

УДК 537.533.35, 535.338.41, 543.421/.424

## МЕХАНОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ НАНОКЕРАМИК МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

© А. В. Телегин, Ю. П. Сухоруков, Е. В. Мостовщикова,  
Б. А. Гижевский

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,  
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18  
E-mail: telegin@imp.uran.ru*

Рассмотрены разработанные механофизические методы получения (сдвиг под давлением и взрывное нагружение) и особенности оптических свойств высокоплотных оптических нанокерамик на основе ряда оксидных магнитных полупроводников. Преимуществами использованных методик являются простота реализации, сочетание nanoизмельчения и уплотнения материала в едином процессе, получение высокоплотных (~99 %) стабильных материалов и отсутствие внешних загрязнений. Показана потенциальная возможность применения нанокерамик оксида меди в качестве поглотителя солнечной энергии, а нанокерамик железитриевого граната в качестве оптического элемента в модуляторах электромагнитного излучения.

*Ключевые слова:* оксидные наноматериалы, нанопорошок, оптическая нанокерамика, магнитные полупроводники, ИК-спектроскопия, сдвиг под давлением, взрывное нагружение.

DOI: 10.15372/AUT20190509

**Введение.** Нанокристаллические материалы на основе оксидных магнитных полупроводников представляют интерес как для изучения фундаментальных проблем физики нанокристаллических магнетиков, так и для практических применений в виде покрытий и нанокомпозитов в лазерной оптике [1], магнитооптике [2, 3], спинтронике [4, 5], СВЧ-технике [6], электрохимии, биологии и медицине [7–9] и т. д., что обусловлено проявлением новых качеств материала при уменьшении характерных размеров частиц до нанометрового масштаба. Например, наноксиды CuO за счёт высокой электрохимической активности перспективны в качестве электродов в литиевых источниках тока [10]. В фотонных кристаллах с наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обнаружен заметный магнитохроматический эффект [11]. Высокая электронная эмиссия в нановолокнах магнитных полупроводников может быть использована для создания различных электронно-полевых излучателей СВЧ- и рентгеновского диапазона, FED-дисплеев [12]. Оксидные нанокерамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счёт микроструктурной деформации демонстрируют высокую радиационную стойкость в широком диапазоне энергий [13, 14]. При этом облучённые магнитные наноксиды способны ускорять различные реакционно-каталитические эффекты. Важно, что в таком случае скорость синтеза может регулироваться внешним магнитным полем [15].

В основном наноматериалы получают и исследуют в виде нанопорошков. Для их приготовления используют различные физические (размол, ударно-волновое нагружение, электровзрыв и т. д.) и химические (золь-гель метод, пиролиз, осаждение из паровой фазы и т. д.) подходы [16]. Среди физических способов получения однофазных полупроводниковых наноматериалов сложного состава перспективными являются пластическая деформация под давлением и ударно-волновое нагружение в процессе взрыва [17]. По сравнению со стандартными химическими методами данные наноматериалы (нанокерамики) получают в одном технологическом цикле без дополнительных отжигов. Для них характерны высокая плотность (до 99 % от теоретической) и оптическое качество поверхности,

а также значительно более высокая концентрация дефектов, чем в равновесных моно- и поликристаллах. Этот фактор существенным образом определяет свойства нанокерамик, превращая их в перспективные функциональные материалы [18–20].

Известно, что оптические и магнитооптические методы являются чувствительными к особенностям электронной структуры, дефектности и магнитному состоянию наноматериалов. В то же время в начале века среди многочисленных исследований 3D-наноксидов было мало работ, освещающих оптические свойства и особенности электронной структуры таких материалов. Это связано с трудностями экспериментального изучения, в частности, оптических измерений нанопорошков, и с отсутствием адекватных теоретических подходов, охватывающих как размерные эффекты, так и специфическую дефектность, поверхностные состояния, нарушения стехиометрии наноксидов. Также не хватало прямых экспериментальных данных об особенностях магнитооптических свойств нанокерамик магнитных полупроводников. Между тем создание высокоплотных прозрачных нанокерамик магнитных оксидов с величинами магнитооптических эффектов, близких или даже превышающих эти значения в монокристаллах, имеет большие перспективы для фотоники [21–23].

