

## Синтез и исследование нанопорошков и керамики магний-алюминиевой шпинели, активированной медью

© В.В. Осипов,<sup>1</sup> В.И. Соломонов,<sup>1,2</sup> А.В. Подкин,<sup>1</sup> В.А. Шитов,<sup>1</sup> Е.В. Тихонов,<sup>1</sup> А.С. Корсаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН,  
620016 Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: plasma@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 26 мая 2020 г.

Принято к публикации 26 мая 2020 г.

Методом лазерного испарения твердой мишени, представляющей собой механическую смесь простых оксидов ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CuO$ ), получены нанопорошки, представленные двумя кристаллическими фазами: магний-алюминиевая шпинель (98 wt.%) и куприт (2 wt.%). Из этих нанопорошков изготовлены пробные образцы прозрачной керамики  $Cu : MgAl_2O_4$ , в ИК спектрах пропускания которых обнаружены две новые сильные полосы поглощения при  $\lambda_1 \approx 1.55(1.45)$  и  $\lambda_2 \approx 3.45(3.03) \mu m$ , соответствующие переходам между штарковскими уровнями  ${}^2E(t_2^6e^3)$  и  ${}^2T_2(t_2^5e^4)$  ионов  $Cu^{2+}$  в октаэдрической и тетраэдрической позициях соответственно.

**Ключевые слова:** магний-алюминиевая шпинель, ион меди, нанопорошок, керамика, ИК спектр пропускания, полосы поглощения иона меди.

DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50289.94-20

### Введение

Область длин волн среднего инфракрасного диапазона  $2-5 \mu m$  представляет значительный интерес, так как соответствует окну прозрачности земной атмосферы и максимуму поглощения биологических тканей ( $\sim 2.9 \mu m$ ). В настоящее время этот диапазон длин волн осваивается твердотельными лазерами на переходах между штарковскими уровнями ионов-активаторов переходных металлов  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Cr^{2+}$ , расположенных в тетраэдрических позициях кристаллической матрицы.

Наилучшие результаты получены при использовании монокристаллов и поликристаллов халькогенидов цинка  $ZnSe$  и  $ZnS$ , легированных указанными активаторами. Впервые лазерный эффект на кристаллах  $Cr^{2+} : ZnSe$  и  $Cr^{2+} : ZnS$  на длинах волн  $2.1-3.1 \mu m$  был получен в 1996 г. [1]. Интенсивное исследование этих сред привело к достижению средней мощности до  $140 W$  [2] и энергии в импульсе до  $1.1 J$  [3]. Лазерный эффект на кристаллах  $Fe^{2+} : ZnSe$  в диапазоне длин волн  $3.98-4.54 \mu m$  впервые получен в [4]. На сегодняшний день средняя мощность  $Fe^{2+} : ZnSe$  лазеров составляет  $20 W$ , а энергия в импульсе —  $10.6$  и  $7.5 J$  при охлаждении жидким азотом и элементом Пельтье соответственно [5]. В работе [5] легирование матрицы  $ZnSe$  ионами железа осуществлялось за счет термодиффузии. Существенными недостатками этого метода являются малая глубина активации и неоднородное распределение активаторов по глубине с максимумом у поверхности. Последний эффект приводит к возникновению паразитной поперечной люминесценции, снижающей эффективность лазера. Для

его ослабления в [6] использовали активный элемент  $Fe^{2+} : ZnSe$  с внутренним легированным слоем в виде мениска. Это привело к увеличению эффективности лазера на 19% по сравнению с активными элементами с одним плоским легированным слоем.

Проводятся исследования по использованию других методов активации кристаллов двухвалентными ионами железа. В [7] вертикальным методом Бриджмена были выращены монокристаллы  $Fe^{2+} : ZnSe$  с однородным распределением железа, предварительно введенного в расплав в виде  $FeSe$ . На выращенных кристаллах при концентрации ионов железа  $n_{Fe} = 6.4 \cdot 10^{18} cm^{-3}$  была получена энергия лазерного излучения  $870 mJ$  при КПД по отношению к поглощенной мощности накачки HF-лазером, равном 43%, а на кристаллах с  $n_{Fe} = 5.7 \cdot 10^{19} cm^{-3}$  приблизительно в тех же условиях получено  $245 mJ$  и 22% соответственно. Меньшие значения энергетических параметров лазера при повышенной концентрации железа обусловлены небольшой глубиной накачки около  $200 \mu m$ , обусловленной повышенной концентрацией ионов железа. Остальная часть кристалла частично поглощала лазерное излучение.

