

УДК 546.02, 546.05, 546.06

DOI 10.29039/2413-1725-2025-11-4-307-317

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФОРМ АЛЮМО-МАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Эпп В. Э., Шергин А. В., Белая Е. А.

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинск, Россия
E-mail: nepp.816@mail.ru

В данной работе представлен подбор оптимальных условий для проведения золь-гель синтеза беспримесной и легированной форм алюмо-магниевой шпинели для получения монофазных образцов. В качестве гелеобразующего агента применяли лимонную кислоту. По данным рентгенофазового анализа образцы кристаллизуются в рамках структуры шпинели с пространственной группой симметрии Fd3m. Фаза шпинели формируется при 700°C, а окончательная кристаллизация достигается при 900°C. Таким же способом получены замещенные формы алюмо-магниевые шпинели ионами трехвалентного неодима, однако для них оптимальной температурой является 1000 °C. По данным сканирующей электронной микроскопии образец имеет пористую структуру с размерами пор диаметром от 1 до 12 мкм. Для замещенной шпинели методом спектроскопии диффузного отражения установлено, что для всех образцов наблюдаются 5 электронных переходов, с основного $^4I_{9/2}$ на возбужденные $^4F_{9/2}$, $^2G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2P_{1/2}$ уровни, что характерно для иона трехвалентного неодима. Все переходы лежат в видимой области спектра с дальнейшей излучательной релаксацией в ближней ИК-области спектра.

Ключевые слова: алюмо-магниевая шпинель, золь-гель синтез, легирование, люминофоры, неодим, лазеры, рентгенофазный анализ, спектроскопия диффузного отражения, сканирующая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Алюмо-магниевая шпинель ($MgAl_2O_4$, MAS) является широко распространенной неорганической матрицей, используемой для получения различных функциональных материалов с заданными свойствами для различных нужд. Ее кристаллическая структура представляет собой гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с пространственной группой симметрии Fd3m.

В настоящее время широкое распространение получили алюминатные люминофоры на основе алюмо-магниевой шпинели, легированной ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). В отличие от монокристаллов, благодаря изотропии оптических свойств, большинство исследователей отдает предпочтение получению нанопорошков замещенных форм шпинели. Например, при легировании ионами европия MAS находит применение в качестве светодиодов, твердотельных ламп и люминесцентных термометров [1–3], замещенная ионами тербия алюмо-магниевая шпинель применяется как преобразователь оптического излучения в

производстве электронно-лучевых трубок и дозиметров [4–6]. Алюмо-магниевая шпинель, легированная ионами неодима, имеет широкое применение в качестве термоиндикаторов, а также люминофоров при производстве плазменных дисплеев и в качестве оптической среды в твердотельных лазерах [7–9].

Наиболее распространенными методами синтеза MAS являются твердофазный [10, 11], совместное осаждение [12, 13], а также золь-гель [14, 15]. Последний, в свою очередь, позволяет получать монофазные порошки при температурах ниже 1000 °C, в то время как другими методами температура термообработки варьируется от 1100 до 1600 [16–18]. Однако в литературе уделено мало внимания поиску оптимальных условий для получения монофазных образцов замещенных форм MAS, и как они отражаются на конечных свойствах продукта. Таким образом, целью работы является подбор оптимальных условий золь-гель синтеза MAS, легированной ионами неодима и исследование её оптических свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения монофазных образцов шпинели состава $MgAl_2O_4$ и $Mg_{1-x}Nd_xAl_2O_{4+\delta}$ (где $x=0,05–0,5$ а.е., с шагом 0,05 а.е.) использовали модифицированный метод Печини. В качестве гелеобразующего агента использовали моногидрат лимонной кислоты. Исходными компонентами выступали навески кристаллогидратов нитратов магния и алюминия, взятые в стехиометрическом соотношении. На первом этапе растворяли навеску нитрата магния в 100 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании раствора на магнитной мешалке при комнатной температуре, затем в полученный раствор добавляли нитрат алюминия и продолжали перемешивание до полного растворения. В случае получения замещенных форм аллюмо-магниевой шпинели на этом этапе добавляли различные навески моногидрата ацетата неодима. Далее к раствору добавляли навеску лимонной кислоты и упаривали раствор при температуре 160 °C в течение 5–6 часов до образования геля. Полученные таким способом гели с различным содержанием легирующей добавки прокаливали при разных температурах в диапазоне 600–1000 °C с шагом 100 °C в течение 4 часов. Охлаждение образцов проводили в печи в условиях естественного теплообмена.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3М с излучением CuK α и фокусировкой по схеме Брэгга-Брентано в диапазоне углов детектора 10–70° со скоростью движения детектора 2°/мин. Для идентификации необходимой фазы использовали картотеку JCPDS.

