

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-3-48-53>

УДК 538.91; 538.971; 537.862

## ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В АНИОННОЙ И КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ КРИСТАЛЛОВ $MgAl_2O_4$ ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

А. Акилбеков<sup>1</sup>, А. Даулетбекова<sup>1</sup>, А. Кирыков<sup>2</sup>, Г. Аралбаева<sup>1\*</sup>, Ж. Оспанова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

<sup>2</sup> Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

\*E-mail для контактов: agm\_555@mail.ru

В работе представлены результаты исследования оптических характеристик алюмо-магниевого шпинели, облученной ионами 220 МэВ Хе, моделирующими воздействие осколков деления ядерного топлива. В ходе экспериментов измерялись спектры пропускания в инфракрасной (ИК) области ( $240-12500$  см<sup>-1</sup>), спектры оптического поглощения в диапазоне (2–7) эВ, Рамановские спектры измерялись по глубине проникновения иона, от поверхности до 30 мкм. В спектре оптического поглощения (2–8) эВ облученных кристаллов шпинели наблюдается широкая сложная полоса радиационно-индуцированного поглощения с пиком в районе 5,3 эВ, связанная с электронными центрами окраски типа F<sup>+</sup> и F, а дырочные центры окраски ответственны за оптическое поглощение при ~ (3–4) эВ. В ближней ИК области кристалл сохраняет прозрачность. В Рамановском спектре помимо характерных для идеального кристалла Рамановских мод проявляются также дополнительные моды, A<sub>1g</sub><sup>\*</sup> (720 см<sup>-1</sup>), и E<sub>g</sub><sup>\*</sup> (385 см<sup>-1</sup>), в основном в виде ассиметричного плеча основной E<sub>g</sub> моды. С ростом глубины отношение A<sub>1g</sub><sup>\*</sup>/E<sub>g</sub> увеличивается, достигая максимального значения 0,05 на 6 мкм и остается практически неизменным до конца пробега иона Хе 14 мкм, с дальнейшим уменьшением до 0,045 на глубине 30 мкм. Таким образом, при облучении ионами 220 МэВ Хе происходит катионное перемешивание вдоль ионного пути.

**Ключевые слова:** монокристаллы  $MgAl_2O_4$ , спектры поглощения, быстрые тяжелые ионы, радиационные дефекты, Рамановские спектры.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди огромного числа диэлектрических материалов широкощелевые оксиды, нитриды, перовскиты и алмазы обнаруживают высокую радиационную стойкость. Особое внимание привлекают MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BeO, AlN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> алмазы и другие диэлектрики [1–6]. Некоторые из них рассматриваются, как модельные объекты (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [7–10]. Особое внимание уделяется шпинели (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), которая обладает исключительной радиационной стойкостью [11–13]. Оптические свойства MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> можно изменять легированием переходными 3d-элементами, а также редкоземельными ионами [12–16]. Алюмо-магневая шпинель может использоваться в качестве лазерных сред [17], кристаллофосфоров и 3D печати [18, 19], сцинтилляторов и дозиметров [20, 21], матрицы высокотемпературных волоконно-оптических сенсоров [22, 23], пористого материала для датчиков влажности [24] и подложки для выращивания тонких пленок [25, 26].

Очень важным является тот факт, что MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> шпинель предполагается использовать в качестве возможной матрицы для трансмутации актинидов путем захвата нейтронов в ядерных реакторах [14], как объект для хранения радиоактивных отходов. Среди множества возможных применений шпинели (медицина, космическая техника, оптоэлектроника и др.) особо важным является применение ее в качестве диагностических оптических окон, функционирующих в экстремальных условиях, в том числе в будущих установках термоядерного синтеза и в атомных реакторах нового поколения.

В алюмо-магневой шпинели доминирующим оптическим эффектом от радиационных повреждений является наведенное радиацией поглощение, связанное с созданием центров окраски, которые могут быть частично или полностью удалены термическим отжигом или оптическим обесцвечиванием. Информация о структуре и общем/термическом поведении радиационных дефектов (электронных F-типа центров окраски и дырочных V-типа дефектов) имеется только для бинарных оксидов: ионного MgO, частично ковалентного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и структурных элементов MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Результаты термического отжига показали, что кинетические характеристики MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сильно зависят от дозы – энергии активации уменьшаются с дозой, а экспоненты зависят от активационной энергии, (так называемое правило Meyer-Neldel) [27]. В то же время исследования MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> показывают совершенно противоположное поведение, которое вероятно связано со специфической ролью анти-сайт дефектов (АД) [9, 10] и требует более детального исследования. Присутствие катионного разупорядочения и, как следствие, появление заряженных АД дефектов является важной особенностью выращивания всех комплексных оксидов. Пороговые энергии смещения, а также некоторые оптические характеристики точечных дефектов можно найти в [12–14]. Следует подчеркнуть, что облучение быстрыми тяжелыми ионами моделирует воздействие осколков деления ядерного топлива.