Целью данной работы является демонстрация эффективности механофизических методов получения наноматериалов для создания высокоплотных оптических нанокерамик магнитных полупроводников с заданными оптическими и магнитооптическими свойствами.

**Методы создания высокоплотной нанокерамики.** При создании керамики из нанокристаллического материала важным условием является сохранение состава и размеров уплотнённых частиц. Поскольку магнитные полупроводники выступают в качестве многокомпонентных соединений, то получение высокоплотной нанокерамики — сложная задача. Для создания нанокерамики в Институте физики металлов УрО РАН были разработаны динамические и статические методы получения высокоплотных (до 99 % от теоретической плотности) объёмных наноматериалов. Под статическим подразумевается метод интенсивных пластических деформаций — сдвиг под давлением не менее 8 ГПа. Для выполнения этих задач созданы и запатентованы камеры высокого давления [24, 25].

В качестве динамических используются метод взрывного воздействия на низкоплотный крупнозернистый материал из магнитного полупроводника (компакт из поликристаллического порошка) сферически сходящимися ударными волнами, а также метод прессования осесимметричных заготовок под действием взрыва [26]. Для воздействия сходящимися ударными волнами материал помещается в сферический стальной гермочехол, в котором в момент взрыва происходит образование наноструктуры и одновременное сжатие материала. Целостность специально разработанных металлических чехлов не нарушается, что предотвращает полученную нанокерамику от загрязнений. Созданные динамическим методом нанокерамики показали высокую температурную и временную стабильность. Преимуществами данных методик являются простота реализации, сочетание нанозернистости и уплотнения материала в едином процессе, получение высокоплотных (~99 %) наноразмерных стабильных материалов и отсутствие внешних загрязнений.

Рис. 1 демонстрирует фрагменты нанокерамик, полученных различными методами. Видно, что предложенные методы действительно позволяют получать плотные нанозернистые материалы больших размеров. Результаты исследования свойств нанокерамик свидетельствуют о перспективности новых способов изготовления нанокерамик для широкого класса многокомпонентных материалов. Авторами была разработана технология создания высокоплотных нанокерамик магнитных полупроводников на основе двойных и тройных соединений, таких как  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{LaMnO}_{3+y}$ ,  $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и др. Средний размер частиц менялся от 10 до 100 нм. Установлено, что специфическая дефектность нанокерамик определяется высокой концентрацией кислородных вакансий и/или их агломератов, сосредоточенных на границах кристаллитов, что обуславливает (наряду с нано-

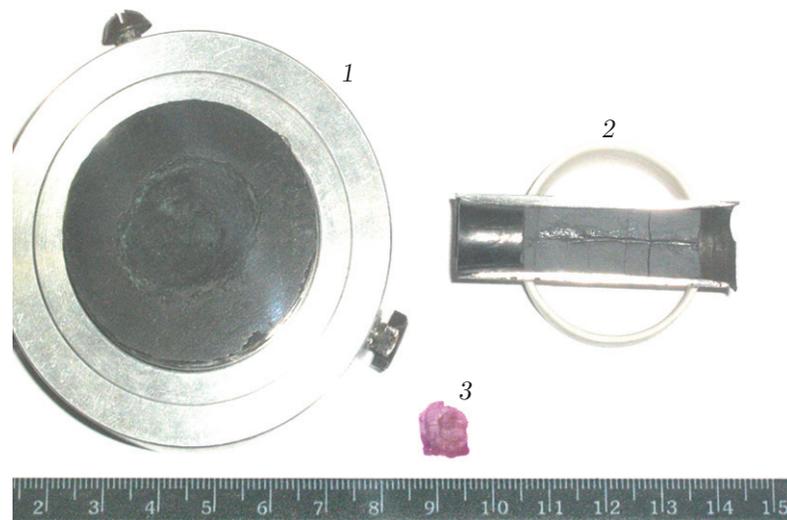


Рис. 1. Высокоплотная нанокерамика, полученная: 1 — методом сферически сходящихся ударных волн (магнитный полупроводник  $\text{CuO}$ ), 2 — методом цилиндрического взрывного нагружения ( $\text{LaMnO}_{3+y}$ ), 3 — методом статического давления со сдвигом ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )

структурой) неравновесный характер нанокерамик и особенности их физико-химических свойств. Установлено, что при больших степенях деформации и малых размерах кристаллитов величина микродеформаций, наоборот, уменьшается, что может быть связано с более эффективной релаксацией напряжений решётки путём зернограничного проскальзывания. Обнаружены аномалии магнитных свойств, уменьшение ширины запрещённой щели, отрицательное тепловое расширение ряда нанокерамик (см. например, [27–30]).

