

05; 07
© 1991 г.ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ
ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИН. Д. Зверев, Ю. Н. Саввин, Ю. Г. Литвиненко, В. П. Семиноженко,
Ж. К. Крапошина

Показано, что в процессе формирования оптических керамических материалов на основе фторида магния, фторида кальция, оксида магния могут образовываться специфические парамагнитные центры, не наблюдаемые в монокристаллах. Это обусловлено или структурными особенностями границ зерен керамики, или (и) наличием примесных анионов. При этом термоактивируемая диффузия примесных ионов марганца не приводит к образованию новых фаз, что объясняется малым содержанием данной примеси в исходных порошках ($<10^{-3}$ мас.%).

В работе [1] было обнаружено, что при температуре 300 К спектр ЭПР оптической керамики из фторида магния содержит две группы линий. Одна группа линий СТС — с фактором спектроскопического расщепления $g_{эфф} \approx 2.0$ и с суперсверхтонкой структурой, другая — бесструктурная с полушириной ~ 0.011 Тл и g -фактором ~ 5.0 в резонансном поле $H = 0.144$ Тл на частоте ~ 9.3 ГГц. С учетом данных химического анализа о наличии в керамике естественных примесей ионов марганца и железа (до 10^{-3} мас.%), а также исходя из значений параметров спектра ЭПР, группу линий СТС с суперсверхтонкой структурой следует считать обусловленной поглощением примесными ионами Mn^{2+} (основное состояние ${}^6S_{5/2}$), замещающими ионы Mg^{2+} в узлах решетки фторида магния с ромбической локальной симметрией кристаллического поля. Низкополевая линия в спектре ЭПР керамики из MgF_2 не обладает структурой, и однозначное отнесение ее к конкретному иону с $3d$ -конфигурацией электронной оболочки невозможно. Но известно, что к появлению резонансной линии в малом магнитном поле H с $g_{эфф}$, зависящим от параметров Δ и E кристаллического поля, должно приводить расщепление нижнего крамерсова дублета $3d$ -иона в сильном кристаллическом поле, когда $\Delta, E \gg g_{эфф} \beta H$ [2]. В этой связи предполагалось [1], что низкополевая линия в спектре ЭПР оптической керамики из фторида магния обусловлена резонансным поглощением примесными ионами Mn^{2+} и Fe^{3+} , находящимися на границах зерен керамики. Как известно, зерна керамики сильно разориентированы относительно друг друга [3]. Поэтому структура переходных областей между зернами должна быть существенно искаженной по сравнению со структурой анизотропного фторида магния. Как следствие, ионы марганца и железа на границах зерен керамики могут оказаться в позициях с более сильными кристаллическими полями, чем в узлах решетки MgF_2 .

Дефектность кристаллической структуры зерен керамики и их границ может претерпевать в процессе спекания существенные изменения [4]. В этой связи представляет интерес исследовать спектры ЭПР в зависимости от условий получения оптической керамики и сравнить это влияние для различных кристаллических структур. Объектами исследования в настоящей работе выбраны материалы на основе фторида магния (пространственная кристаллографическая группа $P4/mnm$), фторида кальция ($Fm3m$) и оксида магния ($Fm3m$).

Спектры ЭПР измерялись при температуре 300 К на спектрометре JES-ME-3X. Регистрировались первые производные линий поглощения при частоте ~ 9.3 Гц. Образцы керамики изготовлены путем спекания исходного порошка под одноосным давлением на воздухе.

На рис. 1 показан спектр ЭПР керамики из MgF_2 , полученной при температуре 915 К под давлением 265 МПа. При измерении этого спектра произво-

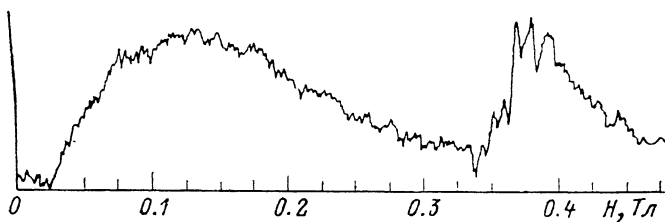


Рис. 1. Спектр ЭПР керамики из фторида магния, полученной при температуре 915 К.

дилось сканирование по постоянному магнитному полю от 0 до 0.48 Тл. Как указывалось выше, спектр содержит группу линий СТС в резонансном поле $H \approx 0.36$ Тл ($g_{эфф} \approx 2.0$) и бесструктурную линию в резонансном поле $H \approx 0.144$ Тл ($g_{эфф} \approx 5.0$) (суперсверхтонкая структура высокополевой линии была выявлена в работе [1] при сканировании по постоянному магнитному полю от 0.31 до 0.41 Тл).

