

02;05;07;12

## Ударно-волновой синтез допированного хромом ультрадисперсного $Al_2O_3$

© Им Тхек-де, Н.Э. Лямкина, А.И. Лямкин,  
О.П. Подалова, В.В. Слабко, Г.А. Чиганова

Красноярский государственный технический университет  
E-mail: slabko@kgtu.runnet.ru

Поступило в Редакцию 20 декабря 2000 г.

Приведены результаты осуществленного впервые допирования ионами  $Cr^{3+}$  ультрадисперсного порошка  $Al_2O_3$  при ударно-волновом нагружении смеси алюминиевой пудры и хромата аммония продуктами взрыва. Синтезированный порошок состоит в основном из частиц оксида алюминия  $Al_2O_3$   $\alpha$ - и  $\delta$ -модификаций, допированных хромом. Спектры люминесценции  $\alpha$ -фазы идентичны спектрам макрообразца рубина, что свидетельствует о внедрении атомов хрома в решетку алюминия. Полученная  $\delta$ -модификация частиц  $Al_2O_3$ , допированных предложенным методом ионами  $Cr^{3+}$ , представляет собой новый оптический материал.

Разработка новых методов получения оптических материалов является перспективным научным направлением. Большой интерес представляют порошковые материалы, допированные ионами химических элементов, которые широко используются в качестве активаторов при изготовлении люминофоров, в синтезе активированных лазерных кристаллов. Наиболее распространенные активаторы — ионы переходных металлов, редкоземельной группы и группы актиноидов. Физико-химические и оптические характеристики порошковых материалов зависят от способа их получения. В последние годы значительное развитие получили динамические методы синтеза порошков. Ультрадисперсные материалы, полученные таким способом, характеризуются набором необычных физико-химических свойств. Оптические характеристики таких порошков, допированных активаторами, могут отличаться от характеристик аналогичных материалов, полученных традиционными способами. В частности, представляют интерес исследования мелких частиц  $Al_2O_3$  размером несколько десятков ангстрем, допированных

хромом, поскольку они представляют собой объекты с пониженной размерностью.

Суть метода получения ультрадисперсного порошка  $Al_2O_3$  заключается в том, что слой пористого алюминия нагружается от контактного заряда взрывчатого вещества (ВВ) ударной волной, осуществляется разогрев и метание слоя в реагируемую атмосферу.

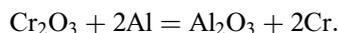
При использовании порошка с высокой начальной пористостью слой ударно-сжатого вещества нагревается до высоких температур. При разлете происходит взаимодействие материала слоя с газами во взрывной камере с образованием ультрадисперсного  $Al_2O_3$  [1]. В данной работе предлагается ударно-волновой метод допирования порошка  $Al_2O_3$  ионами  $Cr^{3+}$ .

Экспериментальная сборка представляла собой заряд ВВ (гексоген насыпной плотности) цилиндрической формы, окруженный слоем смеси алюминиевой пудры ПАП-1 и хроматом аммония в количестве 6 массовых процентов от общей массы смеси. Соотношение выбиралось из расчета, что при максимальном возможном замещении алюминия в кристаллической матрице ионами хрома доля ионов хрома составит 3%. Толщина слоя порошка — 20 мм. Поскольку ставилась цель внедрить атомарный хром в решетку оксида алюминия, то использование металлического порошка хрома и оксида хрома как тугоплавких соединений в исходной смеси нецелесообразно. Исследование спектров люминесценции порошка, при получении которого в качестве допирующей добавки использовалась окись хрома  $Cr_2O_3$ , показало, что в этом случае не происходит внедрение атомов хрома в решетку  $Al_2O_3$ .

Синтез проводили в герметичной взрывной камере в атмосфере воздуха. Выбор хромата аммония  $(NH_4)_2CrO_4$  в качестве допирующей добавки обусловлен тем, что при нагревании до  $200^\circ C$  это соединение энергично сгорает, образуя молекулы окиси хрома [2]:



Получившаяся окись хрома способна образовывать на стадии разлета материала смешанный кристалл с  $Al_2O_3$  либо реагировать с алюминием (алюмотермическое восстановление), образуя атомарный хром:



Образовавшийся таким образом хром способен на стадии синтеза окиси алюминия заместить часть атомов алюминия в решетке.

