

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ПРОПУСКАНИЯ
КЕРАМИЧЕСКОЙ ШПИНЕЛИ $MgAl_2O_4$**

Е. В. Гольева^{1,2}, А. А. Дунаев¹, А. И. Маркова³,
П. М. Пахомов³, С. Д. Хижняк³, А. Е. Чмель^{4*}

УДК 543.42;535.3:546.05

¹ Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

³ Тверской государственный университет, Тверь, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской АН,
194121, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

(Поступила 13 января 2020)

ИК спектры керамики из алюмомагниевого шпинели (АМШ, $MgAl_2O_4$) зарегистрированы в широких областях $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (отражение) и $1000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ (пропускание). В дополнение к спектру отражения АМШ зарегистрирован спектр кристалла $\alpha\text{-}Al_2O_3$ в области структурных полос. Сравнительный анализ позволяет уточнить происхождение ряда полос в спектре, который представляет собой комбинацию колебаний, локализованных в октаэдрах AlO_6 и тетраэдрических ячейках MgO_4 и AlO_4 . Проведено сравнение спектров керамик, полученных двумя различными методами синтеза — методом гидролиза двойного изопропилата магния-алюминия и модифицированным методом Печини.

Ключевые слова: керамика $MgAl_2O_4$, гидролиз двойного изопропилата Mg-Al, модифицированный метод Печини, ИК спектры отражения/пропускания.

The infrared spectra of magnesium aluminate spinel (MAS, $MgAl_2O_4$) ceramic are recorded in a wide range from 50 to 1000 cm^{-1} (reflectivity) and $1000\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ (transmittance). In addition to the MAS reflectivity spectrum, the IR reflection spectrum of $\alpha\text{-}Al_2O_3$ is recorded in the range of structural bands. A comparative analysis permits to clarify the origin of the series of structural bands in the spectrum, which is composed of vibrations localized in either octahedra AlO_6 or tetrahedral MgO_4 and AlO_4 cells. A comparison of the spectra is carried out for two MAS ceramics synthesized both by the hydrolysis of double Mg-Al isopropylate method and the modified Pechini method.

Keywords: $MgAl_2O_4$ ceramics, hydrolysis of double Mg-Al isopropylate, modified Pechini method, IR reflection and transmission spectra.

Введение. Керамика из алюмомагниевого шпинели (АМШ) — синтетический материал с высокой химической стойкостью и исключительными механическими свойствами [1]: твердостью, прочностью, износостойкостью на истирание. Ее кристаллическая структура может быть представлена как смешанный оксид магния и алюминия, в котором структурные единицы — тетраэдры и октаэдры — располагаются таким образом, что каждая вершина является общей для одного тетраэдра и трех октаэдров, формируя кубическое строение кристалла. Соответственно, $MgAl_2O_4$ не проявляет двулучепреломления, что в сочетании с прозрачностью в широкой спектральной области $0.5\text{--}5.5\text{ мкм}$ позволяет применять АМШ для создания защитных экранов оптических приборов на летательных аппаратах [2—4], где они подвергаются ударам твердых пылевых частиц и атмосферных осадков. Кроме того, прозрачная шпинель $MgAl_2O_4$ может служить детектором/сцинтиллятором ионизирующего излучения [5]. Особо следует подчеркнуть экологическую безопасность шпинели [6].

INFRARED REFLECTION AND TRANSMISSION SPECTRA OF $MgAl_2O_4$ CERAMIC SPINEL

E. V. Golieva^{1,2}, A. A. Dunaev¹, A. I. Markova³, P. M. Pakhomov³, S. D. Khizhnyk³, A. E. Chmel^{4*}
(¹ S. I. Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, Russia; ² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia; ³ Tver' State University, Tver', Russia; ⁴ Ioffe Institute, St. Petersburg, 194121, Russia; e-mail: chmel@mail.ioffe.ru)

АМШ обычно используется в виде керамического материала, который может быть синтезирован по различным технологиям, вариативность которых позволяет получать продукт с различными физико-механическими свойствами — от пористого [7, 8] до сплошного с плотностью, приближающейся к таковой монокристалла [9].