Размер частиц и морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа Jeol JSM-7001F с различной степенью увеличения.

Механизм взаимодействия образцов с излучением исследовали методом спектроскопии диффузного отражения на спектрофотометре Spectrophotometer DS-700D в диапазоне длин волн 400–700 нм с шагом в 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов MAS при различной температуре термообработки и легированных образцов при различной степени легирования ионами неодима представлены на рисунке 1.

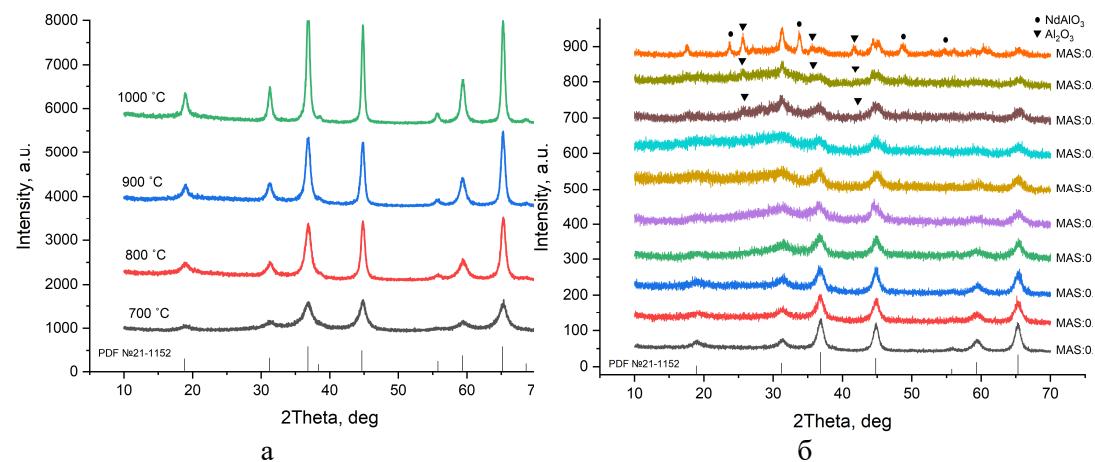


Рис. 1. Дифрактограммы беспримесных образцов MAS при разной температуре термообработки (а) и редкоземельной формы при различной степени легирования ионами неодима (б). Штрих-грамма – карточка для MgAl_2O_4 PDF №21-1152 JCPDS.

Так как все образцы содержат одинаковый набор дифракционных максимумов (рис. 1а), в таблице 1 представлен набор рефлексов для образца, полученного при 900°C.

Таблица 1
Набор дифракционных максимумов для полученных образцов MAS

Угол дифракции 2θ , град	Межплоскостное расстояние d , Å	Относительная интенсивность I , %
18.92	4.690	25.35
31.28	2.859	29.49
36.86	2.438	100
38.50	2.338	7.32
44.84	2.021	80.14
55.70	1.650	9.41
59.40	1.556	37.59
65.24	1.430	85.37
68.50	1.370	4.44

На полученных дифрактограммах присутствуют характерные максимумы для фазы алюмо-магниевой шпинели (табл. 2). Посторонних дифракционных максимумов не наблюдается, что говорит об образовании монофазных продуктов. Следует отметить, что фаза MAS формируется уже при 700°C, кристаллы находятся на начальном этапе роста, об этом свидетельствует то, что дифракционные максимумы являются широкими и низкими по интенсивности. Далее с повышением температуры на дифрактограммах наблюдается перераспределение интенсивностей и площадей рефлексов, что говорит о дальнейшей кристаллизации продукта. Таким образом, оптимальной температурой синтеза является 900°C. Все последующие образцы были получены именно при этой температуре.