Очень важным направлением при создании новых функциональных материалов является изготовление прозрачной нанокерамики для магнитофотонных кристаллов, активных лазерных элементов, элементов геометрической оптики и для магнитооптических устройств. Описанные в данном разделе методы позволили получить прозрачную нанокерамику для магнитооптических устройств, работающих на основе эффекта Фарадея.

**Нанокристаллический  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  — материал для модуляторов электромагнитного излучения.** Оптически прозрачная высокоплотная нанокерамика  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (железтитриевый гранат, ЖИГ), полученная методом статического давления  $\sim 50$  ГПа со сдвигом (см. рис. 1), может использоваться для создания различных магнитооптических устройств, в частности модуляторов ИК-излучения. В работе [22] показано, что коэффициент поглощения нанокерамического  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в «окне прозрачности» достигает  $50 \text{ см}^{-1}$ , слабо меняется от размеров зерна и обусловлен рассеянием света кристаллитами. По мере увеличения степени деформации нанокерамик ЖИГ в образцах меняется концентрация дефектов и уменьшается величина микродеформаций, однако эти факторы слабо влияют на величину коэффициента поглощения в окне прозрачности. Вместе с тем рис. 2 демонстрирует, что величина удельного фарадеевского вращения для нанокерамики ЖИГ в окне прозрачности всего в 1,5 раза меньше, чем для монокристаллов, и превышает  $50$  град/см. Важным является экспериментально установленный факт, что величина эффекта Фарадея в нанокерамиках зависит от размера зерна, уровня микродеформации образца и изменения катионного состава. Возможность усиления эффекта Фарадея в наноразмерных магнитных материалах теоретически была обоснована для нанокристаллических оксидов 3D-металлов [31]. Показано, что электродипольные переходы в кластерах смешанной валентности 3D-ионов в наноразмерных магнитных материалах со структурой перовскита

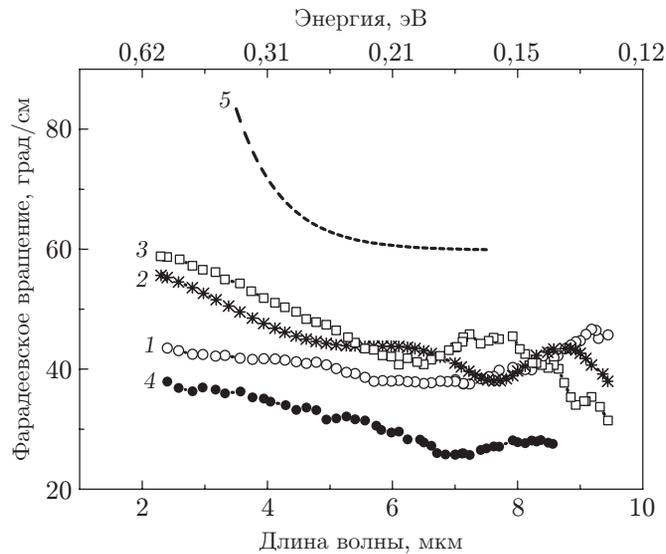


Рис. 2. Спектр удельного фарадеевского вращения наноструктурных образцов ЖИГ с размерами кристаллитов: 1 — 42 нм, 2 — 24, 3 — 22, 4 — 21, 5 — монокристалл ЖИГ

и граната могут привести к так называемому резонансному усилению магнитооптической активности.