В спектрах образцов керамики, полученных при различных температурах спекания, обнаруживаются различия соотношения интенсивностей высокополевой и низкополевой линий. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности $I_{нп}$ низкополевой линии от температуры формирования керамики $T_{пресс}$. Приняв во внимание, что интенсивность высокополевой линии уменьшается при увеличении температуры формирования керамики, наблюдаемое увеличение $I_{нп}$ при увеличении $T_{пресс}$ можно объяснить или увеличением объемной доли границ зерен, или(и) увеличением концентрации ионов Mn^{2+} на границах зерен в результате объемной диффузии. Измерения прозрачности образцов керамики

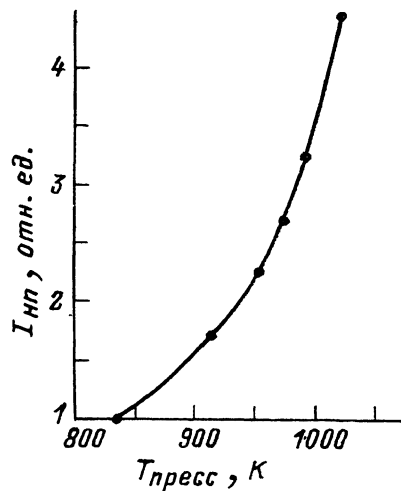


Рис. 2. Интенсивность низкополевой линии в спектрах ЭПР образцов керамики из фторида магния, изготовленных при различных температурах.

в области длин волн от 2 мкм до 5.6 мкм показывают, что при увеличении температуры спекания $T_{пресс}$ от 835 до ~ 905 К прозрачность керамики увеличивается, а при $T_{пресс} > 905$ К уменьшается (рис. 3, а). Для керамики, формируемой при температурах ~ 905 — 985 К, уменьшение прозрачности связано в основном с увеличением светорассеяния на границах зерен [5] вследствие того, что их размеры значительно увеличиваются при увеличении $T_{пресс}$ (рис. 3, б) Ясно, что при этом уменьшается объемная доля границ зерен. Сопоставление данных ЭПР, ИК спектроскопии и электронной микроскопии (рис. 1—3) позволяет заключить, что спекание порошка фторида магния сопровождается диффузией примесных ионов марганца и железа на границы зерен, т. е. из узлов кристаллической решетки фторида магния в позиции с сильными кристаллическими полями. Нет оснований отрицать такую диффузию и других примесных ионов.

В спектрах образцов керамики из фторида магния, изготовленных при температурах выше 955 К, наблюдается наряду с указанными одиночная линия шириной 0.006 Тл и g -фактором 2.000. Ее интенсивность увеличивается при увеличении температуры формирования керамики. Причину образования парамагнитных центров, ответственных за данную линию поглощения, можно объяснить термической деструкцией примесных анионов, имеющих в оптической керамике из фторида магния (CN_n^- , OH^- , HF_2^- , CO_3^{2-}) [6]. Общие закономерности влияния деструкции примесных ионов сложного состава на радиочастотное поглощение в твердых телах анализировались в работе [7].

В спектрах ЭПР порошка фторида кальция, синтезированного «карбонатным» методом [8], наблюдаются шесть линий сверхтонкой структуры с константой СТС ~ 0.01 Тл и шириной каждой компоненты ~ 0.003 Тл, $g_{\text{эфф}} = 2.001$. На фоне линий СТС проявляется суперсверхтонкая структура с константой ССТС при-

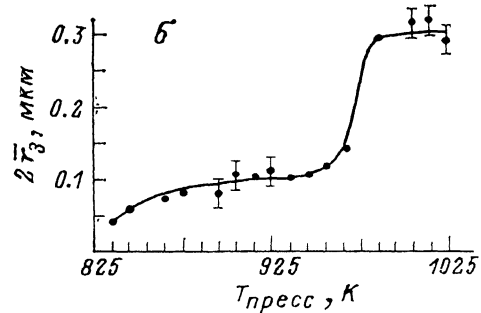
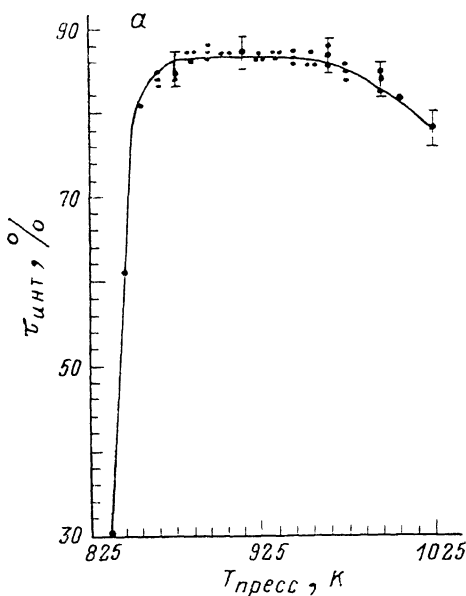


Рис. 3. Интегральный коэффициент пропускания в диапазоне длин волн 2—5.6 мкм (а) и средний размер зерен (б) образцов керамики из фторида магния в функции температуры горячего прессования порошка.