Таблица 2
Карточка MgAl₂O₄ (JCPDS PDF №21-1152)

Угол дифракции 2θ, град	Межплоскостное расстояние d, Å	Относительная интенсивность I, %
19.03	4.660	35
31.27	2.856	40
36.85	2.437	100
38.52	2.335	4
44.83	2.020	65
55.66	1.650	10
59.37	1.555	45
65.24	1.429	55
68.64	1.366	4

На дифрактограммах образцов MAS, легированной ионами неодима с содержанием от 0,05 до 0,35 а.е. (рис. 1б) не наблюдается посторонних дифракционных максимумов, таким образом, все образцы кристаллизуются в рамках структуры шпинели. С увеличением концентрации ионов неодима выше 0,35 а.е. наблюдается появление дифракционных максимумов, соответствующих фазе алюмината неодима состава AlNdO₃ (табл. 3). С повышением концентрации легирующей добавки на дифрактограммах наблюдается перераспределение интенсивностей рефлексов с увеличением их площади, что может говорить о нестехиометрическом составе продукта, а именно кислородной нестехиометрии, возникающей при не изовалентном замещении. Так как ионы трехвалентного неодима замещаются в позиции ионов двухвалентного магния, возникают нескомпенсированные связи, и для соблюдения электронейтральности при термообработке в воздушной атмосфере данные связи компенсируются атомами кислорода, нарушая тем самым строение координационного полиэдра, приводящее к искажению изначальной структуры шпинели.

Образование посторонней фазы NdAlO₃ скорее всего связано с достижением предельной концентрации ионов Nd³⁺ в составе решетки шпинели, что в дальнейшем приводит к образованию новой структуры, в которой алюмо-магниевая

шпинель выступает в качестве примесной фазы. Вероятно, из-за большой разницы ионных радиусов ионов Nd^{3+} и Mg^{2+} образование новой структуры с пространственной группой симметрии $\text{R}3\text{m}$ становится энергетически более выгодной.

Таблица 3
Карточка NdAlO_3 (JCPDS PDF №39-487)

Угол дифракции 2θ , град	Межплоскостное расстояние d , Å	Относительная интенсивность I , %
23.71	3.750	86
33.66	2.660	100
33.88	2.644	98
41.58	2.170	58
41.95	2.152	19
48.50	1.876	64
54.51	1.682	24
54.82	1.673	21
60.18	1.536	29
60.34	1.533	53
60.74	1.524	18

На рис. 2 представлены спектры поглощения образцов алюмо-магниевой шпинели, легированной неодимом с различной концентрацией, полученные обратным преобразованием спектров диффузного отражения и график зависимости интегральной интенсивности перехода ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{5/2}$ от степени легирования ионами неодима.

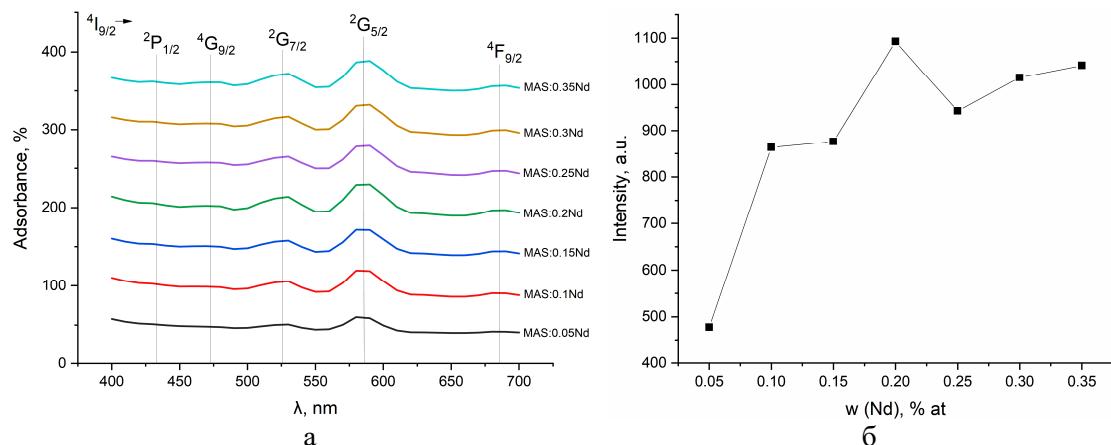


Рис. 2. Спектры поглощения образцов, легированные ионами неодима (а) и график зависимости интегральной интенсивности перехода ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{5/2}$ от степени легирования ионами неодима (б).