При синтезе АМШ для контроля процесса формирования часто применяется ИК спектроскопия отражения (для объемных изделий) и пропускания (для тонких пленок). Контроль основан на существовании двух характерных полос в спектре отражения, номинальная относительная интенсивность которых служит критерием достижения стехиометрического состава кристаллитов $MgAl_2O_4$. В то же время в ИК спектре АМШ относительно мало полос ввиду близости строения основных структурных единиц (тетраэдров и октаэдров). Отнесение полос в известной степени противоречиво, поскольку в тетраэдрических ячейках MgO_4 и AlO_4 происходит сильное смешение колебаний [10], затрудняющее однозначную интерпретацию спектра. Кроме того, из-за инструментальных ограничений литературные ИК спектры АМШ ограничиваются в низкочастотной области порогом не ниже 300 см^{-1} , что не дает полной картины колебательной активности кристалла. В настоящей работе спектры отражения представлены в области $50\text{—}1000\text{ см}^{-1}$, выше которой следует область прозрачности. В средне- и высокочастотной области $1000\text{—}5000\text{ см}^{-1}$ приведены спектры пропускания, в которых расположены полосы колебаний ОН-групп в различных модификациях.

Для уточнения интерпретации спектров $MgAl_2O_4$ зарегистрирован спектр лейкосапфира ($\alpha\text{-}Al_2O_3$), представляющего собой композицию из тетраэдров AlO_4 , который может служить для дифференциации полос, принадлежащих группам с участием Mg-O и Al-O. На основе сравнительного подхода к спектрам $MgAl_2O_4$ и $\alpha\text{-}Al_2O_3$ предложен обзор литературных данных по интерпретации ИК спектра кристаллического $MgAl_2O_4$, который в определенной степени дает представление об имеющемся спектроскопическом описании строения АМШ.

Эксперимент. Для получения исходных порошков АМШ использованы две технологии.

1. Метод гидролиза двойного изопропилата магния-алюминия (ГДИП-Mg/Al) [11], в котором металлы магния и алюминия растворяли в спирте в присутствии активаторов (хлоридов олова и аммония). Образовавшийся двойной изопропилат подвергался вакуумной перегонке для дополнительной очистки. В результате гидролиза получена смесь гидроксидов алюминия и магния, которую прокакаливали до образования сложного оксида. Средний размер частиц 50 нм, порошки слабо агломерированы.

2. Метод Печини — разновидность золь-гель синтеза, в котором полимерный материал, полученный из солей металлов, многоосновной кислоты и многоатомного спирта, подвергается прокаливанию при температурах $500\text{—}1000\text{ °C}$ [12]. Полимер образуется в результате реакции этерификации между цитратным комплексом металлов и этиленгликолем. Для предотвращения процессов сильной агломерации и спекания частиц разработана модификация данного метода [13] с использованием дополнительной термообработки в расплаве инертной соли (хлорида калия). Керамические образцы диаметром 36 мм готовились методом одноосного горячего вакуумного прессования в графитовой пресс-форме при температуре 1550 °C и давлении 35 МПа в течение 1 ч. Монокристаллы $\alpha\text{-}Al_2O_3$ выращены методом ГОИ [14, 15] и подвергнуты оптической полировке. Спектры отражения зарегистрированы на Фурье-спектрометре Bruker Vertex-70 в неполяризованном свете.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлен ИК-Фурье-спектр отражения керамики $MgAl_2O_4$ в области $50\text{—}1000\text{ см}^{-1}$, в котором проявляются полосы 812, 740, 690, 543, 495, 380, 307 и 225 см^{-1} ; положение двух из них одинаковое с полосами в спектре отражения $\alpha\text{-}Al_2O_3$. Все полосы (кроме пика 225 см^{-1} , лежащего в инструментально труднодоступной области спектра) ранее упоминались в литературе, хотя и с небольшими вариациями положений максимумов ввиду особенностей конкретного метода синтеза керамик.

