

Хромсодержащие нанокерамические порошки на основе форстерита и муллита — перспективные материалы для формирования активных лазерных сред и люминофоров

**О.А.Стоцкая, Е.Н.Подденежный, А.А.Бойко, В.М.Богатырев,
Н.В.Борисенко, А.С.Ясюкевич, А.В. Мандрик**

Изучены процессы синтеза форстерита и муллита, легированных наночастицами оксида хрома и ионами хрома на основе золь-гель порошков. Исследован процесс спекания золь-гель порошков с применением в качестве плавня добавки в виде золь-гель стекла $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. РФА установлено, что кристаллическая фаза муллита в керамических образцах, изготовленных с добавлением плавня, активно формируется при температуре 1400°C , а форстерита — при 600°C . Измерены спектры люминесценции керамических образцов. Показано, что муллит, легированный наночастицами Cr_2O_3 , люминесцирует в диапазоне $680 - 1100$ нм, а интенсивность люминесценции зависит от температуры и степени уплотнения керамических образцов. Керамические образцы форстерита, легированного ионами хрома Cr^{4+} , демонстрируют ИК-флюоресценцию в полосе $1000 - 1350$ нм с максимумом на 1150 нм, а интенсивность люминесценции превышает таковую для монокристалла форстерита, активированного хромом.

Введение

В последние годы появился новый класс керамики, так называемая оптическая или прозрачная керамика, которая является перспективной лазерной средой, активированной ионами РЗЭ. В настоящее время материалы такого типа получают путем высокотемпературного спекания в вакууме, а также методами горячего прессования микро- и наноразмерных порошков. К ним относятся керамики на основе оксидов иттрия, лютеция [1, 2], алюмоиттриевого граната и др. [3]. К числу перспективных лазерных материалов для ИК-области спектра можно отнести также форстеритовую $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}^{4+}$ [4] и муллитовую $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2:\text{Cr}^{3+}$ керамики [5, 6].

Ключевыми этапами в технологии получения прозрачных керамик являются способы получения исходных порошков и способы их компактирования. Известные методы получения ультрадисперсных (наноразмерных) порошков силикатов магния и алюминия не обеспечивают в достаточной мере требований, предъявляемых к дисперсионному

составу получаемых материалов. Трудно контролируемые процессы агломерации приводят к формированию полидисперсной системы, в результате чего при термической обработке образуются рыхлые агрегаты, приводящие в конечном итоге к возникновению пор в керамике и кластеров легирующих элементов.

В этом отношении большие преимущества имеет технология получения ультрадисперсных порошков, основанная на золь-гель процессах, позволяющая синтезировать многокомпонентные материалы, снизить температуру синтеза, контролировать морфологию и фазовый состав. Так, работы, проведенные в РХТУ им. Д.И. Менделеева [7, 8], позволили реализовать один из вариантов золь-гель технологии синтеза нелегированного форстеритового порошка и разработать технологию получения плотной и прочной керамики на его основе. Однако вопросы легирования и формирования люминесцирующей керамики авторами не ставились.

При попытках получения ультрадисперсных порошков муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) и керамики для

оптических применений золь-гель методом, авторы работ [9, 10] сталкивались с трудностями управления процессом муллитообразования из-за различных скоростей гидролиза алюминийорганических и кремнийорганических соединений, сильной зависимости протекающих реакций от температуры, концентрации катализатора и других технологических факторов, что приводит к плохой воспроизводимости результатов.

Известен ряд работ [11, 12, 13], в которых рассматриваются вопросы формирования муллитовой фазы в коллоидных системах, в которых исходные ингредиенты находятся в форме оксидов или гидроокисей с размерами частиц 10 – 30 нм, а также приводятся результаты влияния переменных факторов на кристаллическую структуру и морфологию алюмосиликатов. Однако по нашим сведениям исследования, связанные с проблемами легирования муллитовой фазы оксидами хрома для оптических применений, в литературе отсутствуют.

Основной целью настоящей работы являлось исследование процессов синтеза хромсодержащих порошков муллита и форстерита на основе коллоидно-растворной технологии, изучение особенностей спекания полученных материалов с целью получения на их основе плотной керамики, а также исследование люминесцентных характеристик синтезированных материалов в ИК-диапазоне спектра.