Во всех образцах наблюдаются различные электронные переходы (рис. 2а), характерных для иона трехвалентного неодима. В образце с минимальной концентрацией легирующей добавки наблюдается 2 электронных перехода при длинах волн 525 нм и 585 нм с основного $^4I_{9/2}$ уровня на возбужденные $^2G_{7/2}$ и $^2G_{5/2}$ уровни соответственно. При повышении концентрации ионов Nd до 0,15 а. е. включительно, помимо упомянутых переходов появляются полосы поглощения при 473 нм и 685 нм, что соответствует энергии $^4G_{9/2}$ и $^4F_{9/2}$ состояния. С дальнейшим увеличением концентрации активных центров на спектрах наблюдается появление низкоинтенсивного перехода на $^2P_{1/2}$ уровень.

График зависимости интегральной интенсивности (рис. 2б) перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$ от степени легирования ионами неодима показывает, что максимальная интенсивность поглощения наблюдается в образце со степенью легирования Nd³⁺ 0,2 а. е. С увеличением концентрации ионов неодима происходит преобладание безызлучательных процессов, приводящее к концентрационному тушению люминесценции. Причиной данного явления является то, что после возбуждения, энергия одного люминесцентного центра передается другому центру, расположенному рядом. Таким образом, происходит передача энергии, которая теряется при взаимодействии с каким-либо точечным дефектом или поверхностью кристалла.

Для установления оптимальной температуры синтеза образцов MAS со степенью легирования 0,2 а.е. неодима, провели рентгенофазовый анализ и спектроскопию диффузного отражения, результаты которых представлены на рис. 3.

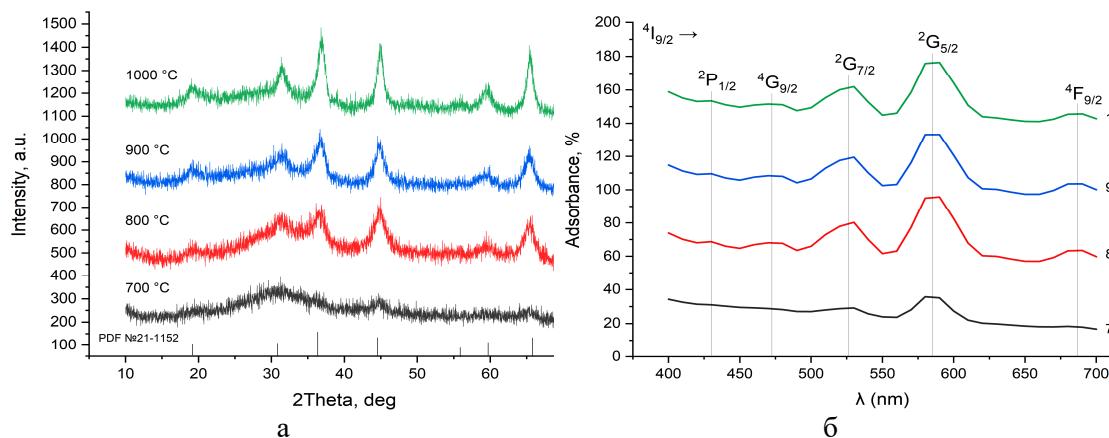


Рис. 3. Дифрактограммы (а) и спектры поглощения (б) для образцов MAS:0.2Nd, синтезированной золь-гель методом при разной температуре термообработки. Штрих-грамма – карточка для MgAl₂O₄ PDF №21-1152 JCPDS.

При 700°C на дифрактограмме (рис. 3а) наблюдается рентгеноаморфное гало, что говорит о начальном этапе роста кристаллов, а также о высокой их дефектности, за счет кислородной нестехиометрии. При увеличении температуры до 800°C наблюдается появление максимумов, характерных для шпинели, однако они являются низкоинтенсивными и уширенными, что говорит о сохранении дефектности,

аналогичная картина наблюдается и при 900 °C. Окончательное формирование фазы шпинели происходит при 1000°C, максимумы становятся более четкими, что говорит о частичной релаксации структуры. Таким образом, за счет различия ионных радиусов Mg²⁺ и Nd³⁺ замедляется процесс упорядочения структуры, и таким образом температура окончательного формирования фазы выше, чем у беспримесной шпинели.

