ТОО проводилась при температуре 300 °C с одновременным облучением излучением ртутной лампы ДРШ-120 без оптических фильтров. Время экспозиции варьировалось в интервале 1–10 min. Концентрация F^+-центров определялась по величине оптического поглощения, измеренного с помощью спектрометра Helios Alpha. Для изучения магнитных свойств использовались: магнитоизмерительный комплекс MPMS-XL7 (источник магнитного поля сверхпроводящий соленоид из Nb_3Sn, рабочий диапазон магнитных полей напряженностью ±70 kOe, температур 2–400 K) и лабораторный торсионный магнитометр [11]. Температурные измерения магнитного момента выполнены в интервале 2–300 K. Магнитополевые измерения выполнены в магнитных полях напряженностью до 20 kOe при температуре 300 K. Фазовый состав образцов после ТОО контролировался методом РФА на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Спектр фотолюминесценции в диапазоне 1220–1320 nm регистрировался с помощью спектрофлуориметра HORIBA iXR320 при возбуждении в полосе 570 nm. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая короткодуговая лампа мощностью 450 W. Входной монохроматор обеспечивал точность установки длины волны возбуждения на уровне 0.1 nm. В качестве детектора применялась ПЗС-матрица Synapse с отношением сигнал/шум 20000 : 1. Спектральное разрешение составляло 0.2 nm. Полученные спектры фотолюминесценции были скорректированы с учётом спектральной чувствительности детектора.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения образцов анион-дефицитного корунда в зависимости от времени ТОО. Уменьшение интенсивности полосы 6.05 eV, соответствующей F-центрам, и одновременный рост полос 4.75 и 5.40 eV, соответствующих F^+-центрам, однозначно свидетельствуют о конверсии $F \rightarrow F^+$. При этом в указанном температурном режиме ТОО (300 °C) агрегации центров окраски в более сложные, димерные структуры не происходит, о чём говорит отсутствие в спектрах поглощения характерных для таких димеров полос при 3.4 и 4.13 eV [12].

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции образцов анион-дефицитного корунда в зависимости от времени ТОО. Режим ТОО совпадает с режимом, представленным на рис. 1. Как видно из рисунка наблюдается рост интенсивности фотолюминесценции в области 0.976 eV (1270 nm), предположительно связанной с синглетным кислородом.

На рис. 3, *a* представлены зависимости магнитного момента от напряженности магнитного поля для образца после различного времени ТОО, выполненные при 300 K. В исходном состоянии монокристалл α-Al_2O_3 является диамагнетиком, что соответствует литературным

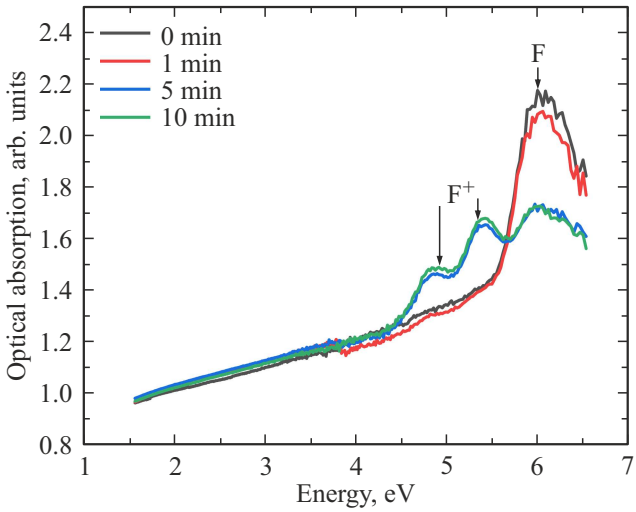


Рис. 1. Спектры оптического поглощения анион-дефицитного корунда в зависимости от времени ТОО.

данным [13] и позволяет определить диамагнитный вклад в образце после ТОО в течение 5 и 10 min. В процессе ТОО в образцах генерируются парамагнитные центры (в виде одиночных F^+ и O_2^--центров) и суперпарамагнитные кластеры малого размера, образующиеся при их обменном взаимодействии. О появлении парамагнитных центров говорит изменение магнитной восприимчивости, определяемой в магнитных полях больше 5 kOe. Проявление суперпарамагнетизма на кривых намагничивания, может свидетельствовать о том, что образующиеся дефекты супероксида формируют вокруг себя упорядоченные ансамбли парамагнитных F^+-центров, образуя магнитные кластеры. Предположительно, такие соединения, объединенные через косвенное обменное взаимодействие [14], могут проявлять свойства, присущие суперпарамагнетикам. Увеличение времени обработки приводит к росту кластеров, что хорошо видно на рисунке 3, *b*, на котором представлены кривые $m(H)$ без линейного вклада от пара- и диамагнитных фаз (линейный вклад определен в области 5–10 kOe по данным рисунка 3, *a*). Хорошо видно, что насыщение достигается уже в полях с напряженностью 1–2 kOe. Таким образом, после ТОО исследуемые образцы представляют собой сложную гетерогенную структуру с выраженным дефектным магнетизмом.