Перспективным материалом для активных элементов лазеров с длиной волны излучения  $2-5 \mu m$  является магний-алюминиевая шпинель  $MgAl_2O_4$ , прозрачная в диапазоне  $2.5-6.5 \mu m$  [8]. Однако монокристаллы  $Fe^{2+} : MgAl_2O_4$  высокого оптического качества трудно вырастить из-за высокой температуры плавления шпинели  $2135^\circ C$  и низкой растворимости ионов железа в шпинели. Для активации железом шпинели в [9] использовался метод термодиффузии ионов железа в

исходный номинально чистый кристалл  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Показано, что в полученном монокристалле  $\text{Fe}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ионы железа находятся в двухвалентном состоянии и имеют широкую полосу люминесценции в области  $3\text{--}6\ \mu\text{m}$ . В [10] синтезировали оптическую керамику  $\text{Fe}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  с равномерным распределением двухвалентного железа с концентрацией  $n_{\text{Fe}} \sim 2.8 \cdot 10^{19}$ ,  $2.8 \cdot 10^{20}$  и  $1.4 \cdot 10^{21} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Керамика синтезировалась из наноразмерных порошков, полученных методом лазерного испарения мишени заданного химического состава [11]. Достоинством такого метода является возможность получения сложных оксидов путем испарения механической смеси соответствующих простых оксидов. При этом при конденсации пара в наночастицах образуется кристаллическая решетка со стехиометрией, соответствующей мольному составу испаренной смеси, а примесные ионы-активаторы образуют твердый раствор.

Перспективным ионом-активатором для получения лазерной генерации в средней ИК области является двухвалентный ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^9$ . Этой конфигурации соответствует только один терм  ${}^2D$ . В тетраэдрическом поле он расщепляется на орбитальный дублет  ${}^2E(t_2^6e^3)$  и триплет  ${}^2T_2(t_2^5e^4)$ . Однако в кристаллах  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$  ион меди в таком виде не проявляется. В частности, в кристаллах  $\text{ZnSe}$  ионы меди образуют ассоциативные  $\text{Cu}$ -центры, включающими в себя кислород [12]. Такие кристаллы, активированные медью, являются эффективными люминофорами зеленого излучения. В [13] исследовали процесс импульсной имплантации ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  в прозрачную магний-алюминиевую шпинель с целью создания наночастиц меди в поверхностном слое керамики. В этой работе показано, что максимальная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в поверхностном слое керамики эффективной глубиной  $20\ \text{nm}$  достигает  $5 \cdot 10^{21} \cdot \text{cm}^{-3}$ . При превышении этой величины ионы меди коагулируют в металлические наночастицы. Этот факт указывает на высокую растворимость ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в матрице магний-алюминиевой шпинели при таком методе допирования. Публикаций по активации магний-алюминиевой шпинели ионами двухвалентного железа и меди другими методами нами не обнаружено.

В настоящей работе представлены результаты получения и исследования нанопорошка, полученного методом испарения импульсно-периодическим  $\text{CO}_2$  ( $\lambda = 10.6\ \mu\text{m}$ ) лазером твердой мишени из механической смеси микроразмерных порошков  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $1\ \text{mol.}\%$   $\text{CuO}$ , а также изготовленных из этих нанопорошков пробных образцов керамики  $\text{Cu}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

## 1. Аппаратура и методы анализа нанопорошков и керамики

Нанопорошки магний-алюминиевой шпинели, допированные ионами меди, были приготовлены с помощью импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера „ЛАЭРТ“. Метод