В данной работе изучаются радиационно-индуцированные дефекты в анионной и катионной подре-

шетах, образовавшиеся в кристаллах шпинели после облучения быстрыми тяжелыми ионами ксенона с энергией 220 МэВ, методами оптической и Рамановской спектроскопии.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При проведении исследований использовались оптически прозрачные кристаллы шпинели  $MgAl_2O_4$  с ненарушенной стехиометрией, размерами ( $10 \times 10 \times 0.5$  мм) (фирма “ALINEASON”, Германия), выращенные методом Чохральского. Структура кристаллической решетки  $MgAl_2O_4$  представляет собой плотно упакованную кубическую решетку отрицательных ионов кислорода и положительных ионов металла, относящуюся к пространственной группе  $O_h^7$  (Fd3m). В естественной (нормальной) структуре шпинели ионы  $Mg^{2+}$  занимают 1/8 тетраэдрических позиций с  $T_d$  симметрией, а ионы  $Al^{3+}$  – 1/2 октаэдрических позиций с  $D_{3d}$  симметрией (рисунок 1). В частично обращенных кристаллах шпинели атомы трехвалентного металла  $Al^{3+}$  могут перейти в тетрапозиции вместо атомов двухвалентного  $Mg^{2+}$ , точно так же  $Mg^{2+}$  может перейти в октапозиции вместо  $Al^{3+}$ , создавая при этом анти-сайт дефекты.

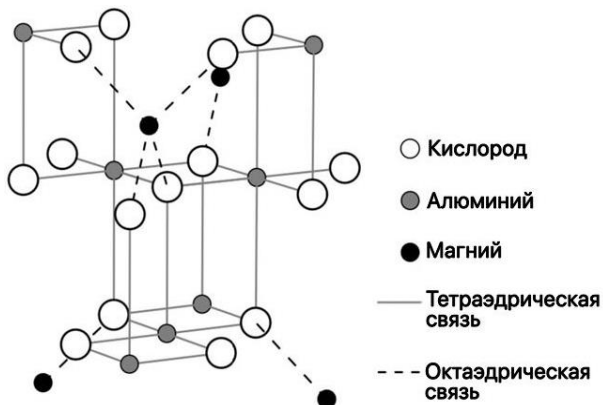


Рисунок 1. Фрагмент идеальной решетки  $MgAl_2O_4$ : атомы Mg – черные, Al – серые и O – белые [28]

Используемые образцы были облучены высокоэнергетическими тяжелыми ионами Xe (220 МэВ) в диапазоне флюенса от  $10^{10}$  до  $10^{14}$  см $^{-2}$  при комнатной температуре перпендикулярно плоскости (111) на циклотроне ДЦ-60 (Астана, Казахстан). Основные параметры ионов ксенона в кристаллах  $MgAl_2O_4$ , рассчитаны с помощью кода SRIM 2013 [29]. Полученные результаты показаны на рисунке 2: длина пробега иона 220 МэВ Xe  $R = 14,12$  мкм, удельное ионизационное торможение или электронные потери энергии иона  $S_e = 24,3$  кэВ/нм, а потери на упругие столкновения, так называемые ядерные потери энергии  $S_n = 0,074$  кэВ/нм. Соотношение  $S_e/S_n = 329$ , то есть удельные ионизационные потери являются доминирующими и основной механизм создания дефектов связан с электронным возбуждением. Ядерные (упругие) потери энергии начинают доминировать в конце ионного пробега.

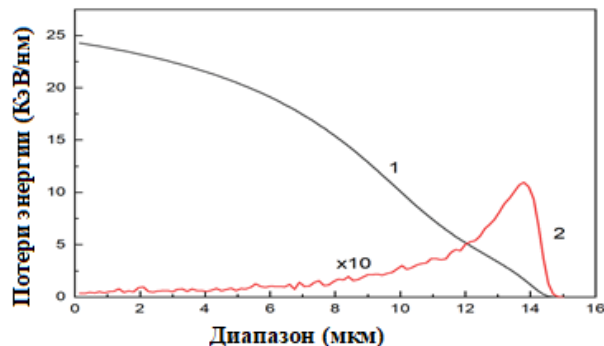


Рисунок 2. Основные параметры ионов ксенона в кристаллах  $MgAl_2O_4$ , рассчитанные с помощью кода SRIM 2013