Конверсия $F \rightarrow F^+$ и образование центров O_2^- представляют собой параллельно протекающие процессы в ходе ТОО. Наблюдаемый рост интенсивности люминесценции синглетного кислорода в полосе 1270 nm с увеличением времени ТОО напрямую отражает накопление стабильных комплексов O_2^-. Физический механизм связи между интенсивностью люминесценции в полосе 1270 nm и концентрацией ионов супероксида обусловлен процессами их селективного фотовозбуждения. Релаксация возбужденного состояния O_2^--центров осуществляется за счет внутрицентровой интеркомбина-

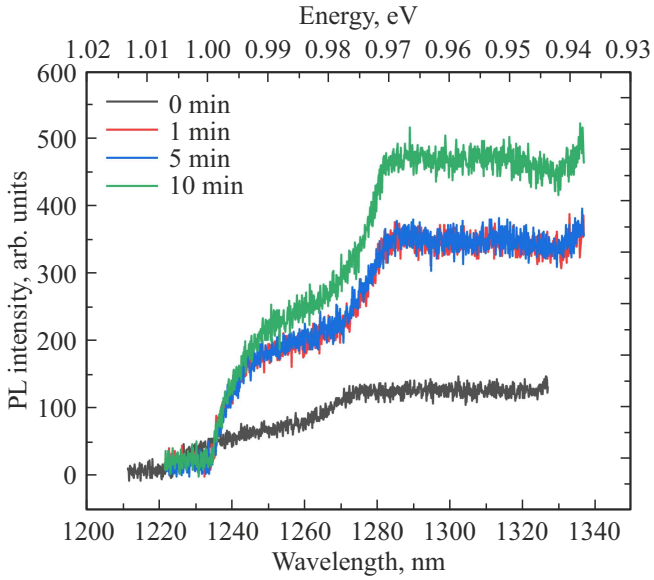


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции анион-дефицитного корунда в зависимости от времени ТОО.

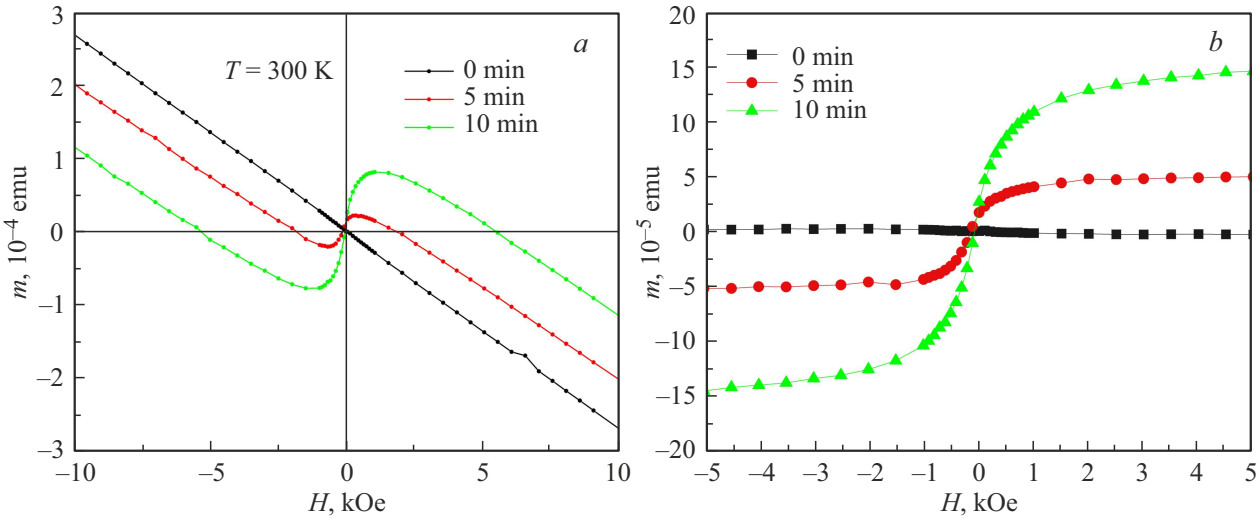


Рис. 3. *a* — кривые намагничивания образцов анион-дефицитного корунда в зависимости от времени экспозиции ТОО, *b* — кривые намагничивания без вклада диамагнитной составляющей.