На спектрах возбуждения (рис. 3б) наблюдается набор электронных переходов на различные возбужденные состояния f-оболочки ионов неодима, описанные выше. При 700 °C видна малая интенсивность основных переходов ввиду низкой кристалличности, часть переходов запрещена правилами отбора. При увеличении кристалличности и образования фазы шпинели, запрет частично снимается и основные переходы на высокоэнергетические состояния становятся разрешенными. Следует отметить, что значение интегральной интенсивности перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$ с повышением температуры практически не изменяется, что говорит о четком расположении ионов неодима в позициях ионов магния с практически постоянной величиной искажения координационного полиэдра.

СЭМ-изображения поверхности образца MAS:0,2Nd представлены на рис. 4.

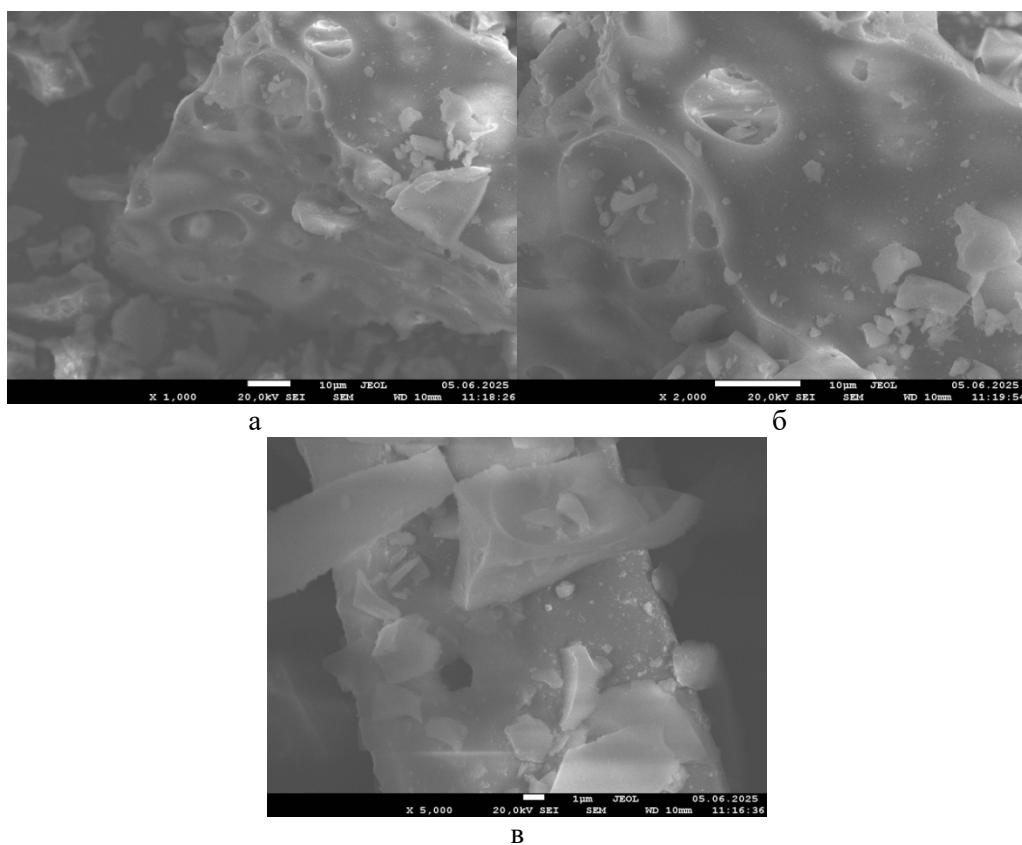


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образца MAS:0.2Nd, полученного при 1000°C, с увеличением х1,000 (а), х2,000 (б), х5,000 (в).

В образце видны наночастицы с размерами в интервале от 100 до 500 нм, большая часть которых агломерирована в кластеры, размер их варьируется от 1 мкм до 40 мкм. Некоторые кластеры имеют в наличии поры диаметром от 1 до 12 мкм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в результате длительной термообработки при высоких температурах (900–1000 °C) сложно получить низкоагломерированные наночастицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы алюмо-магниевой шпинели как беспримесной, так и легированной ионами трехвалентного неодима с различным содержанием легирующей добавки, золь-гель методом в интервале температур 700–1000 °C с использованием лимонной кислоты в качестве гелеобразующего агента.