Рамановские спектры (PC) записывались с помощью конфокального спектрометра LabRam HR800 Evolution (Horiba, Япония), возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 514 нм. Следует отметить, что основным преимуществом конфокального метода измерений является возможность фокусировки пучка возбуждающего света и регистрация излучения исключительно в приповерхностном слое (~2 мкм) образца с достаточно высоким пространственным разрешением. Это позволяет не учитывать радиационные дефекты, образованные по каналу упругого торможения, принимая во внимание только дефекты, образованные в результате релаксации электронных возбуждений. Кроме этого, в результате локализации возбуждающего излучения в облученной области образца минимизируется вклад необлученной части кристалла и примесей. Спектры оптического поглощения (ОП) в интервале (2–8) эВ исходных и облученных образцов измерялись на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer). Инфракрасная (ИК) спектроскопия проводилась на спектрофотометре Shimadzu IR-Prestige-21 Fourier.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическое пропускание является важной характеристикой исследуемых кристаллов. Для алюмо-магневой шпинели окно оптической прозрачности лежит в диапазоне от вакуумного ультрафиолета  $\lambda \sim 150$  нм до среднего ИК  $\lambda \sim 6,5$  мкм. В исследуемых нами исходных кристаллах оптическое пропускание находится в обозначенных диапазонах. Спектр пропускания соответствует значению 88%. Поглощение в УФ диапазоне обусловлено преимущественно зонными переходами. Верхняя валентная зона состоит в основном из 2p-состояний O и гибридована с 3s-орбиталями Mg и 3p-орбиталями Al. В зону проводимости входят соединения как в состоянии Mg 3s, так и в состоянии Al 3p [30].

Основной вклад в поглощение длинноволновой спектральной части оптического пропускания вносят колебания Mg-O и Al-O, формируя длинноволновый край поглощения. В спектрах оптического пропускания исходного образца, а также образца, облученного максимальной дозой, регистрируются сигналы, связанные с колебаниями молекул воды  $H_2O$ , а также CO, присутствующие в воздухе (рисунок 3).

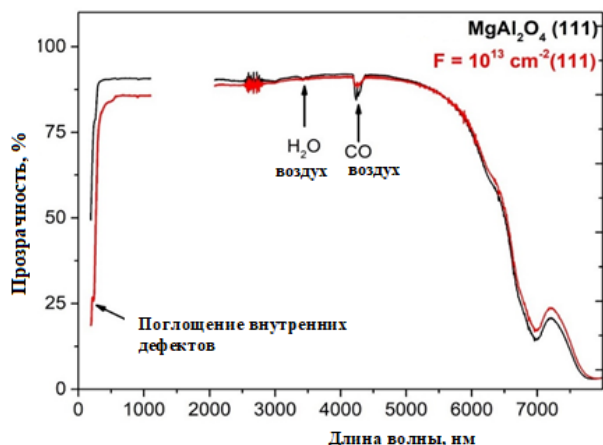


Рисунок 3. Спектры оптического пропускания кристаллов  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  до (черным) и после (красным) облучения ионами ксенона с энергией 220 МэВ

При облучении ионами происходит снижение оптической прозрачности в УФ спектральном диапазоне, вызванное наведением собственных дефектов в анионной подрешетке. Кроме того, наблюдается небольшое просветление в длинноволновой области, которое, по всей видимости, связано с взаимодействием катионной составляющей матрицы с кислородным остовом. Ввиду того, что УФ область спектра проявила повышенную чувствительность к быстрым тяжелым ионам (БТИ), был проведен дополнительный анализ спектров оптического поглощения видимого и УФ диапазонов. Колебательные спектры также были более детально изучены с привлечением Рамановской спектроскопии.

Исходные и облученные монокристаллы слабо отличаются по прозрачности в видимом спектральном диапазоне. Основной вклад в изменение оптических характеристик происходит в УФ области, (рисунок 4). За указанную область ответственны в большей мере состояния, связанные с кислородной подрешеткой. В изученных работах по взаимодействию кристаллов и керамик шпинели с высокоэнергетическим излучением установлено, что УФ спектральная область модифицируется в результате формирования оптически-активных дефектов вакансионного типа. Согласно литературным данным [31–40] широкая сложная полоса радиационно-индуцированного ОП с пиком в районе 5,3 эВ в основном связана с электронными центрами окраски  $\text{F}^+$  и  $\text{F}^-$ -типа, а дырочные центры окраски ответственны за ОП при ~3–4 эВ.