**Нанокристаллический CuO — материал для селективных поглотителей солнечной энергии.** В связи с проблемой энергосбережения большой интерес проявляется к альтернативным источникам энергии, в частности к селективным поглотителям электромагнитного излучения и тепловым преобразователям солнечной энергии с покрытиями на основе селективных поглотителей. Селективный поглотитель солнечной энергии должен отвечать определённым требованиям: иметь большую величину коэффициента поглощения и малый коэффициент отражения в спектральном диапазоне солнечного излучения в области энергий  $E > 0,5$  эВ. Кроме того, поглотитель должен обладать малым излучением электромагнитной энергии или большим коэффициентом отражения при  $E < 0,5$  эВ. Иными словами, селективный поглотитель должен максимально сильно поглощать энергию источника излучения в видимом диапазоне и минимально переизлучать её обратно в атмосферу в ИК-области спектра. В качестве селективных поглотителей в коллекторах солнечной энергии с рабочей температурой  $T < 500$  °С могут использоваться различные оксиды меди. Однако эти материалы не отвечают вышеперечисленным условиям, поскольку обладают большой величиной запрещённой щели. В [32, 33] показано, что проблема может быть решена путём изменения спектра поглощения оксида меди CuO практически без изменения величины показателя преломления при переводе CuO в нанокристаллическое состояние.

На рис. 3 видно, каким образом меняется спектр оптической плотности (поглощения) CuO при переходе материала от монокристаллического к наноразмерному состоянию. Причины столь сильного изменения спектров нанопорошков и нанокерамик CuO в области основного края фундаментального поглощения связаны с высоким уровнем дефектов и микродеформаций, а также с особенностями поведения сильнокоррелированных материалов в нанокристаллическом состоянии. В нанокерамике CuO энергетические изменения спектра протекают наиболее интенсивно, в результате чего происходит существенное уменьшение эффективного высокоэнергетического края окна прозрачности с 1,5 до 0,5 эВ.

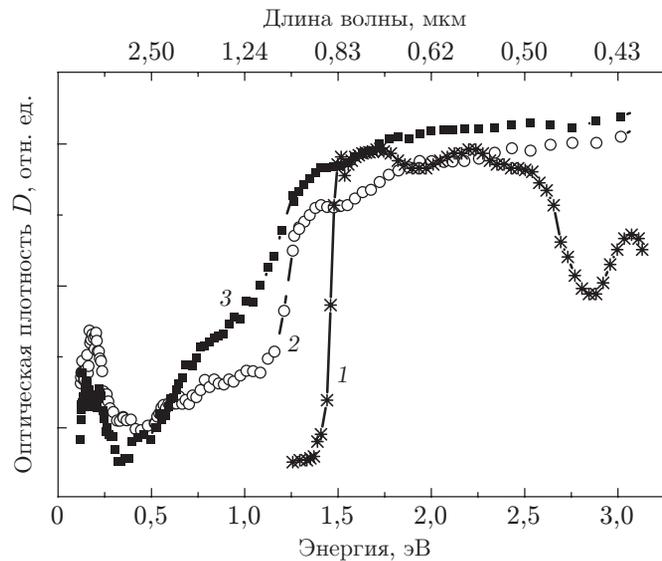


Рис. 3. Спектры оптической плотности CuO при  $T = 295$  К: кривая 1 — монокристалл, 2 — нанопорошок, 3 — нанокерамика

Следует заметить, что в немагнитных полупроводниках имеет место иное поведение оптической щели: при переходе вещества в наносостояние наблюдается «синий» сдвиг края оптического поглощения за счёт уширения запрещённой зоны, связанного с квантованием электронных и дырочных состояний при уменьшении размеров частиц.

В итоге необходимо отметить, что существуют и другие перспективные направления развития технологий получения новых функциональных наноматериалов на основе магнитных полупроводников [34].