Согласно РФА, все образцы кристаллизуются в рамках структуры шпинели с пространственной группой симметрии Fd3m. На дифрактограммах показано, что фаза шпинели образуется при 700 °C во всех образцах, а окончательная кристаллизация будет отличаться, для беспримесной шпинели наступает при 900 °C, а для замещенных форм при 1000 °C.

По данным спектров возбуждения установлено, что максимальная интенсивность перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$ наблюдается при степени легирования ионами неодима равной 0,2 а.е. при термообработке 1000 °C. Размер наночастиц по данным сканирующей электронной микроскопии варьируется в диапазоне 100–500 нм, большая часть которых агломерирована в кластеры, размерами от 1 до 40 мкм, с порами диаметром от 1 до 12 мкм.

Список литературы

1. Kumar K. G. Photoluminescence and electrochemical performance evaluation of Eu³⁺ doped MgAl₂O₄ phosphors for LED and energy storage applications / K. G. Kumar, P. B. Bhargav, K. Aravindh, [et al.] // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, №. 24. – P. 36038–36045.
2. Kolesnikov I. E. Mixed-valent MgAl₂O₄: Eu²⁺/Eu³⁺ phosphor for ratiometric optical thermometry / I. E. Kolesnikov, E. V. Afanaseva, M. A. Kurochkin, [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2022. – Vol. 624. – P. 413456.
3. Lu Y. Site occupation and fluorescence properties of MgAl₂O₄: Eu³⁺ phosphors / Y. Lu, J. Wang, Z. Shi, [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2022. – Vol. 137. – P. 106233.
4. Kato T. Dosimetric properties of undoped and Tb-doped MgAl₂O₄ transparent ceramics / T. Kato, Y. Takeuchi, D. Nakauchi, [et al.] // Radiation Measurements. – 2020. – Vol. 135. – P. 106341.
5. Hassanzadeh-Tabrizi S. A. Polymer-assisted synthesis and luminescence properties of MgAl₂O₄: Tb nanopowder / Hassanzadeh-Tabrizi S. A. // Optical Materials. – 2011. – Vol. 33, №. 11. – P. 1607–1609.
6. Valiev D. Synthesis and optical properties of Tb³⁺ or Dy³⁺-doped MgAl₂O₄ transparent ceramics / D. Valiev, S. Stepanov, O. Khasanov, [et al.] // Optical Materials. – 2019. – Vol. 91. – P. 396–400.
7. Boulesteix R. Structural and spectroscopic properties of MgAl₂O₄: Nd³⁺ transparent ceramics fabricated by using two-step Spark Plasma Sintering / R. Boulesteix, A. Maître, K. Lemański, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 722. – P. 358–364.
8. Dereń P. J. Spectroscopic properties of Nd³⁺ in MgAl₂O₄ spinel nanocrystals / P. J. Dereń, K. Maleszka-Bagińska, P. Głuchowski, [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2012. – Vol. 525. – P. 39–43.
9. Golyeva E. V. Nd³⁺ concentration effect on luminescent properties of MgAl₂O₄ nanopowders synthesized by modified Pechini method / E. V. Golyeva, E. I. Vaishlia, M. A. Kurochkin, [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2020. – Vol. 289. – P. 121486.