мерно $3.5 \cdot 10^{-4}$ Тл (рис. 4, а). Данный спектр следует приписать ионам Mn^{2+} , которые замещают ионы Ca^{2+} в решетке фторида кальция. Особенностью указанного спектра по сравнению со спектром монокристалла $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$ является линия шириной $3 \cdot 10^{-4}$ Тл с g -фактором 1.995 (на рис. 4 положение центра этой линии показано пунктиром). После спекания порошка под давлением при температуре 885 К интенсивность этой линии уменьшается и продолжает уменьшаться при повышении температуры спекания (рис. 4, б, в). Отсюда с учетом малой ширины данной линии имеется основание полагать, что она обусловлена электронными парамагнитными центрами (существование таких центров должно проявляться также в спектрах оптического поглощения, однако оптическая керамика из CaF_2 сильно рассеивает свет в видимом и УФ диапазонах спектра, поэтому для получения дополнительной информации об электронных парамагнитных центрах в керамике из CaF_2 требуется провести специальное исследование, выходящее за рамки настоящей работы). Важен и тот факт, что в отличие от наблюдаемого в керамике из MgF_2 спектр ЭПР керамики из CaF_2 не содержит низкополевую линию. Предполагать отсутствие диффузии примесных ионов на границы зерен керамики из CaF_2 противоречило бы общим представлениям [4] о диффузионном массопереносе при спекании порошка. Поэтому необходимо констатировать отсутствие сильных искажений кристаллической структуры границ зерен в керамике из CaF_2 по сравнению с кубической структурой самих зерен.

Подтверждением сказанному служат, по нашему мнению, данные об электронном парамагнитном резонансе в керамике MgO . Горячее прессование порошка MgO квалификации «спектрально чистый» приводит к формированию

материала, спектр ЭПР которого показан на рис. 5, *а*. Сверхтонкая структура спектра однозначно свидетельствует, что в этой керамике имеются примесные

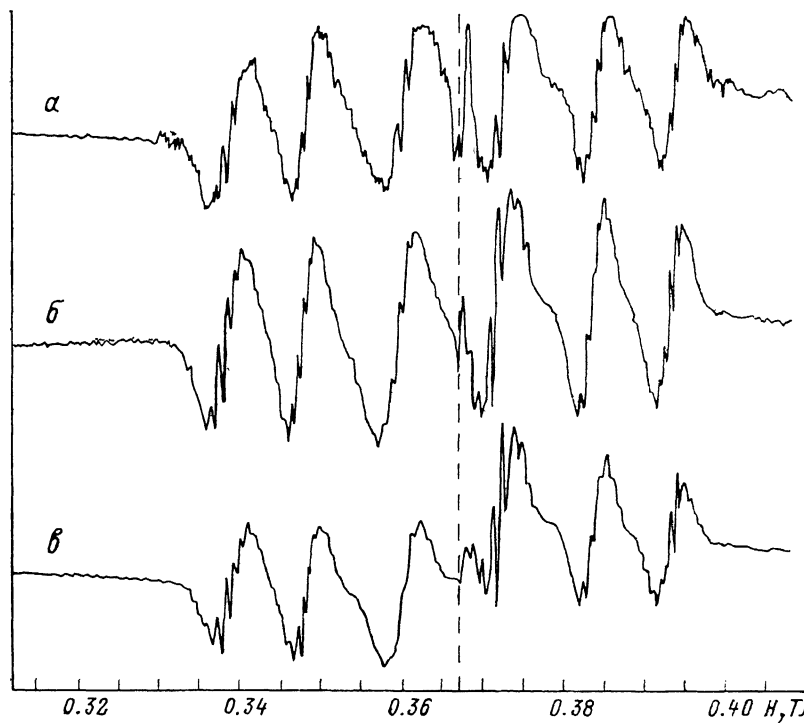


Рис. 4. Спектры ЭПР порошка фторида кальция, синтезированного «карбонатным» методом [8] (*а*), и образцов керамики, изготовленных при температуре 885 (*б*) и 975 К (*в*).