заключается в испарении лазерным излучением мишени, приготовленной из смеси микропорошков соответствующих простых оксидов и последующей конденсации паров в потоке воздуха. Экспериментальная установка подробно описана в [10,11].  $\text{CO}_2$ -лазер ( $\lambda = 10.6\ \mu\text{m}$ ) генерировал импульсы излучения длительностью  $370\ \mu\text{s}$  на полувысоте с частотой повторения  $500\ \text{Hz}$ . Пиковая мощность импульсов составляла  $7.2\ \text{kW}$  при средней мощности излучения  $\approx 300\ \text{W}$ . Перед началом работы мишень устанавливалась в перетяжку лазерного пучка, сфокусированного с помощью линзы с фокусным расстоянием  $107\ \text{mm}$ . Лазерное пятно в фокусе линзы имело два максимума интенсивности лазерного излучения, которые перекрывались и вписывались в эллипс размерами  $0.6 \times 0.9\ \text{mm}$ . Соответственно плотность мощности излучения, усредненная по пятну, была равна  $1.7 \cdot \text{MW}/\text{cm}^2$ . Механизм подачи мишени обеспечивал ее движение таким образом, чтобы по мере испарения мишени положение ее поверхности оставалось в плоскости перетяжки лазерного луча, а относительное движение лазерного луча по поверхности мишени осуществлялось по спирали со скоростью  $35\ \text{cm}/\text{s}$ , обеспечивая ее равномерный износ.

Мишень была изготовлена из коммерческих микроразмерных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CuO}$  чистотой  $99.99$ ,  $99.5$  и  $99.3\ \text{wt.}\%$  соответственно. Нужная пропорция смеси достигалась путем взвешивания отдельных оксидов на электронных весах. Предварительно для удаления летучих веществ, каждый оксид отжигался на воздухе при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение  $3\ \text{h}$ . Затем смесь перемешивалась в течение  $26\ \text{h}$  и дополнительно измельчалась до микронных размеров с помощью механической мельницы. Полученный микропорошок одноосно прессовался в таблетку, которая спекалась при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение  $5\ \text{h}$  при атмосферном давлении. Для приготовления пробных образцов керамики нанопорошки компактировались в диски диаметром  $\varnothing 14.4\ \text{mm}$  и толщиной  $2\text{--}2.5\ \text{mm}$  одноосным статическим прессом при давлении  $200\ \text{MPa}$ . Плотность компактов составляла около  $50\%$  от теоретического значения плотности шпинели ( $3.72\ \text{g}/\text{cm}^3$ ). Спекание компактов проводилось в воздушной печи с хром-лантановым нагревателем при температурах  $1400$  и  $1450^\circ\text{C}$ , а также в вакуумной печи при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . В обоих случаях скорость нарастания температуры составляла  $5\ \text{K}/\text{min}$ , остывания —  $20\ \text{K}/\text{min}$ , выдержка  $1\ \text{h}$ .

Измерение катионного состава лазерной мишени и нанопорошков проводилось методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 2100. Определение фазового состава нанопорошков и керамики производилось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 DISCOVER ( $K_{\alpha 1,2}$  ( $\text{Cu}$ ),  $\lambda = 0.1542\ \text{nm}$ ). Удельная поверхность наночастиц определялись BET методом на анализаторе TriStar3000. Измерения спектров пропускания производились при комнатной температуре на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Shimadzu Corp., Япо-

ния) в диапазоне 200–1100 nm и с помощью ИК Фурье спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu Corp., Япония) в диапазоне от 1.28 до 28.5  $\mu\text{m}$  с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ . При измерениях на ИК спектрометре использовался делитель из KBr, детектор DLaTGS (дейтерированный триглицинсульфат, легированный L-аланином), источник ИК излучения — глобар, количество сканирований фона и образцов — 20. Образцы керамики перед оптически измерениями подвергались предварительной ручной шлифовке алмазной пастой.

## 2. Результаты и обсуждение

Производительность получения нанопорошка оказалась равной 12.6 g/h. Нанопорошок представлял собой слабоагломерированные частицы почти сферической формы. Его удельная поверхность составляла 55.5  $\text{m}^2/\text{g}$ , что соответствует среднему размеру наночастиц  $d_{\text{ВЕТ}} \approx 30 \text{ nm}$ , при этом средний арифметический размер наночастиц был около 18 nm.