10. Bocanegra S. A. The influence of the synthesis routes of MgAl₂O₄ on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts / S. A. Bocanegra, A. D. Ballarini, O. A. Scelza, [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – Vol. 111, №2-3. – P. 534–541.
11. Parida S. Synthesis of rGO-reinforced MgAl₂O₄ spinel composites by solid-state powder route mechanism: A comparative analysis between non-reinforced and rGO-reinforced spinel composites / S. Parida, B. B. Palei, P. K. Srivastava // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, №. 12. – P. 21583–21600.
12. Ferreira T. A. S. Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a coprecipitation method / T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, [et al.] // Solid State Sciences. – 2003. – Vol. 5, №. 2. – P. 383–392.
13. Yusmar A. Effect of Zn on dielectric properties of Mn-Zn spinel ferrite synthesized by coprecipitation / A. Yusmar, L. Armitasari, E. Suharyadi // Materials Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 5, №. 7. – P. 14955–14959.
14. Zarei M. Preparation of mesoporous nanocrystalline Ni-MgAl₂O₄ catalysts by sol-gel combustion method and its applications in dry reforming reaction / M. Zarei, F. Meshkani, M. Rezaei // Advanced Powder Technology. – 2016. – Vol. 27, №5. – P. 1963–1970.
15. Sanjabi S. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via modified sol-gel method / S. Sanjabi, A. Obeydavi // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 645. – P. 535–540.
16. Alhaji A. Development of synthesis and granulation process of MgAl₂O₄ powder for the fabrication of transparent ceramic / A. Alhaji, M.H. Taherian, S. Ghorbani, [et al.] // Optical Materials. – 2019. – Vol. 98. – P. 109440.
17. Das P. Synergistic effect of YAG particulate reinforcement on microstructural and thermo-mechanical properties of pressureless sintered MgAl₂O₄ spinel ceramic composites / P. Das, U. Mukherjee, S. K. Sharma [et al.] // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, №. 21. – P. 41892–41903.
18. Zubrzycka P. MgAl₂O₄ spinel with transmittance approaching theoretical value at reduced sintering temperatures / P. Zubrzycka, M. Radecka, T. Graule, [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2024. – Vol. 44, №. 10. – P. 6047–6059.

**FEATURES OF THE FORMATION OF RARE-EARTH FORMS OF
ALUMINUM-MAGNESIUM SPINEL AND THEIR EFFECT ON OPTICAL
PROPERTIES**

Epp V. E., Shergin A. V., Belya E. A.

*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia
E-mail: nepp.816@mail.ru*

This paper presents the selection of optimal conditions for the sol-gel synthesis of pure and alloyed forms of aluminum-magnesium spinel to obtain monophase samples in the temperature range of 700–1000°C. Citric acid was used as a gelling agent. According to the X-ray phase analysis, it was found that the samples crystallize within the framework of the spinel structure with the spatial symmetry group Fd3m. The spinel phase is formed at 700°C, and the final crystallization is achieved at 900°C, followed by an increase in particle size at 1000°C. Substituted forms of aluminum-magnesium spinels with trivalent neodymium ions were obtained in the same way, but the optimal temperature for them is 1000°C. With an increase in the content of the alloying additive up to and including 0.35 atomic units (a.u.), there are no extraneous reflexes on the diffractograms, which indicates the formation of solid substitution solutions. With a further increase in concentration, the

appearance of an extraneous phase of neodymium aluminate is observed on diffractograms. The optimal conditions for heat treatment are a temperature of 1000°C with an exposure time of 4 hours. This is due to the fact that trivalent neodymium ions are embedded in the positions of divalent magnesium ions, due to the difference in ionic radii and the presence of uncompensated bonds, oxygen nonstoichiometry is observed, leading to distortion of the coordination polyhedron and the local environment of neodymium ions. And thus, at 1000°C, the maximum relaxation of the structure is achieved, at which its final crystallization occurs. According to scanning electron microscopy data, the sample has a porous structure with pore sizes ranging from 1 to 12 microns in diameter. For substituted spinel, diffuse reflection spectroscopy revealed that 5 electronic transitions are observed for all samples, from the basic $^4I_{9/2}$ to excited $^4F_{9/2}$, $^2G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$, $^2P_{1/2}$ levels, which is typical for trivalent neodymium ions. The optimal degree of doping with neodymium ions is 0.2 au; with increasing concentration, the intensity of the bands for electronic transitions decreases due to the predominance of nonradiative processes resulting from concentration quenching.

Keywords: alumomagnesium spinel, sol-gel synthesis, doping, phosphors, neodymium, lasers, X-ray phase analysis, diffuse reflection spectroscopy, scanning electron microscopy.