Зарегистрированы сигналы оптически-активных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , соответствующие переходам  $6\text{A}_1\text{g} \rightarrow 4\text{E}_\text{g}$  (2,7 эВ), и  $5\text{T}_2 \rightarrow 5\text{E}$ .  $\text{Fe}^{2+}$ , локализованным в октаэдрических узлах решетки. В обоих случаях интенсивность сигналов крайне мала. ОП показывает, насколько чувствительна анионная подрешетка шпинели к облучению БТИ. Вместе с тем, рассчитанная фонная кривая, а также изменения в длинноволновой спектральной области оптического пропускания сви-

детельствуют о том, что в процессе облучения БТИ идет эффективное взаимодействие в катионной подрешетке. Одним из известных типов такого взаимодействия является формирование особого типа дефектов в матрице шпинели. Ввиду близкого ионного радиуса катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  возможно их частичное замещение в матрице с формированием анти-сайт дефектов  $\text{Mg}^{2+}_{|\text{Al}^{3+}}$  и  $\text{Al}^{3+}_{|\text{Mg}^{2+}}$ . Причем, анти-сайт дефекты алюминия формируются с большим превалярованием. Магниевые анти-сайт дефекты формируются преимущественно благодаря достаточной термической стимуляции, увеличивая интенсивность колебаний «дышащей» моды кислородного октаэдра. При формировании пары анти-сайт дефектов алюминия и магния соблюдается локальная электронейтральность решетки. Регистрация дефектов указанного типа обычно затруднена из-за того, что пары таких дефектов представляют собой электронейтральный комплекс, неактивный для таких чувствительных методов как оптическая, так и ЭПР спектроскопия.

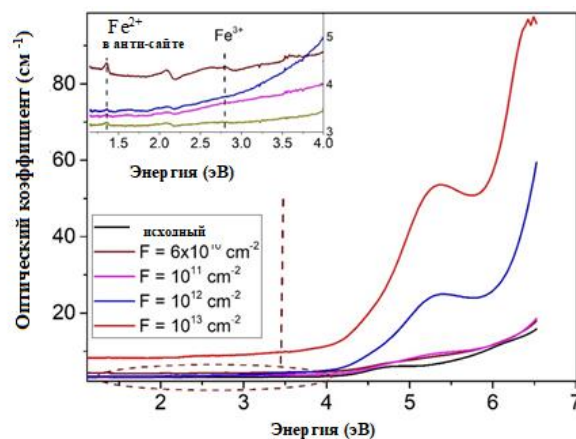


Рисунок 4. Спектры ОП монокристаллов шпинели, облученных ионами 200 МэВ Хе в зависимости от флюенса

Вместе с тем достаточная концентрация анти-сайт дефектов приводит к соответствующим искажениям в фонном спектре. В [41] показано, что стимуляция керамик шпинели электронами с энергией 10 МэВ позволяет формировать дополнительные анти-сайт дефекты. В случае с ионным облучением пробег частиц гораздо ниже, однако создаваемый при этом каскад вторичных соударений должен генерировать катионное перемешивание.

На рисунке 5 представлены результат анализа Рамановских спектров, детектируемых с разной глубины фокусировки лазера, от кристаллической поверхности (111) при облучении флюенсом до  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Регистрируются характерные колебательные моды  $\text{F}_{2\text{g}}(1)$  ( $312 \text{ cm}^{-1}$ )  $\text{E}_\text{g}$  ( $408 \text{ cm}^{-1}$ )  $\text{F}_{2\text{g}}(3)$  ( $670 \text{ cm}^{-1}$ )  $\text{A}_1\text{g}$  ( $768 \text{ cm}^{-1}$ ). Помимо характерных для идеального кристалла Рамановских мод регистрируются также дополнительные моды,  $\text{A}_1\text{g}^*$  ( $720 \text{ cm}^{-1}$ ), и  $\text{E}_\text{g}^*$  ( $385 \text{ cm}^{-1}$ , в основном в виде ассиметричного плеча основной  $\text{E}_\text{g}$  моды).