Экспериментальная часть

Композиционную коллоидную систему для синтеза порошка форстерита готовили, смешивая насыщенный водный раствор ацетата магния с аэросилом А-380 из расчета получения форстерита стехиометрического состава, и оксидом хрома CrO_3 в качестве легирующего компонента. Для равномерного распределения исходных компонентов в коллоидной системе использовали 5%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС) и УЗ-диспергирование с механическим перемешиванием. Термическое гелеобразование коллоида проводили при температуре 90 ± 10 °С до перевода смеси в пористый ксерогель. Термообработку ксерогеля проводили по следующей программе: нагрев до 600 °С со скоростью 200 °С/ч с выдержкой 1 ч, затем нагревание до 800 °С с той же скоростью и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Образцы порошков для исследований физико-химических и структурных характеристик получали при прокаливании в муфельной печи на воздухе при температурах от 600 до 1000 °С с интервалом 100 °С.

Золь для синтеза порошка муллита готовили из бёмита, аэросила А-380 и аэросила, модифицирован-

ного наночастицами оксида хрома (III) с концентрацией Cr_2O_3 1,1 масс. % (разработка Института химии поверхности НАНУ, г. Киев). Аэросил А-380 и модифицированный аэросил диспергировали в водной среде. После нейтрализации полученного золя до $\text{pH} = 9$ при механическом перемешивании вводили бёмит в количестве, рассчитанном исходя из стехиометрической формулы $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В результате нейтрализации композиционного золя до $\text{pH} = 3$ концентрированной азотной кислотой получили однородный гомогенный гель, в процессе высушивания которого при температуре 90 °С сформировался белый ксерогель. После размола ксерогель подвергали термообработке по следующей программе: нагревание до 600 °С со скоростью нагрева 200 °С/ч и выдержкой 1 ч, затем нагревание до 800 – 1300 °С с интервалом 100 °С, с той же скоростью и выдержкой при конечной температуре 2 ч.

Для интенсификации процессов спекания форстеритовой и муллитовой керамики использовали плавень, который синтезировали на основе золь-гель процесса в виде порошка эвтектического состава $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, с температурой эвтектики 1118 °С (молярное содержание 62% CaO , 14% B_2O_3 и 24% SiO_2) [14]. В качестве исходных реагентов для приготовления композиционного коллоида использовали нитрат кальция, аэросил А-380, борную кислоту и модифицированную целлюлозу. Для этого в насыщенный раствор борной кислоты вводили необходимое количество модифицированной целлюлозы, нитрат кальция и аэросил А-380. Коллоид подвергали УЗ-диспергированию с механическим перемешиванием, гелеобразованию при комнатной температуре, сушке при температуре 100 ± 10 °С. Термообработку ксерогеля проводили по следующей программе: нагревание до 600 °С со скоростью 200 °С/ч и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Полученный порошок растирали до состояния однородного мелкодисперсного порошка и вводили в качестве добавок в спекаемые порошки по 5, 10 и 20 масс.%. Состав исходных реагентов и условия синтеза порошков приведены в табл. 1.

Для улучшения формирования керамических заготовок в качестве технологической связки применяли смесь 70 об.% 10%-ного раствора ПВС и 30%-ного глицерина. Образцы для спекания диаметром и высотой 10 мм изготавливали методом прессования при давлении 0,6 ГПа на гидравлическом прессе П-6. Отпрессованные заготовки спекали в печи на воздухе при соответствующих режимах спекания (табл. 1).

При изучении процессов форстеритообразования, муллитообразования и спекания керамических образцов из исходных соединений исполь-

Состав исходных реагентов и условия синтеза порошков

Тип порошка	Исходные реагенты	Среда, способ диспергирования	Температура, °С		Время, ч	
			сушки геля	обжига	сушки геля	обжига
Форстерит Mg_2SiO_4	A-380 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ Cr_2O_3	5% р-р ПВС, УЗ-активация	90	600 – 1000	24	2
Муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	A-380 ALOOH AXp^{3+}	H_2O , УЗ-активация	90	800 – 1300	24	2
Пламень $CaO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$	A-380 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ H_3BO_3	10% р-р модиф. целлюлозы, УЗ-активация	100	600	24	2

зовали методы рентгенофазового, спектрального анализов (ИК-спектроскопия), растровой электронной микроскопии. Запись дифрактограмм проводили с помощью дифракционного анализатора ДРОН-3 (ЛОМО, С.-Петербург), излучение $Cu K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,15418$ нм), Ni фильтр. Фазовый анализ осуществляли с использованием базы данных JC PDS Database (International Center for Diffraction Data PA, 2001).