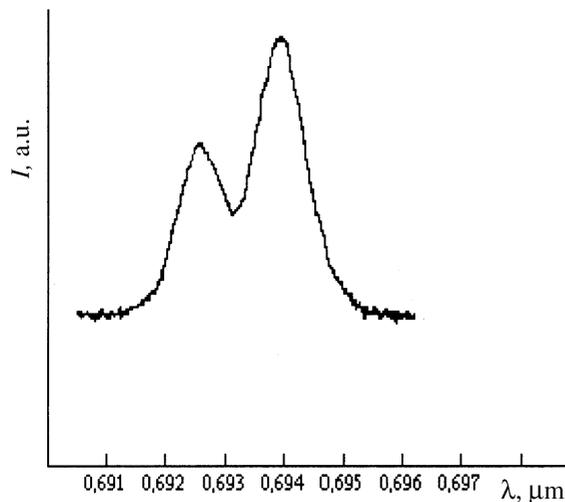
Предполагалось, что при ударно-волновом нагружении смеси алюминиевой пудры и хромата аммония произойдет внедрение ионов хрома в решетку образующейся окиси алюминия.

Синтезированный порошок был разделен на крупную и мелкую фракцию методом отмучивания. Количество крупной, легко осаждаемой фракции составило  $\approx 20\%$ . Большую часть ее представляют бесформенные оплавленные частицы размером  $\sim 200 \mu\text{m}$ , которые являются агломератами из более мелких частиц. После сушки цвет крупной фракции порошка — розовый. Мелкая фракция состоит из частиц со средним размером  $\sim 0.2 \mu\text{m}$  и имеет после сушки зеленоватый оттенок.

Согласно данным, приведенным в работах [1,3], ультрадисперсный порошок, полученный при ударном нагружении слоя пористого алюминия (без допирующих добавок), состоит из окиси алюминия в  $\alpha$ - и  $\delta$ -модификациях и нитридсодержащей фазы окиси, в которой кислород частично замещен азотом. Причем  $\alpha$ -фаза (корунд) содержится преимущественно в крупной фракции. Мелкая фракция содержит метастабильную  $\delta$ -модификацию и оксинитридную фазу окиси типа  $\text{Al}_{(8/3+x/3)}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$ , где  $0.22 < x < 0.5$ .

Различие в окраске мелкой и крупной фаз окиси алюминия, допированной хромом, может объясняться тем, что крупная фракция, состоящая в основном из  $\alpha$ -модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при внедрении в ромбоэдрическую решетку корунда ионов  $\text{Cr}^{3+}$  будет иметь спектральные характеристики, подобные характеристикам розового рубина. Поскольку энергетические уровни ионов-активаторов зависят от типа кристаллической матрицы,  $\delta$ -модификация окиси алюминия, активированная ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , будет иметь иные спектральные свойства и отличаться по цвету от рубина. Для экспериментального доказательства внедрения атомов хрома в решетку оксида алюминия использовалась методика люминесцентного анализа.

Кристаллы рубина, широко используемые в лазерах в качестве активного элемента, обычно получают путем выращивания из расплава смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Они имеют гексагональную ромбоэдрическую кристаллическую решетку ( $\alpha$ -фаза). Спектр люминесценции рубина хорошо известен и состоит из двух резких линий, которые соответствуют переходам с уровней  $\bar{E}$  и  $2A$  на основной уровень  ${}^4A_2$ . Согласно данным [4], при температуре 300 К центры этих линий соответствуют длинам волн  $\lambda = 0.6943 \mu\text{m}$  (линия  $R_1$ ) и  $\lambda = 0.6928 \mu\text{m}$  (линия  $R_2$ ).