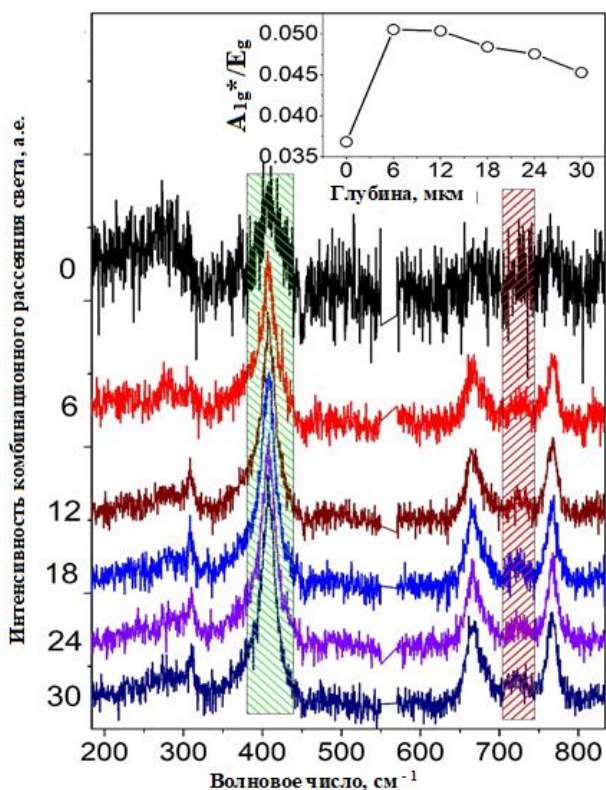


Рисунок 5. Рамановские спектры монокристаллов шпинели, облученных ионами 200 МэВ Хе до флюенса  $10^{13}$  ион/см<sup>2</sup> в зависимости от глубины

На вставке (рисунок 5) представлена зависимость  $A_{1g^*}/E_g$  от глубины фокусировки лазера. С ростом глубины отношение увеличивается, достигая максимального значения 0,05 на глубине 6 мкм и остается практически неизменным до конца пробега иона ксенона  $R = 14$  мкм, с дальнейшим уменьшением до 0,045 на глубине 30 мкм. Согласно [42] Рамановский пик при  $\sim 766$  см<sup>-1</sup> обусловлен внутренними колебаниями структурных единиц  $\text{MgO}_4$ , в то время как Рамановский пик при  $\sim 722$  см<sup>-1</sup> вызван процессом Mg–Al катионного разупорядочения (т. е. образованием структурных единиц  $\text{AlO}_4$ ). Таким образом при облучении ионами 220 МэВ Хе происходит катионное перемешивание вдоль ионного пути.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  обладают исключительной радиационной стойкостью, поэтому шпинель выбрана, как возможная матрица для трансмутации актинидов захватом нейтронов в ядерных реакторах, как матрица для хранения радиоактивных отходов, инертной матрицей ядерного топлива, диагностических окон устройств термоядерного синтеза. Другими направлениями применения являются фотоника, электроника, кристаллофосфоры, лазерные среды, скинтилляторы и дозиметры.

В работе исследовалось оптическое пропускание в ИК области (240–12,500) см<sup>-1</sup>, ОП в интервале (2–7) эВ и РС алюмо-магниевого шпинели, облученной

БТИ Хе, моделирующими воздействие осколков деления ядерного топлива. РС измерялись в конфокальной геометрии, то есть по глубине проникновения иона, от поверхности до 30 мкм. В спектре ОП установлено создание дефектов в анионной подрешетке. Полоса 5,3 эВ, связанная с электронными центрами окраски  $F^+$  и  $F$  типа. Дырочные центры окраски ответственны за полосу  $\sim (3-4)$  эВ. В ближней ИК области облученный кристалл сохраняет прозрачность.

Анализ РС показал разупорядочение катионной подрешетки с созданием анти-сайт дефектов. В РС зарегистрированы дополнительные моды,  $A_{1g^*}$  (720 см<sup>-1</sup>), и  $E_g^*$  (385 см<sup>-1</sup>, в основном в виде асимметричного плеча основной  $E_g$  моды). Рамановский пик 766 см<sup>-1</sup> связан со структурными единицами  $\text{MgO}_4$ , а пик 722 см<sup>-1</sup> вызван процессом Mg–Al катионного разупорядочения, (т. е. образование структурных единиц  $\text{AlO}_4$ ).

*Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP09259669).*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Bronuzzi J., Gkotse B., Glaser M., Gorine G., Mateu I., Pezzullo G. Radiation-hard instrumentation for the CERN Proton Facility // Advanced European Infrastructures for Detectors at Accelerators. – 2019. – No. AIDA-2020-D15. 7. – P. 1–22.
2. Borghi N., Lauritzen B., Lindvold L., Poolton N. Characterization of optical components for the ESS Target Imaging System // Radiation Measurements. – 2020. – V. 136. – P.106329.
3. <https://euro-fusion.org/eurofusion/roadmap/>
4. Feldbach E., Toldsepp E., Kirm M., Lushchik A., Mizohata K., Raisanen J. Radiation resistance diagnostics of wide-gap optical materials // Optical Materials. – 2016. – V. 55. – P.164–167
5. Ibarra A., Hodgson E. R. The ITER project: the role of insulators // Nucl. Instr. Meth. B. – 2004. – V. 218. – P. 29.
6. Gonzales de Vicente, S. G., Hodgson, E. R. & Shikama, T. Functional materials for tokamak in-vessel systems – status and applications // Nucl. Fusion. – 2017. – V.57. – P. 092009.
7. Baubekova G., Akilbekov A., Popov A.I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Zdorovets M., Lushchik A. About complexity of the 2.16 eV absorption band in MgO crystals irradiated with swift Xe ions // Radiation Measurement. – 2020. – S. 135. – P. 106379.
8. Baubekova G., Akilbekov A., Kotomin E.A., Kuzovkov V.N., Popov A.I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Zdorovets M., Lushchik A. Thermal annealing of radiation damage by swift  $^{132}\text{Xe}$  ions in MgO single crystals // Nucl. Instr. Meth. B. – 2020. – V. 462. – P. 163–168.
9. Skuratov V.A., Bujnarowski G., Kovalev Yu. S., O'Connell J., Havanscak K. In situ and postradiation analysis of mechanical stress in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Cr induced by swift heavy-ion irradiation // Nucl. Instr. Meth. B. – 2010. – V. 268. – P. 3023–3026.
10. Skuratov V.A., Kirilkin N.S., Kovalev Yu.S., Strukova T.S., Havanscak K. Depth-resolved photo- and ionolumi-