ционной конверсии: накопленная энергия безызлучательно передается на спин-орбитальные уровни связанного кислорода, индуцируя перестройку его спиновой конфигурации. Результатом данного переноса энергии является формирование нейтральной молекулы кислорода в возбужденном синглетном состоянии, излучательная релаксация которой в основное триплетное состояние сопровождается люминесценцией при 1270 nm. Таким образом, высокая корреляция между оптическими и магнитными свойствами обусловлена тем, что оба метода фиксируют рост концентрации одной и той же парамагнитной дефектной фазы.

Сложность магнитного состояния подтверждается измерениями $m(T)$ (рис. 4) по протоколу ZFC-FC. Увеличение магнитного момента в области 100 K при охлаждении не находит объяснения и нуждается в детальном исследовании. Максимум на кривой ZFC в области температур 50–70 K является температурой блокировки, что подтверждает наличие суперпарамагнитных кластеров.

Магнитные измерения монокристаллов α-Al_2O_3 после различной длительности ТОО и интенсивности излучения нуждаются в дальнейшем более тщательном исследовании.

Оценка концентрации F^+-центров производилась по формуле Смакулы-Декстера:

$$N = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{n}{n^2+2} \cdot \frac{\alpha_{\max} \Delta E}{f} \qquad (1)$$

с известной силой осциллятора F- и F^+-центра [15], и составила для образца после 10 min ТОО $\sim 10^{13}$ cm^{-3}.

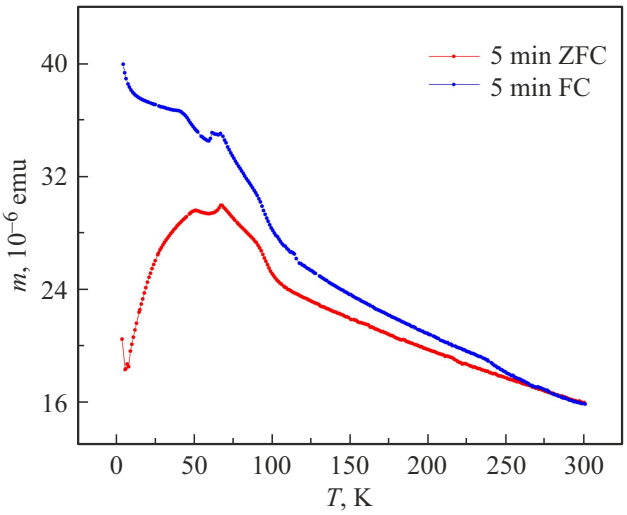


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности образца после 5 min ТОО.

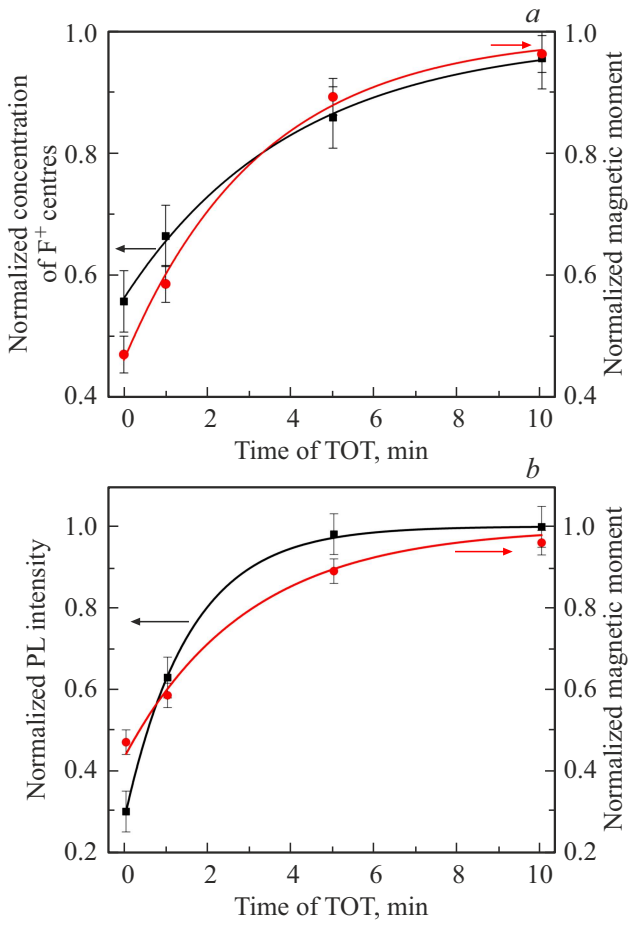


Рис. 5. *a* Зависимость нормированного значения магнитного момента и нормированного значения концентрации F^+-центров от времени ТОО, *b*) зависимость нормированного значения магнитного момента и нормированного значения интенсивности люминесценции в полосе 1270 nm от времени ТОО.