Катионный состав лазерной мишени до испарения и полученного из нее нанопорошка, приведен в таблице. Содержание летучих компонент составляло 0.8 и 10.6 wt.% в мишени и нанопорошке соответственно.

Отличие катионных составов нанопорошка и исходной мишени является типичной ситуацией при получении наночастиц сложных оксидов методом лазерного испарения смеси простых оксидов [11,14]. Ее причина заключается в различии температур плавления и кипения оксидов. Различию катионного состава нанопорошков и мишени способствует также выдавливание жидкости из лазерного кратера и ее разбрызгивание из расплава, уже обедненного более легкоплавкими компонентами [11,14]. Это усложняет картину лазерного испарения смеси этих трех оксидов. Вышеназванные причины приводят к тому, что содержание паров оксидов в потоке лазерного факела отличается от их содержания в мишени. В данном случае имеет место наименьший поток паров оксида алюминия, что приводит к увеличению доли катионов магния и меди в нанопорошке (см. таблицу). Аналогичное увеличение доли катионов магния и железа нами наблюдалось ранее при лазерном синтезе нанопорошка магний-алюминиевой шпинели, допированной ионами железа [11]. Тем не менее при одинаковых условиях испарения, но различающегося количественного состава компонентов мишени, имеет место устойчивая корреляционная связь между количественным содержанием ка-

Катионный состав исходной мишени и нанопорошков в at.%

Элемент	Мишень	Нанопорошок
Cu	0.54	0.62
Al	67.11	64.39
Mg	32.35	34.39

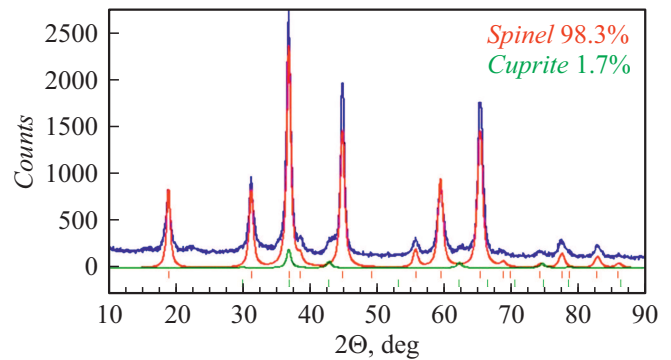
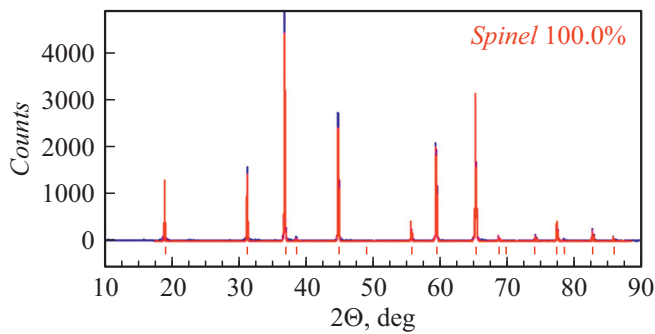


Рис. 1. Дифрактограмма нанопорошков. Ниже нуля приведены стандартные шкалы рефлексов магний-алюминиевой шпинели (верхняя красная) и куприта (нижняя зеленая) (в on-line версии).

тионов в мишени и в нанопорошке. Этот факт позволит получать нанопорошки заданного химического состава.