- nescence of LiF and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // Nucl. Instr. Meth. B. – 2012. – V. 286. – P. 61–66.
11. Gritsyna V. T., Afanasyev-Charkin I. V., Kobyakov V. A., Sickafus K. E. Neutron irradiation effects in magnesium-aluminate spinel doped with transition metals // Journal of nuclear materials. – 2000. – V. 283. – P. 927–931.
12. Seeman V., Feldbach E., Karner T., Maaros A., Shablonin E., Vasil'chenko E., Lushchik A., Mironova-Ulmane N., Popov A. I. Fast-neutron-induced and As-grown structural defects in magnesium aluminate spinel crystals with different stoichiometry // Optical Materials. – 2019. – V. 91. – P. 42–49.
13. Lushchik A., Feldbach E., Kotomin E. A., Kudryavtseva I., Kuzovkov V. N., Popov A. I., Seeman V., Shablonin E. Distinctive features of diffusion-controlled radiation defect recombination in stoichiometric magnesium aluminate spinel single crystals and transparent polycrystalline ceramics // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – P. 7810.
14. Wiss T., Matzke H. Heavy ion induced damage in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , an inert matrix candidate for the transmutation of minor actinides // Radiation measurements. – 1999. – V. 31. – P. 507–514.
15. Weber W. J., Navrotsky A., Stefanovsky S., Vance E. R., Vernaz E. Materials Science of High-Level Nuclear Waste Immobilization // MRS bulletin. – 2009. – V. 34 (1). – P. 46–53.
16. Маматова, Н. Кирилкин, А. Акилбеков, А. Даулетбекова, А. Базарбек Фотолюминесценция алюмо-магнелиевой шпинели, облученной быстрыми тяжелыми ионами // Вестник КазАТК № 3 (126). – 2023. – С. 451–461. [Mamatova, N. Kirilkin, A. Akilbekov, A. Dauletbekova, A. Bazarbek Fotolyuminesentsiya alyumo-magneliyevoy shpineli, obluchennoy bystryimi tyazhelyimi ionami // Vestnik KazATK. – 2023. – No. 3 (126). – P. 451–461. (In Russian)]
17. Jouini A., Yoshikawa A., Brenier A., Fukuda T. & Boulon G.A. Optical properties of transition metal ion doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel for laser application // Physica Status Solidi C. – 2007. – V. 4. – P. 1380–1383.
18. Song E. et al. Thermally stable narrow-band green-emitting phosphor  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ :  $\text{Mn}^{2+}$  toward Wide Color Gamut Backlight Display Application // J. Mater. Chem. C. – 2019. – V. 7. – P. 8192–8198.
19. Rumpungpisan T., Wattanathana W., Sukthavorn K., Nootsuwan N., Hanlumyung Y., Veranitisagul C., Laobuthee A. Novel luminescent PLA/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ : $\text{Sm}^{3+}$  composite filaments for 3D printing application // Materials Letters. – 2019. – V. 237. – P. 270–273.
20. Chen C.-F., Doty F.P., Houk R.J.T., Loutfy R.O., Volz H.M., and Pin Yang, Characterizations of a hot-pressed polycrystalline spinel: Ce scintillator // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – V. 93. – P. 2399–2402.
21. Pan L. et al., 2021. Magnesium aluminate spinel for optically stimulated luminescence dosimetry // J. Alloys Compd. Elsevier. 880. – P. 160503.
22. Jiang H., Zishu Cao, Ruidong Yang, Lei Yuan, Hai Xiao, Junhang Dong Synthesis and characterization of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  thin film as sapphire optical fiber cladding for high temperature applications // Thin Solid Films. – 2013. – V. 539. – P. 81–87.
23. Aizawa, H., Ohishi, N., Ogawa, S., et al. Characteristics of chromium doped spinel crystals for a fiber-optic thermometer application // Review of Scientific Instruments. – 2002. – V. 73. – P. 3089–3092.