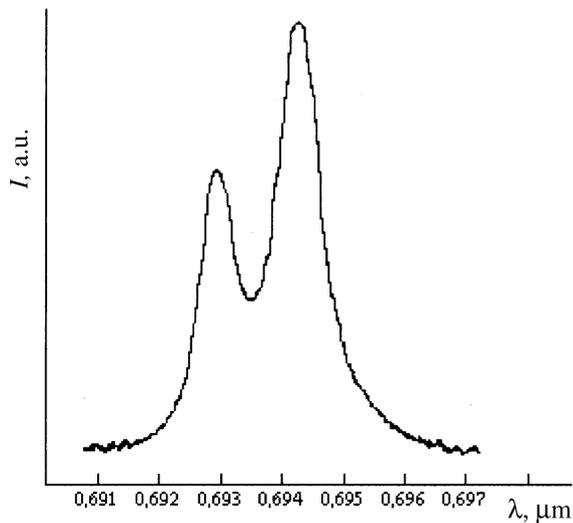


**Рис. 1.** Спектр люминесценции водной суспензии крупнодисперсной фазы окиси алюминия, допированной хромом.

Исходя из предположения о схожести оптических характеристик  $\alpha$ -модификации полученного материала и рубина, была предпринята попытка исследовать спектр люминесценции синтезированного порошка. Регистрация спектров люминесценции синтезированных материалов производилась на установке, в которой для возбуждения люминесценции синтезированного материала использовалось квазинепрерывное излучение второй гармоники  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  лазера с длиной волны  $\lambda = 0.530 \mu\text{m}$ . Эта линия попадает в одну из широких полос поглощения рубина.

Образцы для исследования готовились в виде водной суспензии с концентрацией порошка порядка 0.5% и в виде слоя сухого порошка толщиной около  $100 \mu\text{m}$ , зажато между двумя пластинками из оптического стекла. Как было отмечено выше,  $\alpha$ -фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержится преимущественно в крупной фракции синтезированного порошка. Спектр люминесценции водной суспензии крупнодисперсной фазы окиси алюминия, допированной хромом, представлен на рис. 1.

Мелкодисперсная фракция полученного порошка состоит в основном из  $\delta$ -модификации и почти не содержит  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активирован-



**Рис. 2.** Спектр люминесценции мелкодисперсной фазы после термообработки (сухой порошок).

ной хромом. Попытка регистрации спектра люминесценции мелкой фракции при возбуждении второй гармоники неодимового лазера не увенчалась успехом. Это означает, что спектр  $\delta$ -модификации окиси алюминия, допированной хромом, отличается от спектра рубина и вторая гармоника неодимового лазера, по-видимому, не попадает в полосу поглощения. Известно, что  $\delta$ -фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет гексагональную кристаллическую решетку с удельным весом 2.4. При температуре  $950^\circ\text{C}$   $\delta$ -фаза переходит в гексагональную  $\alpha$ -фазу с удельным весом 3.99 [5]. Мелкодисперсная фракция синтезированного порошка была подвергнута нагреву до  $1200^\circ\text{C}$  в течение получаса. В результате цвет порошка при нагревании изменился — стал бледно-розовым.

Спектр люминесценции мелкодисперсной фазы после термообработки представлен на рис. 2 (сухой порошок).

Как видно из рис. 1, 2, качественно полученные спектры имеют одинаковый вид и состоят из двух достаточно резких, близко расположенных линий с длинами волн  $\lambda = 0.6943 \mu\text{m}$  и  $\lambda = 0.6928 \mu\text{m}$ .

Сравнение со спектром люминесценции рубина [4] показывает, что спектры синтезированной ударно-волновым методом ультрадисперсной окиси алюминия, активированной хромом, с ним схожи.

Таким образом, предложенный метод позволяет получить ультрадисперсную окись алюминия, в решетку которой внедрен атомарный хром. Нужно отметить, что в ряде ультрадисперсных образцов наблюдались дополнительные полосы люминесценции, отсутствующие в макрообразцах. Исследование этих полос и механизма их появления представляет самостоятельный интерес, обусловленный отличием ультрадисперсного состояния от макрокристаллического. Кроме того, известно, что макрообразцов  $\delta$ -фазы  $Al_2O_3$  не существует, так как эта модификация неустойчива. Насколько нам известно из литературы, спектр примесных энергетических состояний хрома в этой фазе не изучался. Поэтому исследование спектров поглощения и люминесценции этой модификации также представляет самостоятельный интерес.

## Список литературы

- [1] Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Ставер А.М. // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 4. С. 93.
- [2] Реми Г. // Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. С. 775.
- [3] Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Терентьева Т.П., Чиганова Г.А. // Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства. Межвузовский сборник. КрПИ. 1990. С. 91.
- [4] Герлих П., Каррас Ч., Кетитц Г., Леман Р. // Спектроскопические свойства активированных лазерных кристаллов. М.: Наука, 1966. 207 с.
- [5] Физико-химические свойства окислов // Справочник. М.: Металлургия, 1978. 455 с.