РФА показал (рис. 1), что нанопорошок состоит на 98 wt.% из шпинели с периодом кристаллической решетки  $a = 0.8069 \pm 0.0002 \text{ nm}$  с областью когерентного рассеяния (ОКР)  $13 \pm 2 \text{ nm}$ . Однако в нем присутствует вторая фаза куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) с периодом кубической решетки  $a = 0.4215 \pm 0.0008 \text{ nm}$  и ОКР —  $11 \pm 2 \text{ nm}$ . Ее содержание, около 2 wt.%, приблизительно соответствует содержанию, введенной в лазерную мишень меди (см. таблицу). Т.е. в нанопорошке большая часть введенной в мишень меди выделилась в отдельную фазу — куприт. Причем, судя по величине ОКР, эта фаза формируется в отдельные наночастицы, а не входит в состав единых частиц. Выделение куприта в отдельную фазу связано с физико-химическими процессами формирования наночастиц в лазерном факеле. Их интенсивное образование начинается в областях факела, в которых температура пара снизилась до температуры плавления высокотемпературных оксидов:  $\text{MgO}$  ( $T_m = 2825^\circ\text{C}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_m = 2046^\circ\text{C}$ ) [15]. Эта температура превышает температуру диссоциации оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $T_d = 1800^\circ\text{C}$ ) [15]. Поэтому в этих областях факела пары меди присутствуют в основном в виде нейтральных атомов и частично ионов и конденсируются в последнюю очередь. При значительном содержании кислорода в потоке несущего газа они окисляются до состояния  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что затрудняет их внедрение в уже, практически, сформировавшуюся кристаллическую решетку шпинели (полное время образования и остывания наночастиц составляет нескольких миллисекунд [16]) и приводит к формированию отдельной фазы куприта. Подобное наблюдалось нами ранее при получении с помощью волоконного иттербиевого лазера нанопорошка магний-алюминиевой шпинели, допированной ионами  $\text{Fe}^{2+}$  [11]. В последнем случае оксид железа в нанопорошке присутствовал в виде фазы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), как продукт термодиссоциации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 2.** Дифрактограмма керамики состава  $\text{Cu} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$ , спеченной в воздушной печи при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Ниже нуля приведена стандартная шкала рефлексов магний-алюминиевой шпинели.

Заметное отличие периодов решеток обеих фаз нанопорошка от стандартных значений ( $a_{st} = 0.80831 \text{ nm}$  для  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , PDF № 21-1152, и  $a_{st} = 0.42696 \text{ nm}$  для  $\text{Cu}_2\text{O}$ , PDF № 05-0667) свидетельствует о том, что в кристаллических решетках обеих фаз присутствуют искажения и неоднородности анионного и катионного составов. В частности, согласно катионному составу нанопорошка (см. таблицу), присутствующая в нем фаза шпинели содержанием 98 wt.% имеет брутто формулу  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1.088}\text{Al}_2\text{O}_{4.088-x}$ , где  $x$  — число атомов меди в формульной единице.

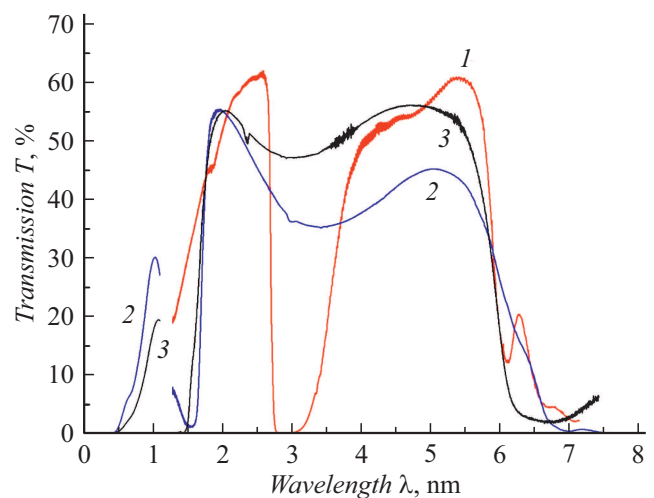
Образцы керамики, спеченные из этого нанопорошка на воздухе при температуре  $1400^\circ\text{C}$ , оказались непрозрачными, а при температуре  $1450^\circ\text{C}$  — полупрозрачными в видимой области спектра. В то же время оба этих типа керамики оказались однофазными. Для иллюстрации на рис. 2 представлена дифрактограмма керамики, спеченной в воздухе при температуре  $1450^\circ\text{C}$  в течение 1 h. В обоих образцах керамики кристаллическая фаза представляет собой  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -шпинель, но с разными постоянными кристаллической решетки  $a = 0.8082 \pm 0.0002$  и  $0.8075 \pm 0.0004 \text{ nm}$  и областями когерентного рассеяния 58 и 550 nm для образцов керамики, спеченных при температурах 1400 и  $1450^\circ\text{C}$  соответственно. На порядок меньшая ОКР керамики, спеченной при  $1400^\circ\text{C}$ , указывает на то, что в ней кристаллиты имеют меньшие размеры, а непрозрачность ее в видимой области указывает на повышенную дефектность межкристаллитных границ. Повышенная по сравнению с нанопорошком постоянная решетки указывает на то, что в керамике ионы меди из фазы куприта нанопорошка в керамике диффундировали в шпинель.