Поскольку в спектрах отражения частоты максимумов интенсивных полос существенно смещены из-за дисперсии показателя преломления, для определения истинных частот колебаний структурных групп методом дисперсионного анализа [15] рассчитан спектр экстинкции (ϵ''). Расчетный и экспериментальный спектры отражения представлены на рис. 1, спектр экстинкции $\epsilon''(\nu)$ — на рис. 2. Для $MgAl_2O_4$ в спектре отражения $R(\nu)$ наблюдаются полосы при 225, 307, 400, ~480, 543, 690, 740 и 812 см^{-1} , в спектре $\epsilon''(\nu)$ — при 225, 305, 400, 495, 519, 691, 710 и 808 см^{-1} .

Полосу 543 см^{-1} однозначно относят к валентным колебаниям групп Al-O в октаэдрах AlO_6 [17—20]. Для перекрывающегося дублета $690/740\text{ см}^{-1}$ имеются отнесения либо также к октаэдрам AlO_6 [5, 21], либо к тетраэдрически координированному магнию (MgO_4) [18—21]. Однако, как отмечено выше, валентные колебания металл-кислород в смежных тетраэдрах AlO_4 и MgO_4 неизбежно

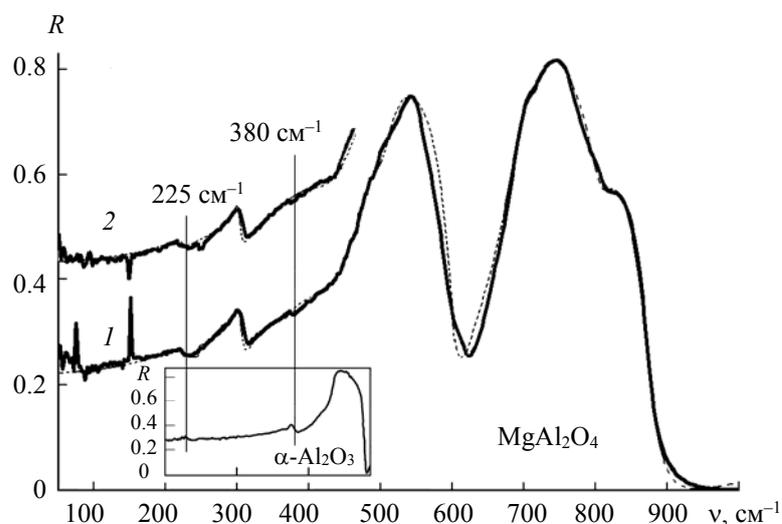


Рис. 1. Экспериментальный (сплошные линии) и рассчитанный методом дисперсионного анализа (штриховые) спектры отражения керамики MgAl_2O_4 в области $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, полученной гидролизом двойного изопропилата Mg-Al (1), модифицированным методом Печини (смещен по вертикальной оси для наглядности) (2); на вставке — фрагмент спектра кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области совпадения положений полос обоих материалов

смешиваются из-за близости строения [10], поэтому полагаем, что для отнесения полосы 690 см^{-1} достаточно указания ее принадлежности к тетраэдрическим единицам. В то же время наличие выраженной системы полос $543\text{--}691\text{--}740\text{ см}^{-1}$ обычно рассматривается как свидетельство формирования кристаллической структуры MgAl_2O_4 [18, 21, 22].

Низкочастотное плечо $475\text{--}495\text{ см}^{-1}$ полосы 543 см^{-1} рассматривается в работе [18] как представитель фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в шпинели ввиду близкой частоты ее максимума частоте интенсивной полосы в спектре лейкосапфира (460 см^{-1}). Однако значительное расхождение пиков в спектрах экстинкции MgAl_2O_4 и Al_2O_3 (рис. 2), позволяющих определить истинные частоты колебаний, не вполне подтверждает это отнесение.

