**Синтез и исследование Cu2+:MgAl2O4 керамики**

В.В. Осипов, В.И. Соломонов, В.В. Платонов, В.А. Шитов

***Институт электрофизики Уральского отделения Российской*** академии наук, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Область длин волн среднего инфракрасного диапазона 2 – 5 μm представляет значительный интерес, так как соответствует окну прозрачности земной атмосферы и максимуму поглощения биологических тканей (∼2.9 μm). В настоящее время этот диапазон осваивается твердотельными лазерами на переходах между штарковскими уровнями ионов-активаторов переходных металлов Fe2+, Co2+ и Cr2+, расположенных в тетраэдрических позициях кристаллической матрицы халькогенидов. Для этой же цели в настоящей работе предлагается новый материал – высокопрозрачная керамика на основе магний-алюминиевой шпинели, активированная двухвалентными ионами меди, на оптическом переходе которого возможна лазерная генерация в средней ИК области.

**Нанопорошок**

Нанопорошки магний-алюминиевой шпинели, допированные ионами меди, были приготовлены методом лазерного испарения твердой мишени на установке, показанной на рис.1. Мишень изготовлялась из коммерческих микроразмерных порошков Al2O3, MgO и CuO чистотой 99.99, 99.5 и 99.3 wt.% соответственно. Нужная пропорция смеси достигалась путем взвешивания отдельных оксидов на электронных весах.



Полученный нанопорошок представлял собой слабоагломерированные частицы почти сферической формы с удельной поверхностью 55.5 m2/g и среднеарифметическим размером наночастиц 18 nm.

Рентгенофазовый анализ на дифрактометре D8 DISCOVER (рис.2) показал, что нанопорошока на 98 wt.% представлен шпинелью с периодом кристаллической решетки *a*=0.8069±0.0002 nm и областью когерентного рассеяния (ОКР) 13±2 nm и купритом 2 wt.% с периодом кубической решетки *a*=0.4215±0.0008 nm и ОКР – 11±2 nm.



Рис. 2. Дифрактограмма нанопорошков. Ниже нуля приведены стандартные шкалы рефлексов магний-алюминиевой шпинели (верхняя красная) и куприта (нижняя зеленая)

**Керамика**

Нанопорошок компактировался в диски диаметром Ø 14.4 mm и толщиной 2 ÷ 2.5 mm одноосным статическим прессом при давлении  200 MPa. Плотность компактов составляла около 50 % от теоретического значения плотности шпинели (3.72 g/cm3). Спекание компактов проводилось в воздушной печи с хром-лантановым нагревателем при температурах 1400 и 1450°C, а также в вакуумной печи при температуре 1450°C.

Образцы керамики, спеченные на воздухе при температуре 1400°C, оказались непрозрачными в видимой области спектра, а образцы, спеченные при 1450°C, воздухе и в вакууме – полупрозрачными. Спеченные в воздухе образцы керамики оказались однофазными (рис.3) и представляли собой MgAl2O4-шпинель, но с разными постоянными кристаллической решетки *a*=0.8082±0.0002 и 0.8075±0.0004 nm и ОКР 58 и 550 nm для образцов керамики, спеченных при температурах 1400 и 1450°C соответственно.



Рис. 3. Дифрактограмма керамики состава Cu:MgAl2O4, спеченной в воздушной печи при температуре 1450°С. Ниже нуля приведена стандартная шкала рефлексов магний-алюминиевой шпинели

 В образцах керамики, спеченных в вакууме при температуре 1450°C, кроме шпинели, содержанием более 99 wt.% с постоянной решетки *a*=0.8070±0,003 nm и ОКР 430 nm, обнаружены следы (менее 0.5 wt%) металлической меди в кубической фазе с постоянной решетки *a*=0,3622±0.0008 nm.

На рис.4 приведены спектры пропускания, зарегистрированных при комнатной температуре на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Shimadzu Corp., Япония) в диапазоне 200-1100 nm и с помощью ИК Фурье спектрометра IRPrestige-21 (Shimadzu Corp., Япония) в диапазоне от 1.28 до 28.5 μm. В спектре нанопорошка отчетливо проявляются полосы поглощения воды на длинах волн валентных (3 μm) и деформационных (6.1 μm) колебаний, а также прослеживаются более слабые пики поглощения воды на длинах волн 1,4 и 1,9 μm. Их наличие связано с тем, что нанопорошок является хорошим геттером воды, а она всегда присутствует в нем как летучая компонента.



Рис.4. Спектры пропускания нанопорошка (1) и керамики, спеченной в воздухе (2) и в вакууме (3) при температуре 1450°С.

В спектрах пропускания керамики, спеченной на воздухе (кривая 2), наблюдаются две сильные полосы поглощения с центрами при λ1≈1.55 и λ2≈3.45 μm. Подобные, но смещенные в коротковолновую сторону полосы поглощения (λ1≈1.45, λ2≈3.05 μm) наблюдаются в керамике, спеченной в вакууме (кривая 3). В нанопорошке (кривая 1) с ними коррелируют снижение пропускания в областях 1.2-2.0 и 4.0-5.5 μm.

Двухвалентный ион меди Cu2+ с электронной конфигурацией 3d9 образует единственный терм 2D. В тетраэдрическом кристаллическом поле этот терм расщепляется на орбитальный дублет 2E(t62e3) (нижний) и триплет 2T2(t52e4) (верхний), а в октаэдрическом расположение уровней противоположно. В спектре пропускания керамики наблюдаются две широкие полосы поглощения (Δν1≈2500 и Δν2≈1500 cm-1 – на полувысоте). Отношение длин волн центров полос поглощения λ1/λ2 =4/9 с совпадает с отношением сил кристаллических полей в тетраэдрической и октаэдрической позициях (Δtetr/Δokt =4/9). Это однозначно указывает на то, что полоса при λ1 соответствует поглощению иона меди Cu2+ в октаэдрической, а при λ2 – в тетраэдрической позициях. Уширение каждой из этих полос обусловлено расщеплением штарковских уровней на два подуровня за счет спин-орбитального взаимодействия. То есть каждая наблюдаемая полоса при λ1 и λ2 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.

Таким образом, метод лазерного испарения твердой мишени позволяет получать нанопорошки, из которых можно изготовлять оптическую керамику на основе магний-алюминиевой шпинели, активированную двухвалентными ионами меди, и перспективную для получения лазерной генерации на переходах иона Cu2+ в средней ИК области спектра..