В образцах керамики, спеченных в вакууме при температуре  $1450^\circ\text{C}$ , кроме шпинели, содержанием более 99 wt.% с постоянной решетки  $a = 0.8070 \pm 0.003 \text{ nm}$  и ОКР 430 nm, обнаружены следы (менее 0.5 wt%) металлической меди в кубической фазе с постоянной решетки  $a = 0.3622 \pm 0.0008 \text{ nm}$ . Постоянные решетки шпинели этих образцов и нанопорошков в пределах точности измерения совпадают. Эти два факта указывают на то,

что при вакуумном спекании нанопорошков в керамике почти весь куприт восстанавливается до металлической меди за счет термической диссоциации. При этом часть атомов меди из разложившегося куприта входит в состав керамики в виде наночастиц металлической меди, и лишь небольшая часть ионов меди дополнительно входят в решетку шпинели. На это указывает сравнение спектров пропускания керамик в ИК области.

На рис. 3 приведены спектры пропускания нанопорошка (кривая 1) и керамических образцов, спеченных на воздухе (кривая 2) и в вакууме (кривая 3) при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Разрыв спектров в области 1.1–1.28  $\mu\text{m}$  обусловлен несовпадением длинноволновой и коротковолновой границ регистрации спектров двумя разными спектрофотометрами. В спектре нанопорошка отчетливо проявляются полосы поглощения воды на длинах волн валентных ( $3 \mu\text{m}$ ) и деформационных ( $6.1 \mu\text{m}$ ) колебаний, а также прослеживаются более слабые пики поглощения воды на длинах волн 1.4 и 1.9  $\mu\text{m}$ . Их наличие связано с тем, что нанопорошок является хорошим геттером воды, а она всегда присутствует в нем как летучая компонента.

В спектрах пропускания керамики, спеченной на воздухе (кривая 2), наблюдаются две сильные полосы поглощения с центрами при  $\lambda_1 \approx 1.55$  и  $\lambda_2 \approx 3.45 \mu\text{m}$ . Подобные, но смещенные в коротковолновую сторону полосы поглощения ( $\lambda_1 \approx 1.45$ ,  $\lambda_2 \approx 3.05 \mu\text{m}$ ) наблюдаются в керамике, спеченной в вакууме (кривая 3). В спектрах пропускания нанопорошка (кривая 1) с ними коррелируют снижения пропускания в областях 1.2–2.0 и 4.0–5.5  $\mu\text{m}$ . В [17] при исследовании  $\text{ZnO}-\text{TeO}_2$ -стекло, активированных ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , также наблюдали две широкие полосы поглощения, но при  $\lambda = 820 \text{ nm}$  и 3.3  $\mu\text{m}$ . Из них первую (820 nm) авторы [17] однозначно связали с поглощением иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллическом поле силой  $\Delta_{cr} = 12\,200 \text{ cm}^{-1}$ . В ней поглощение сильно



**Рис. 3.** Спектры пропускания нанопорошка (1) и керамики, спеченной в воздухе (2) и в вакууме (3) при температуре  $1450^\circ\text{C}$ .

нарастало с ростом концентрации ионов меди. Поглощение во второй полосе ( $3.3 \mu\text{m}$ ) почти не зависело от содержания меди. Ее природу авторы [17] связывают с поглощением свободных O–H– и C–H–групп, присутствующих в стеклах из-за несовершенства технологии их приготовления.