Полоса отражения 400 см^{-1} в спектре $\epsilon''(\nu)$ слабо проявляется в спектрах АМШ, полученной из порошка методом ГДИП-Mg/Al, и сведения о ней отсутствуют. Однако для керамики, приготовленной золь-гель методом (модифицированным методом Печини) (рис. 1, кривая 2), полоса 380 см^{-1} присутствует в спектре отражения и особенно четко в спектре экстинкции, где ее положение совпадает с положением идентичной полосы в спектре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2). Это дает основание предположить избыток оксида алюминия по отношению к оксиду магния в шпинели и, следовательно, отклонение от ее стехиометрического состава. Это может быть связано с особенностями технологии получения исходных порошков модифицированным методом Печини. В отличие от стандартного подхода [12] в разработанной модификации применяется двухэтапная термическая обработка: перед вторым прокаливанием в порошок добавляют хлорид калия, а после отжига полученный образец обильно промывают в дистиллированной воде для удаления KCl и подвергают воздействию ультразвуковой обработки (для дополнительного деагломерирования частиц) [13]. Описанные стадии синтеза в совокупности сказываются на конечном составе образующегося продукта. Согласно фазовой диаграмме, $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ шпинель имеет широкую область гомогенности [23] и образует твердый раствор при высокой температуре с избытком Al_2O_3 . Однако этот нестехиометрический твердый раствор является метастабильным при комнатной температуре, в связи с чем скорость охлаждения от температуры спекания — немаловажный фактор при подготовке предварительно сформированных шпинелей. Связанные с избытком Al_2O_3 отклонения от стехиометрии АМШ, полученной модифицированным методом Печини, дают свои преимущества. Известно [24], что вязкость разрушения обогащенной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ шпинели выше, чем у стехиометрической шпинели.

Происхождение полосы 307 см^{-1} в литературе не обсуждалось, хотя она наблюдалась в спектре пропускания порошка АМШ [25] и в спектре поглощения синтетических монокристаллов MgAl_2O_4 [26]. Поскольку полоса с максимумом 307 см^{-1} отсутствует в спектре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно предположить, что она принадлежит колебательно изолированным структурам MgO_4 .

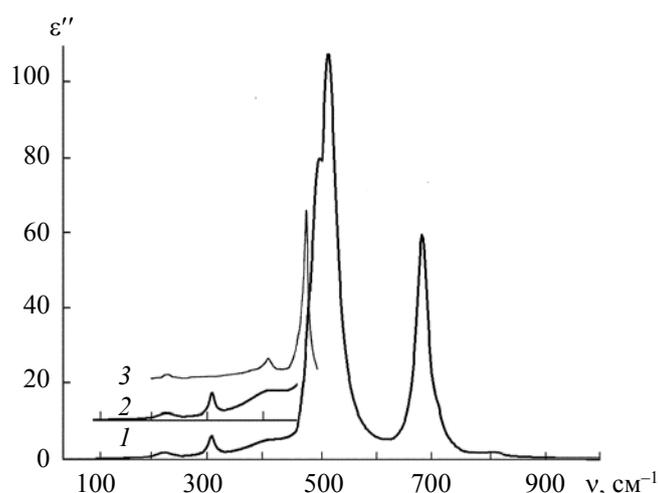


Рис. 2. Спектры экстинкции керамик $MgAl_2O_4$ в области $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$; 1, 2 — то же, что на рис. 1; спектры 2 и 3 смещены по вертикальной оси для наглядности, 3 — то же, что на рис. 1 (вставка)

Слабый пик 225 см^{-1} совпадает с таковым в спектре $\alpha\text{-Al}_2O_3$ (рис. 1), что также подтверждает присутствие изолированных колебаний тетраэдров AlO_4 в шпинели. Однако предположение [20] о принадлежности слабой полосы (плеча) в области $\sim 810\text{ см}^{-1}$ колебаниям, локализованным во встроженных единицах AlO_4 , вызывает сомнения, поскольку в спектре отражения полированного лейкоаппафита этот пик отсутствует. Вместе с тем полоса 808 см^{-1} наблюдается в спектре $\alpha\text{-Al}_2O_3$, подвергнутого абразивной обработке, и относится к серии запрещенных полос в спектре искаженной структуры кристалла [27].