Для оценки влияния концентрации F^+-центров и, предположительно, концентрации O_2^- были построены нормированные зависимости (рис. 5, *a, b*). Для каждой пары кривых был рассчитан коэффициент корреляции Пирсона, $r = 0.86$ (для концентрации F^+-центров) и $r = 0.9$ (для интенсивности люминесценции), соответственно. Указанные значения могут свидетельствовать о влиянии концентрации F^+-центров и центров, люминесцирующих при 1270 nm, на магнитные свойства анион-дефицитного корунда.

4. Заключение

В работе исследовано влияние термооптической обработки (ТОО) на оптические и магнитные свойства анион-дефицитного корунда. Впервые зарегистрирован сигнал фотолюминесценции в области 1270 nm, связанный с возбуждением O_2^--центров, их последующей внутрицентровой конверсией и переходом молекулярного кислорода из возбужденного синглетного состояния в основное триплетное состояние. Обнаруженный оптический отклик выступает индикатором накопления молекулярного супероксида в ходе предварительной ТОО. Показано, что выбранный режим ТОО приводит к появлению пара- и суперпарамагнитного состояния в диамагнитном монокристалле α-Al_2O_3. Установлена корреляция между интенсивностью фотолюминесценции и магнитным моментом исследуемого материала. Выдвинута гипотеза об объединении парамагнитных F^+-центров молекулярным кислородом в состоянии супероксида по механизму косвенного обменного взаимодействия в магнитные кластеры. Указанные кластеры обладают суперпарамагнитными свойствами с температурой блокировка около 60–65 K.

Дальнейшие исследования этой проблематики могут быть направлены на выяснение точного механизма фотокатализа синглетного кислорода при использовании методов термооптической обработки, а также изучение влияния температуры ТОО на оптические и магнитные свойства анион-дефицитного корунда.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Чукину Андрею Владмимировичу за помощь с аттестацией образцов методом рентгенофазового анализа. Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Программа развития Уральского федерального университета „Приоритет-2030“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] K. Atobe, N. Nishimoto, M. Nakagawa. Phys. stat. sol. (a) **89**, 155 (1985).
[2] R.A. Evarestov, A. Platonenko, D. Gryaznov, Y.F. Zhukovskii, E.A. Kotomin. Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, *37*, 25245 (2017).
[3] A. Lushchik, V. Kuzovkov, E.A. Kotomin, G. Prieditis, V. Seeman, E. Shablonin, E. Vasilchenko, A.I. Popov. Sci. Rep. **11**, 20909 (2021).
[4] V. Seeman, A. Lushchik, E. Shablonin, G. Prieditis, D. Gryaznov, A. Platonenko, E.A. Kotomin, A.I. Popov. Sci. Rep. **10**, 15852 (2020).
[5] М.Н. Сарычев, И.И. Мильман, А.И. Сюрдо, Р.М. Абашев, В.С. Войнов. Письма в ЖТФ **44**, *22*, 74 (2018).
[6] М.Н. Сарычев, И.И. Мильман, А.И. Сюрдо, Р.М. Абашев, В.С. Войнов. Способ создания лазерно-активных центров окраски в α-Al_2O_3: патент на изобретение. Патент РФ № 2692128. 21.06.2019.
[7] В.М. Киселев, И.М. Кисляков, А.Н. Бурчинов. Оптика и спектроскопия, **120**, *4*, 545 (2016).
[8] A.V. Demyanenko, A.S. Bogomolov, N.V. Dozmorov, A.I. Svyatova, A.P. Pyryaeva, V.G. Goldort, S.A. Kochubei, A.V. Baklanov. J. Phys. Chem C **123**, *4*, 2175 (2019).
[9] И.В. Багров, И.М. Белоусова, В.М. Киселев, И.М. Кисляков. Оптический журнал, **86**, *2*, 3 (2019).
[10] Н.В. Шинкаренко, В.Б. Алесковский. Успехи химии **50**, *3*, 406 (1981).
[11] В.С. Войнов. Программа „PyAngleMeasure“: свид. о гос. рег. прог. для ЭВМ РФ № 2022668315. 05.10.2022.
[12] K. Atobe, T. Koizumi, M. Okada. Kyoto Daigaku Genshiro Jikkensho Gakujutsu Koenkai Hobunshu **37**, 193 (2003).
[13] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков. Наука, М. (1971). С. 59.
[14] В.А. Боков. Физика магнетиков: учебное пособие для вузов. БХВ-Петербург, Санкт-Петербург (2006). 272 с.
[15] I.A. Weinstein, V.E. Pelenyov. Radiat. Meas. **38**, *4–6*, 421 (2004).

Редактор Ю.Э. Китаев