В нашем случае вторая полоса поглощения при  $\lambda_2 \approx 3.45 (3.05) \mu\text{m}$  по форме и спектральному положению почти совпадает с полосой при  $\lambda \approx 3.3 \mu\text{m}$  в [17]. Частоты локальных колебаний радикальных групп O–H и C–H попадают в диапазон этой полосы, но они сосредоточены в более узких областях спектра. В спектре пропускания керамики (кривые 2, 3) они проявляются в виде слабых (на уровне шума) пиков при  $2.97\text{--}3.1 \mu\text{m}$  (O–H) и  $3.4\text{--}3.5 \mu\text{m}$  (C–H). Более наглядно эти радикальные группы проявляются в спектре пропускания нанопорошка (кривая 1), образуя общую сильную полосу поглощения, шириной значительно меньше полосы поглощения при  $\lambda_2 \approx 3.45 (3.15) \mu\text{m}$  керамики.

Обращает на себя внимание хорошее совпадение отношений длин волн центров полос поглощения в обоих типах керамики  $\lambda_1/\lambda_2 = 4/9$  с отношением сил кристаллических полей в тетраэдрической и октаэдрической позициях ( $\Delta_{\text{tetr}}/\Delta_{\text{окт}} = 4/9$ ). Отсюда следует, что полоса при  $\lambda_1$  соответствует поглощению иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической, а при  $\lambda_2$  — в тетраэдрической позициях. Причем, силы этих полей в керамиках, спеченных в разных условиях, заметно отличаются. По данным рис. 3 они равны  $\Delta_{\text{окт}} \approx 6450$  и  $\Delta_{\text{tetr}} \approx 2900 \text{ cm}^{-1}$  для керамики, спеченной в воздухе, и  $\Delta_{\text{окт}} \approx 6896$  и  $\Delta_{\text{tetr}} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$  для керамики, спеченной в вакууме. Это различие обусловлено различием дефектного состава керамик в окружении примесных ионов меди. В частности, в керамике, спеченной в вакууме, реализуется повышенное содержание анионных вакансий за счет частичного испарения кислорода.

Двухвалентный ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  с электронной конфигурацией  $3d^9$  образует единственный терм  ${}^2D$ . В тетраэдрическом кристаллическом поле этот терм расщепляется на орбитальный дублет  ${}^2E(t_2^6e^3)$  (нижний) и триплет  ${}^2T_2(t_2^5e^4)$  (верхний), а в октаэдрическом расположении уровней противоположно. Наблюдаемые на этих переходах полосы поглощения имеют большие ширины, которые на полувысоте имеют значения  $\Delta\nu_1 \approx 2500$  и  $\Delta\nu_2 \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$ . Это уширение, в первую очередь, обусловлено расщеплением штарковских уровней на два подуровня за счет спин-орбитального взаимодействия. То есть каждая наблюдаемая полоса поглощения при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представляет собой суперпозицию двух полос, обусловленных спин-орбитальным расщеплением штарковских уровней. При комнатной температуре за счет электрон-фононного взаимодействия эти компоненты сливаются, образуя общую уширенную полосу. Для уточнения структуры энергетических уровней необходимо повысить оптическое качество керамики, провести измерения ее пропускания при криогенной температуре и зафиксировать люминесценцию на этих

переходах. Эти данные позволят сделать однозначный вывод о перспективности системы  $\text{Cu}^{2+} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$  для получения лазерной генерации на переходах иона  $\text{Cu}^{2+}$  в средней ИК области спектра.

## Заключение

Таким образом, метод лазерного испарения твердой мишени, представляющей собой механическую смесь простых оксидов, позволяет получать нанопорошки, из которых можно изготавливать оптическую керамику на основе магний-алюминиевой шпинели, активированной двухвалентными ионами меди.

В ИК спектрах пропускания пробных образцов керамики  $\text{Cu}^{2+} : \text{MgAl}_2\text{O}_4$  впервые обнаружены две сильные полосы поглощения при  $\lambda_1 \approx 1.55$  и  $\lambda_2 \approx 3.45 \mu\text{m}$  — в керамике, спеченной на воздухе, и при  $\lambda_1 \approx 1.45$  и  $\lambda_2 \approx 3.05 \mu\text{m}$  — в керамике, спеченной в вакууме, соответствующие переходам между штарковскими уровнями  ${}^2E(t_2^6e^3)$  ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрической и тетраэдрической позициях.