Спектры пропускания $T(\nu)$ в области $1000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 3. В спектре образца, полученного методом ГДИП-Mg/Al, полосы не проявляются, тогда как спектр керамики, полученной из порошка, синтезированного модифицированным методом Печини, имеет широкий набор полос поглощения адсорбированной на поверхности пор молекулярной воды [21, 28]. Наиболее интенсивная полоса 3450 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям $-OH$, ее большая ширина указывает на вовлеченность групп $-OH$ в водородную связь [21]. Полоса 1625 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям групп $H-O-H$. Присутствие адсорбированной воды в керамиках, исходные порошки которых синтезированы модифицированным методом Печини, вероятно, связано со стадией их промывания в воде, которая применялась для удаления используемой при синтезе соли хлорида калия. Слабые полосы поглощения в области $2300\text{--}2900\text{ см}^{-1}$ (или их отсутствие) в спектрах керамик, полученных по различным технологиям, предположительно отнесены результату воздействия посторонних реагентов на стадии синтеза материала [1]; в нашем случае появление полос 2862 и 2930 см^{-1} может быть связано с присутствием внесенных (остаточных) гидроксильных групп. Широкая полоса 2450 см^{-1} указывает на наличие в керамике молекулярно-адсорбированного CO_2 [29].

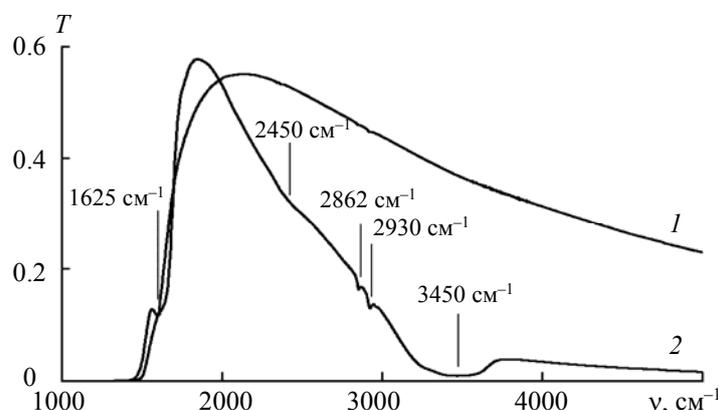


Рис. 3. Спектры пропускания в области $1000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ керамик $MgAl_2O_4$, полученных гидролизом двойного изопропилата Mg-Al (1) и модифицированным методом Печини (2)

Заключение. Сравнительный анализ спектров отражения в области структурных полос 50—1000 см⁻¹ керамик MgAl₂O₄, полученных по двум технологиям, и кристалла α-Al₂O₃ показал/подтвердил присутствие в шпинели колебательно-изолированных групп AlO₄. При этом большая полуширина относящихся к ним ИК полос в спектре шпинели (в сравнении с таковой для лейкосапфира) указывает на искаженную структуру тетраэдров AlO₄ в составе алюмомагниевого шпинели.

В спектрах пропускания 1000—5000 см⁻¹ алюмомагниевого шпинели, синтезированной методом гидролиза двойного изопропилата, полностью отсутствуют полосы остаточных продуктов процедуры синтеза, тогда как для керамики, синтезированной модифицированным методом Печини, проявляется спектр адсорбированных и/или вовлеченных в водородную связь групп OH, а также молекулярно-адсорбированного CO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета, а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-00359а).