References

1. Kumar K. G., Bhargav P. B., Aravindh K., Ahmed N., Balaji C., Photoluminescence and electrochemical performance evaluation of Eu³⁺ doped MgAl₂O₄ phosphors for LED and energy storage applications. *Ceramics International*, **48** (24), 36038 (2022).
2. Kolesnikov I. E., Afanaseva E. V., Kurochkin M. A., Kolesnikov E. Y., Lähderanta E., Mixed-valent MgAl₂O₄: Eu²⁺/Eu³⁺ phosphor for ratiometric optical thermometry. *Physica B: Condensed Matter*, **624**, 413456 (2022).
3. Lu Y., Wang J., Shi Z., Shi J., Liu Y., He L., Site occupation and fluorescence properties of MgAl₂O₄: Eu³⁺ phosphors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **137**, 106233 (2022).
4. Kato T., Takeuchi Y., Nakachi D., Kawaguchi N., Yanagida T., Dosimetric properties of undoped and Tb-doped MgAl₂O₄ transparent ceramics. *Radiation Measurements*, **135**, 106341 (2020).
5. Hassanzadeh-Tabrizi S. A., Polymer-assisted synthesis and luminescence properties of MgAl₂O₄: Tb nanopowder. *Optical Materials*, **33** (11), 1607 (2011).
6. Valiev D., Stepanov S., Khasanov O., Dvilis E., Polisadova E., Paygin V., Synthesis and optical properties of Tb³⁺ or Dy³⁺-doped MgAl₂O₄ transparent ceramics. *Optical Materials*, **91**, 396 (2019).
7. Boulesteix R., Maître A., Lemäński K., Dereń P. J., Structural and spectroscopic properties of MgAl₂O₄: Nd³⁺ transparent ceramics fabricated by using two-step Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, **722**, 358 (2017).
8. Dereń P. J., Maleszka-Bagińska K., Głuchowski P., Małecka M. A., Spectroscopic properties of Nd³⁺ in MgAl₂O₄ spinel nanocrystals. *Journal of alloys and compounds*, **525**, 39 (2012).
9. Golyeva E. V., Vaishlia E. I., Kurochkin M. A., Kolesnikov E. Y., Lähderanta E., Semencha A. V., Kolesnikov I. E., Nd³⁺ concentration effect on luminescent properties of MgAl₂O₄ nanopowders synthesized by modified Pechini method. *Journal of Solid State Chemistry*, **289**, 121486 (2020).
10. Bocanegra S. A., Ballarini A. D., Scelza O. A., de Miguel S. R., The influence of the synthesis routes of MgAl₂O₄ on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts. *Materials chemistry and physics*, **111** (2-3), 534 (2008).
11. Parida S., Palei B. B., Srivastava P. K., Synthesis of rGO-reinforced MgAl₂O₄ spinel composites by solid-state powder route mechanism: A comparative analysis between non-reinforced and rGO-reinforced spinel composites. *Ceramics International*, **50** (12), 21583 (2024).

12. Ferreira T. A. S., Waerenborgh J. C., Mendonça M. H. R. M., Nunes M. R., Costa F. M., Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sciences*, **5**(2), 383 (2003).
13. Yusmar A., Armitasari L., Suharyadi, E., Effect of Zn on dielectric properties of Mn-Zn spinel ferrite synthesized by coprecipitation. *Materials Today: Proceedings*, **5** (7), 14955 (2018).
14. Zarei M., Meshkani F., Rezaei M., Preparation of mesoporous nanocrystalline Ni- MgAl_2O_4 catalysts by sol-gel combustion method and its applications in dry reforming reaction. *Advanced Powder Technology*, **27** (5), 1963 (2016).
15. Sanjabi S., Obeydavi A., Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel via modified sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, **645**, 535 (2015).
16. Alhaji A., Taherian M. H., Ghorbani S., Sharifnia S. A., Development of synthesis and granulation process of MgAl_2O_4 powder for the fabrication of transparent ceramic. *Optical Materials*, **98**, 109440 (2019).
17. Das P., Mukherjee U., Sharma S. K., Mukhopadhyay S., Sanfui B. K., Synergistic effect of YAG particulate reinforcement on microstructural and thermo-mechanical properties of pressureless sintered MgAl_2O_4 spinel ceramic composites. *Ceramics International*, **50** (21), 41892 (2024).
18. Zubrzycka P., Radecka M., Graule T., Trenczek-Zajac A., Zientara D., Stuer M., MgAl_2O_4 spinel with transmittance approaching theoretical value at reduced sintering temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, **44** (10), 6047 (2024).