24. Klym, H. Ingram A., Hadzaman I., Karbovnyk I., Vasylychshyn I. and Popov A.I. Nanoporous characterization of modified humidity-sensitive  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  ceramics by positron annihilation lifetime spectroscopy method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 503. – P. 012019.
25. Liu K., Zhang R.Y., Lu L., Mi S.B., Liu M., Wang H., Jia C.L. Formation of antiphase boundaries in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  films induced by rough  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (001) substrates // Thin Solid Films. – 2019. – V. 680. – P. 55–59.
26. Fukami, N., Wakamatsu, R., Shinozaki, N. & Wasai, K. Wettability between porous  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  substrates and molten iron // Materialstransactions. – 2009. – V. 50. – P. 2552–2556.
27. Kotomin E., Kuzovkov V., Popov A. I., Maier J. and Vila R. Anomalous Kinetics of Diffusion-Controlled Defect Annealing in Irradiated Ionic Solids // J. Phys. Chem. A. – 2018. – V. 122. – P. 28.
28. Sickafus Kurt E. Structure of Spinel / K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82, no. 12. – P. 3279–329.
29. <http://www.srim.org/>
30. Hosseini, S.M. Structural, electronic and optical properties of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  oxide // Phys. stat. sol. (b). – 2008. – V. 245. – P. 2800–2807.
31. Summers, G. P., White, G. S., Lee, K. H. & Crawford, J. H. Jr Radiation damage in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  // Physical Review B. – 1980. – V. 21. – P. 2578–2584.
32. White, G. S., Jones, R. V. & Crawford, J. H. Jr Optical spectra of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystals exposed to ionizing radiation. // J. Appl. Phys. – 1982. – V. 53. – P. 265–270.
33. Cain, L. S., Pogatschnik, G. J. & Chen, Y. Optical transitions in neutron-irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel crystals. // Physical Review B. – 1988. – V. 37. – P. 2645–2652.
34. Gritsyna, V. T., Afanasyev-Charkin, I. V., Kazarinov, Y. G. & Sickafus, K. E. Optical transitions in magnesium aluminate spinel crystals of different composition exposed to irradiation // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2004. – V. 218. – P. 264–270.
35. Costantini, J. M. et al. Color-center production and recovery in electron-irradiated magnesium-aluminate spinel and ceria // J. Phys.: Condens. Matter. – 2016. – V. 28. – P. 325901.
36. Ibarra, A., Lopez, F. J. & de Castro, M. J. V centers in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinels // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – P. 7256–7262.
37. Lushchik A., Dolgov S., Feldbach E., Pareja R., Popov A.I., Shablonin E., Seeman V. Creation and thermal annealing of structural defects in neutron-irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  single crystal // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. – 2018. – V. 435. – P. 31–37.
38. Seeman V., Feldbach E., Kärner T., Maaros A., Mironova-Ulmane M., Popov A.I., Shablonin E., Vasil'chenko E., Lushchik A. Fast-neutron-induced and as-grown structural defects in magnesium aluminate spinel crystals with different stoichiometry // Optical Material. – 2019. – V. 91. – P. 42–49.
39. Alexander Platonenko, Denis Gryaznov, Eugene A. Kotomin Aleksandr Lushchik Viktor Seemanb, Anatoli I. Popov Hybrid density functional calculations of hyperfine coupling tensor for hole-type defects in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. – 2020. – V. 464. – P. 60–64.