**Заключение.** В данной работе представлены перспективные физические методы получения высокоплотных прозрачных нанокерамик на основе оксидов магнитных полупроводников: интенсивная пластическая деформация сдвигом под давлением и ударно-волновое нагружение взрывом. Показана эффективность использования методов динамических и квазистатических деформаций для получения объёмных оксидных наноматериалов, в том числе оптических нанокерамик. Такие нанокерамики также имеют высокую температурную и временную стабильность. Результаты оптических исследований указывают на определяющую роль дефектов стехиометрии, зарядовой неоднородности и экранирования в формировании особенностей электронной структуры оксидных нанокерамик при размерах нанокристаллитов вне пределов проявления квантового размерного эффекта. Нанокерамика на основе оксида меди может применяться в качестве эффективного поглотителя солнечной энергии за счёт изменения электронного спектра при переходе в наносостояние. Нанокерамика железиттриевого граната может быть рекомендована для промышленного серийного выпуска объёмных магнитоактивных элементов модуляторов электромагнитного излучения в результате сохранения величины эффекта Фарадея при наноструктурировании по сравнению с монокристаллом. В целом новые функциональные материалы на основе оптических магнитооксидных нанокерамик могут быть предложены для развития спинтроники и магнитофотоники.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания при поддержке программ «СПИН» (государственная регистрация № АААА-А18-118020290104-2) и Уральского отделения РАН (№ 18-10-2-37).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ning C.-Zh.** Semiconductor nanolasers and the size-energy-efficiency challenge: A review // *Adv. Photon.* 2019. **1**, N 1. 014002.
2. **Лошкарева Н. Н., Сухоруков Ю. П., Гижевский Б. А. и др.** Зародыши фазы полярных центров в монокристаллах CuO облученных ионами He<sup>+</sup> // *Физика твердого тела.* 1998. **40**, № 3. С. 419–424.
3. **Han B., Gao X., Lv J., Tang Z.** Magnetic circular dichroism in nanomaterials: New opportunity in understanding and modulation of excitonic and plasmonic resonances // *Adv. Mater.* 2018. 1801491.
4. **Gu M., Zhang Q., Lamon S.** Nanomaterials for optical data storage // *Nat. Rev. Mater.* 2016. **1**. 16070.
5. **Chen T., Reich K. V., Kramer N. J. et al.** Metal-insulator transition in films of doped semiconductor nanocrystals // *Nat. Mater.* 2016. **15**. P. 299–303.
6. **Sharma V., Saha J., Patnaik S., Kuanr B. K.** Synthesis and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanoparticles — Microwave material // *AIP Adv.* 2017. **7**. 056405.
7. **Joy J., Mathew J., George S. C.** Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting — review // *Intern. Journ. Hydrogen Energy.* 2018. **43**, Is. 10. P. 4804–4817.
8. **Zang Y., Fan J., Ju Y. et al.** Current advances in semiconductor nanomaterial-based photoelectrochemical biosensing // *Chem.: A European Journ.* 2018. **24**, Is. 53. P. 14010–14027.
9. **Dey A.** Semiconductor metal oxide gas sensors: A review // *Mater. Sci. Eng. B.* 2018. **229**. P. 206–217.
10. **Morales J., Sanchez L., Martin F. et al.** Nanostructured CuO thin film electrodes prepared by spray pyrolysis: A simple method for enhancing the electrochemical performance of CuO in lithium cells // *Electrochim. Acta.* 2004. **49**, Is. 26. P. 4589–4597.
11. **Wang W., Zheng L., Lu F.** Facile synthesis and characterization of magnetochromatic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *AIP Adv.* 2017. **7**. 056317.
12. **Lin H.-H., Wang Ch.-Yu., Shih H. C.** Characterizing well-ordered CuO nanofibrils synthesized through gas-solid reactions // *Journ. Appl. Phys.* 2004. **95**, Is. 10. P. 5889–5895.
13. **García Ferré F., Mairov A., Vanazzi M. et al.** Extreme ion irradiation of oxide nanoceramics: Influence of the irradiation spectrum // *Acta Mater.* 2018. **143**. P. 156–165.
14. **Бару В. Г., Волкенштейн Ф. Ф.** Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников. М.: Наука, 1978. 285 с.
15. **Yermakov A., Feduschak T., Sedoi V. et al.** Magneto-modified catalyst on the base of nanocrystalline CuO // *Journ. Magn. Magn. Mater.* 2004. **272**. P. 2445–2447.
16. **Елисеев А. А., Лукашин А. В.** Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
17. **Гижевский Б. А., Галахов В. Р., Козлов Е. А.** Эффекты ударно-волнового воздействия в оксидах // *Петрология.* 2012. **20**, № 4. С. 351–366.
18. **Vijatović Petrović M. M., Radojkovic A., Bobić J. D. et al.** Sensing properties of barium titanate nanoceramics tailored by doping and microstructure control // *Journ. Mater. Sci.* 2019. **54**, Is. 8. P. 6038–6052.
19. **Das B. K., Das T., Parashar K. et al.** Investigation of structural, morphological and NTCR behaviour of Cu-doped ZnO nanoceramics synthesized by high energy ball milling // *Mater. Chem. Phys.* 2019. **221**. P. 419–429.
20. **Tian Y., Xue F., Fu Q. et al.** Structural and physical properties of Ti-doped BiFeO<sub>3</sub> nanoceramics // *Ceramics Intern.* 2018. **44**, Is. 4. P. 4287–4291.