- [1] **I. Ganesh.** Intern. Mater. Rev., **58**, N 2 (2013) 63—112
- [2] **M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalikar, L. M. Goldman, N. Nag.** Am. Ceram. Soc. Bull., **92**, N 2 (2013) 20—25
- [3] **J. L. Sepulveda, R. O. Loutfy, S. Chang, S. Ibrahim.** Proc. SPIE, **8016** (2011) 801604—801612
- [4] **T. J. Mroz, T. M. Hartnett, J. M. Wahlb, L. M. Goldman, J. Kirsche, W. R. Lindberg.** Window and Dome Technologies and Materials IX, **5786** (2005) 64—70
- [5] **Е. Ф. Полисадова, В. Ваганов, С. А. Степанов, В. Д. Пайгин, О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, Д. Т. Валиев, Р. Г. Калинин.** Журн. прикл. спект., **85**, № 3 (2018) 407—412 [**E. F. Polissadova, V. A. Vaganov, S. A. Stepanov, V. D. Paygin, O. L. Khasanov, E. S. Dvilis, D. T. Valiev, R. G. Kalinin.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 416—421]
- [6] **R. Sarkar.** InterCeram: Intern. Ceram. Rev., N 1 (2010) 1—4
- [7] **E. A. Vasilyeva, L. V. Morozova, A. E. Lapshin, V. G. Konakov.** Mater. Phys. Mech., **5** (2002) 43—48
- [8] **Л. В. Морозова, А. Е. Лапшин, И. А. Дроздова.** Физ. и хим. стекла, **34**, № 4 (2008) 578—584
- [9] **А. Г. Кадомцев, Е. В. Гольева, А. А. Дунаев, А. Е. Чмель, И. П. Щербakov.** ФТТ, **61**, № 10 (2019) 1763—1766
- [10] **S. P. Slotnick, S.-H. Shim.** Am. Mineralog., **93**, N 2-3 (2008) 470—476
- [11] **Е. В. Гольева, М. Д. Михайлов, А. А. Дунаев, Б. А. Игнатенков.** Опт. журн., **83**, № 2 (2016) 67—72
- [12] **S. A. Hassanzadeh-Tabrizi.** Adv. Powder Technol., **23**, N 3 (2012) 324—327
- [13] **I. E. Kolesnikov, E. V. Golyeva, E. V. Borisov, E. Y. Kolesnikov, E. Lähderanta, A. V. Kurochkin, M. D. Mikhailov.** J. Rare Earths, **37**, N 8 (2019) 806—811
- [14] **М. И. Мусатов.** Техника и технология выращивания кристаллов сапфира методом ГОИ, изд-во Политехнического ин-та, Санкт Петербург (2013)
- [15] **H. W. Verleur.** J. Opt. Soc. A, **58**, N 10 (1968) 356—361
- [16] **Harris D. C.** Proc. SPIE, **7425**, Optical Materials and Structures Technologies IV, 74250P (2009) 1—12
- [17] **P. Fu, W. Lu, W. Lei, K. Wu, Y. Xu, J. Wu.** Mat. Res., **16**, N 4 (2013) 844—849
- [18] **S. M. Ahmad, T. Hussain, R. Ahmad, J. Siddiqui, D. Ali.** Mater. Res. Express, **5** (2018) 016415
- [19] **N. I. Radishevskaya, A. Yu. Nazarova, O. V. Lvov, N. G. Kasatsky, V. D. Kitler.** J. Phys.: Conf. Ser., **1214** (2019) 012019
- [20] **N. Radishevskaya, O. Lepakova, N. Karakchieva, A. Nazarova, N. Afanasiev, A. Godymchuk, A. Gusev.** Metals, **7**, N 295 (2017) 1—7
- [21] **M. Y. Nassar, I. S. Ahmed, I. Samir.** Spectrochim. Acta A, **131** (2014) 329—334
- [22] **L. Zh. Pei, W. Y. Yin, J. F. Wang, J. Chen, Ch. G. Fan, Q. F. Zhang.** Mat. Res., **13**, N 3 (2010) 339—343
- [23] **W. Schramm.** Ceram. Bull., **60**, N 11 (1981) 1194—1195
- [24] **A. F. Dericioglu, A. R. Boccaccini, I. Dlouhy, Y. Kagawa.** Mater. Trans., **46**, N 5 (2005) 996—1003
- [25] **A. Chopelas, A. M. Hofmeister.** Phys. Chem. Minerals, **18**, N 5 (1991) 279—293
- [26] **N. N. Boguslavskaya, E. F. Venger, N. M. Vernidub, Yu. A. Pasechnik, K. V. Shportko.** Semicond. Phys., Quant. Electron., Optoelectron., **5**, N 1 (2002) 95—100
- [27] **A. C. Barker.** Phys. Rev., **132**, N 4 (1963) 1474—1481
- [28] **Sh. Tripathy, D. Bhattacharya.** J. Asian Ceram. Soc., **1**, N 4 (2013) 328—332
- [29] **Е. О. Реховская, И. Ю. Нагибина, А. С. Макарова.** Молодой ученый, № 2 (2014) 248—252