40. Lushchik A., Feldbach E., Kotomin E.A., Kudryavtseva I., Kuzovkov V. N., Popov A. I., Seeman V. & Shablonin E. Distinctive features of diffusion-controlled radiation defect recombination in stoichiometric magnesium aluminate spinel single crystals and transparent polycrystalline ceramics // Scientific reports. 2020. 10:7810 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64778>
41. Kiryakov. A. N., Zatsepin A. F., Shchapova Yu. V., Golyeva E. V. and Pustovarov V. A. Optically Active Defects Induced by 10 MeV Electron Beam in Transparent  $MgAl_2O_4$  Ceramics // ASRTU Conference on Alternative Energy Sino-Russian ASRTU Conference Alternative Energy: Materials, Technologies, and Device. – 2018. – P. 98–108.
42. Satoru Yoshioka, Konosuke Tsuruta, Tomokazu Yamamoto, Kazuhiro Yasuda, Syo Matsumura, Takeharau Sugiyama, Yojiro Oba, Norito Ishikawa, Eiichi Kobayashi, Koji Okudaira. Local structure investigations of accumulated damage in irradiated  $MgAl_2O_4$  // Journal of American Ceramic Society. – 2020. – V. 103. – P. 4654–4663.

## ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯЛЫҚ КСЕНОН ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН $MgAl_2O_4$ КРИСТАЛДАРЫНЫҢ АНИОНДЫҚ ЖӘНЕ КАТИОНДЫҚ ҚАБІЛЕТТІЛІКТЕРІНДЕГІ АҚАУЛЫҚТАРДЫҢ ТҮЗІЛУІ

**А. Акилбеков<sup>1</sup>, А. Даулетбекова<sup>1</sup>, А. Киряков<sup>2</sup>, Г. Аралбаева<sup>1\*</sup>, Ж. Оспанова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup> Орал федералдық университеті, Екатеринбург, Ресей

\*Байланыс үшін E-mail: agm\_555@mail.ru

Бұл жұмыста ядролық отынның бөліну жарықшақтарының әсерін модельдейтін 220 МэВ Хе иондарымен сәулеленген алюминий-магний шпинельінің оптикалық сипаттамалары зерттелген. Тәжірибелер кезінде ИҚ аймағында (240–12500)  $cm^{-1}$  трансмиссиялық спектрлері, (2–7) эВ диапазонындағы оптикалық жұту спектрлері, үлгі бетінен 30 мкм-ге дейінгі ионның ену тереңдігі бойынша Раман спектрі өлшенді. Сәулеленген шпинель кристалдарының оптикалық жұтылу спектрінде (2–8) эВ,  $F^+$  және  $F$  типті электронды түс орталықтарымен байланысты 5,3 эВ аймағында шыңы бар сәулеленуден туындаған жұтылудың кен күрделі жолағы байқалады және саңылаулардың түс орталықтары ~ (3–4) эВ кезінде оптикалық жұтуға жауап берді, ал жақын ИК аймағында кристал өзінің мөлдірлігін сақтады. Раман спектрінде идеалды кристалға тән Раман режимдерінен (мод) басқа қосымша режимдер де  $A_{1g}^*$  (720  $cm^{-1}$ ) және  $E_g^*$  (385  $cm^{-1}$ ), негізгі  $E_g$  режимдері (мод) асимметриялық түрде көрінеді. Иондардың ену тереңдігі ұлғайған сайын  $A_{1g}^*/E_g$  қатынасы артып, максималды мәні 0,05 мкм ден 6 мкм-ге жетеді, Хе иондарының 14 мкм жүрісінің соңына дейін және одан әрі 30 мкм тереңдікте 0,045-ке дейін төмендейді.

**Түйін сөздер:** монокристаллдар,  $MgAl_2O_4$ , жұтылу спектрлары, жылдам ауыр иондар, радиациялық ақаулар, Раман спектрі.

## FORMATION OF DEFECTS IN THE ANION AND CATION SUBLATTICE OF $MgAl_2O_4$ CRYSTALS IRRADIATED BY HIGH ENERGY XENON IONS

**A. Akilbekov<sup>1</sup>, A. Dauletbekova<sup>1</sup>, A. Kiriakov<sup>2</sup>, G. Aralbayeva<sup>1\*</sup>, Zh. Ospanova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup> Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

\*E-mail for contacts: agm\_555@mail.ru

In this work, the optical characteristics of an aluminum-magnesium spinel irradiated with 220 MeV Xe ions, which simulate the effect of nuclear fuel fission fragments were studied. During the experiments, the transmission spectra were measured in the IR region (240–12500)  $cm^{-1}$ , the optical absorption spectra in the range (2–7) eV, the Raman spectra were measured by the ion penetration depth, from the surface to 30  $\mu m$ . In the optical absorption spectrum (2–8) eV of irradiated spinel crystals, a wide complex band of radiation-induced absorption is observed with a peak in the region of 5.3 eV associated with electronic color centers of the  $F^+$  and  $F$  type, and hole color centers are responsible for optical absorption at ~ (3–4) eV. In the near IR region, the crystal retains its transparency. In the Raman spectrum, in addition to the Raman modes characteristic of an ideal crystal, additional modes,  $A_{1g}^*$  (720  $cm^{-1}$ ), and  $E_g^*$  (385  $cm^{-1}$ ), appear mainly in the form of an asymmetric shoulder of the main  $E_g$  mode. As the depth increases, the  $A_{1g}^*/E_g$  ratio increases, reaching a maximum value of 0.05 at 6  $\mu m$ , and remains practically unchanged until the end of the Xe ion range of 14  $\mu m$ , and with a further decrease to 0.045 at a depth of 30  $\mu m$ . That is, when irradiated with 220 MeV Xe ions, cation mixing occurs along the ion path.

**Keywords:**  $MgAl_2O_4$ , single crystals, absorption spectra, swift heavy ions, radiation defects, Raman spectra.