21. **Morales J. R., Amos N., Khizroev S., Garay J. E.** Magneto-optical Faraday effect in nanocrystalline oxides // Journ. Appl. Phys. 2011. **109**, Is. 9. 093110.
22. **Гижевский Б. А., Сухоруков Ю. П., Ганьшина Е. А. и др.** Оптические и магнитооптические свойства наноструктурного железо-иттриевого граната // Физика твердого тела. 2009. **51**, № 9. С. 1729–1734.
23. **Вовк Е. А., Дейнека Т. Г., Дорошенко А. Г.** Получение прозрачной наноструктурированной керамики  $Y_3Al_5O_{12}$  // Сверхтвердые материалы. 2009. № 4. С. 55–64.
24. **Пат. 61882 РФ.** Камера пластической деформации при низких температурах /В. П. Пилюгин, Б. А. Гижевский, А. М. Пацелов и др. Опубл. 10.03.2007, Бюл. № 7.
25. **Пат. 60727 РФ.** Камера высокого давления для спектроскопического анализа /В. П. Пилюгин, Е. Г. Чернышев, А. М. Пацелов и др. Опубл. 27.01.2007, Бюл. № 3.
26. **Гижевский Б. А., Козлов Е. А., Ермаков А. Е. и др.** Микроструктура CuO после ударно-волнового воздействия и размола в вибрмельнице // Физ. металлов и металловедение. 2001. **92**, № 2. С. 52–57.
27. **Крынецкий И. Б., Гижевский Б. А., Наумов С. В., Козлов Е. А.** Размерный эффект теплового расширения наноструктурного оксида меди // Физика твердого тела. 2008. **50**, № 4. С. 723–725.
28. **Выходец В. Б., Выходец Е. В., Гижевский Б. А.** Зернограничная самодиффузия меченных атомов  $^{18}O$  в нанокристаллическом оксиде  $LaMnO_{3+\delta}$  // Письма в ЖЭТФ. 2008. **87**, № 2. С. 124–128.
29. **Арбузова Т. И., Наумов С. В., Козлов Е. А. и др.** Влияние структурных дефектов на магнитные свойства субмикронной керамики  $Mn_3O_4$  // ЖЭТФ. 2006. **129**. С. 1056–1063.
30. **Druzhkov A. P., Gizhevskii B. A., Arbuzov V. L. et al.** Electronic and structural properties of micro- and nanometre-sized crystalline copper monoxide ceramics investigated by positron annihilation // Journ. Phys. Condens. Matter. 2002. **14**, Is. 34. P. 7981–7990.
31. **Falkovskaya L., Fishman A., Mitrofanov V., Tsukerblat B.** Magneto-optical phenomena in clusters of 3d mixed valence ions in oxides effect of nanocrystal state // Proc. of the 5th Intern. Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulations of Materials Technologies (MMT 2008). Ariel, Israel, 8–12 Sept., 2008. P. 202.
32. **Сухоруков Ю. П., Гижевский Б. А., Мостовщикова Е. В. и др.** Нанокристаллический CuO-материал для селективных поглотителей солнечной энергии // Письма в ЖТФ. 2006. **32**, № 3. С. 81–89.
33. **Овчинников С. Г., Гижевский Б. А., Сухоруков Ю. П. и др.** Особенности электронной структуры и оптических спектров наночастиц с сильными электронными корреляциями // Физика твердого тела. 2007. **49**, № 6. С. 1061–1065.
34. **Красная книга микроструктур новых функциональных материалов** /Под ред. Ю. Д. Третьякова. Вып. 1. Наноструктурированные материалы. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. 116 с.

*Поступила в редакцию 24.06.2019*

*После доработки 07.08.2019*

*Принята к публикации 14.08.2019*