ионы Mn^{2+} , которые замещают ионы магния в узлах кристаллической решетки MgO . Более сложная картина наблюдается в керамике MgO , сформированной

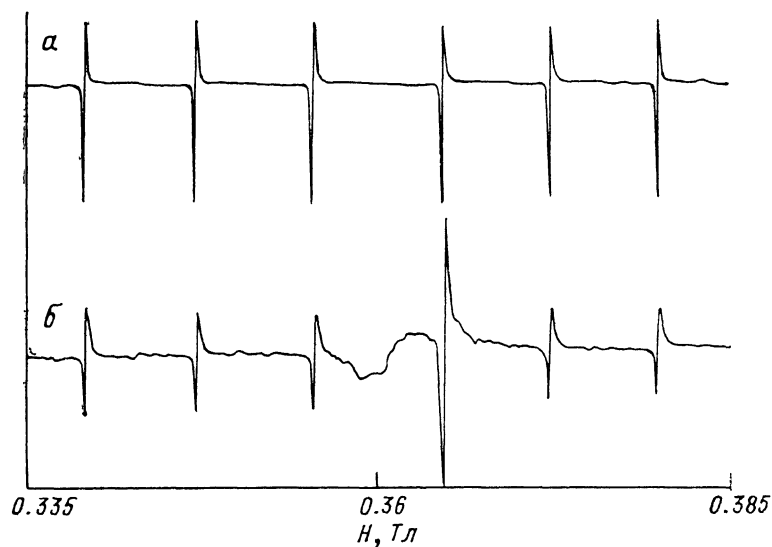


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов керамики MgO , изготовленных традиционным методом (*а*) и методом реакционного горячего прессования (*б*).

при температуре 975 К методом реакционного горячего прессования по типу описанного в работе [9]. Спектр ЭПР такой керамики содержит наряду с ли-

ниями СТС одиночную линию шириной $3 \cdot 10^{-4}$ Тл с g -фактором ~ 1.980 в резонансном поле ~ 0.365 Тл (рис. 5, б). Согласно данным химического анализа и ИК спектроскопии, в этой керамике имеются примеси органического происхождения, примесные ионы OH^- и молекулы H_2O , т. е., как в оптической керамике из фторида магния, наличие продуктов термической деструкции примесных анионов коррелирует с радиочастотным поглощением, которое характеризуется g -фактором менее двух. Кроме того, в результате формирования керамики методом реакционного горячего прессования могут возникать специфические парамагнитные центры. Об этом свидетельствует структурированная линия поглощения с g -фактором более двух в резонансном поле ~ 0.359 Тл (рис. 5, б). В то же время независимо от способа формирования керамики MgO в ее спектрах ЭПР отсутствует низкополевая линия. Очевидно, здесь, как в керамике из фторида кальция, нет сильных искажений кристаллической структуры границ зерен по сравнению с кубической структурой самих зерен.

Таким образом, в процессе формирования керамических материалов на основе фторида магния, фторида кальция и оксида магния могут образовываться специфические парамагнитные центры, не наблюдаемые в монокристаллах. Это обусловлено или структурными особенностями границ зерен керамики (в случае фторида магния), или (и) наличием примесных ионов. При этом термоактивируемая диффузия примесных ионов марганца на границы зерен керамики не приводит к образованию новых фаз, что связано, по-видимому, с малым содержанием данной примеси в исходных порошках ($< 10^{-3}$ мас. %).

Список литературы

- [1] Саввин Ю. Н., Зеерев Н. Д., Николова Э. П. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 6. С. 138—140.
- [2] Dowsing R., Gibson I. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. N 1. P. 294—303.
- [3] Вольтнец Ф. К. // Опт.-мех. пром-сть. 1973. № 10. С. 47—57.
- [4] Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 327 с.
- [5] Лифшиц И. М., Каганов М. И., Цукерник В. М. // Тр. физ. отд. физ.-мат. факультета ХГУ. 1950. Т. 2. С. 41—48.
- [6] Moss R., Swinehart C., Spicuzza W. Hot-pressable Magnesium Fluoride Powder. Patent 4044112. USA, 1977.
- [7] Верту Д., Болтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
- [8] Миткевич Е. Э., Нестеренко Ю. А., Смирнова О. М. и др. // Тез. докл. X республ. конф. по неорганической химии. Симферополь, 1981. С. 193.
- [9] Tomaszewski H., Wawrzycski A. // Szklo i ceram. 1976. Vol. 27. N 5. P. 130—135.

Научно-производственное объединение
«Монокристаллреактив»
Харьков

Поступило в Редакцию
3 августа 1990 г.
В окончательной редакции
4 февраля 1991 г.