Для получения керамики высокого оптического качества на основе магний-алюминиевой шпинели, активированной ионами меди, следует уменьшить содержание активаторов, так как их избыточное содержание приводит к созданию дефектов, в том числе и в виде наночастиц металлической меди, снижающих прозрачность керамики.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 20-08-00054 в части активации медью шпинели и исследования ее свойств и в рамках госбюджета ИЭФ УрО РАН в части синтеза керамической шпинели.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] L.D. DeLoach, R.H. Page, C.D. Wilke, S.A. Payne, W.F. Krupke. IEEE J. Quant. Electr., **32** (6), 885 (1996).
- [2] I. Moskalev, S. Mirov, M. Mirov, S. Vasilyev, V. Smolski, A. Zakrevskiy, V. Gapontsev. Opt. Express, **24**, 21090 (2016).
- [3] V.V. Fedorov, M.S. Mirov, S.B. Mirov, V.P. Gapontsev, A.V. Erofeev, M.Z. Smirnov, G.B. Altshuler. In Frontiers in Optics 2012/Laser Science XXVIII, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America). 2012. FW6B.9. DOI: 10.1364/ASSL.2015.AW4A.1
- [4] J.J. Adams, C. Bibeau, R.H. Page, D.M. Krol, L.H. Furu, S.A. Payne. Opt. Lett., **24**, 1720 (1999).
- [5] M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, Yu.P. Podmar'kov, Yu.K. Skasyrsky. Opt. Lett., **43**, 623 (2018).

- [6] S.S. Balabanov, K.N. Firsov, E.M. Gavrishchuk, V.B. Ikonnikov, A.A. Sirotkin. *Laser Phys. Lett.*, **16**, P. 055004 (2019). <https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab09e87>
- [7] V.A. Antonov, A.A. Davydov, K.N. Firsov, E.M. Gavrishchuk, I.G. Kononov, S.V. Kurashkin, S.V. Podlesnykh, N.A. Raspopov, N.V. Zhavoronkov. *Appl. Phys. B*, **125**, 173 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00340-019-7288-7>
- [8] K.A. Wickersheim, R.A. Lefever. *J. Opt. Soc. Am.*, 1960. **50** (8), 831 (1960).
- [9] R.K. Sackuvich, J.M. Peppers, N.-S. Myoung, V.V. Badikov, V.V. Fedorov, S.B. Mirov. *Solid State Lasers XXI: Technology and Devices. Proc. of SPIE.*, **8235**, 823520 (1-6) (2012). DOI: 10.1117/12.909156
- [10] V.V. Osipov, V.A. Shitov, K.E. Luk'yashin, V.V. Platonov, V.I. Solomonov, A.S. Korsakov, A.I. Medvedev. *Quant. Electron.*, **49** (1), 89 (2019). <https://doi.org/10.1070/QEL16797>
- [11] V.V. Osipov, V.I. Solomonov, V.V. Platonov, E.V. Tikhonov, A.I. Medvedev. *Appl. Phys. A*, **125**, 48 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2341-7>
- [12] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов, Е.М. Гавришчук. *ФТП*, **35** (1), 25 (2001).
- [13] A.F. Zatsepin, A.N. Kiryakov, D.A. Zatsepin, N.V. Gavrilov, B.L. Oksengendier. *Vacuum*, **175**, 109243 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109243
- [14] В.В. Осипов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов. *Письма в ЖТФ*, **37** (1), 103 (2011).
- [15] G.V. Samsonov, A.L. Borisova, T.G. Zhidkova. *Physicochemical Properties of Oxides: Handbook* (Metallurgiya, Moscow, 1978).
- [16] В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.В. Лисенков. *Квант. электрон.* **39** (6), 541 (2009).
- [17] O.A. Zamyatin, V.G. Plotnichenko, M.F. Churbanov, E.V. Zamyatina, V.V. Karzanov. *J. Non-Cryst. Solids*. **480**, 81 (2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.08.025>