Удельную поверхность порошков определяли по методу низкотемпературной адсорбции азота.

Спектры люминесценции керамических образцов муллита, легированных наночастицами оксида хрома, регистрировали методом синхронного детектирования на экспериментальной установке, созданной на базе комплекса СДЛ-2 и системы фазово-чувствительного детектирования SRS83. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа с набором стеклянных фильтров, которые выделяли излучение в спектральном диапазоне от 300 до 650 нм. На входе монохроматора, анализирующего излучение люминесценции, был установлен стеклянный фильтр, отсекающий возбуждающее излучение.

Спектры люминесценции керамических образцов форстерита, легированных ионами Cr^{+4} , записывали на спектрально-измерительном комплексе при возбуждении лампой ДКСШ ($\lambda_{возб} = 280$ нм).

Результаты и их обсуждение

В результате РФА порошкообразных образцов форстерита, синтезированных в интервале температур 600 – 1100 °С, установлено, что при 600 °С появляются слабо оформленные максимумы, характерные для фазы форстерита, а в интервале 1000 – 1100 °С формирование кристаллической структуры форстерита завершается, о чем свидетельствуют максимумы на дифракционных кривых (рис.1).

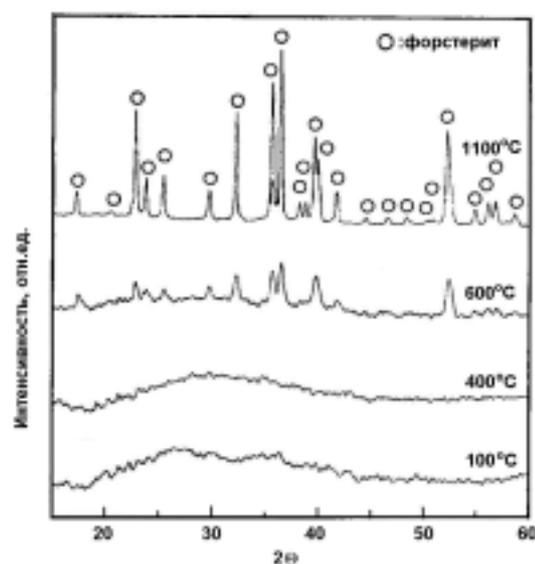


Рис.1 Дифрактограммы порошков форстерита, обработанных при различных температурах на воздухе.

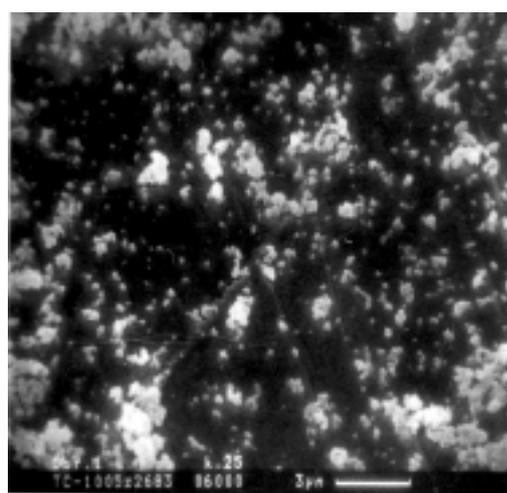


Рис.2 РЭМ-изображение порошков форстерита, синтезированных при 1000 °С.

Данные растровой электронной микроскопии (РЭМ), полученные при съемке образцов порошка форстерита, синтезированных в интервале температур 800 – 1000 °С, свидетельствуют о формировании слабо-агрегированных, рыхлых образований, состоящих из первичных частиц нанометрового масштаба (рис. 2), легко превращающихся в ультрадисперсный порошок при незначительных механических нагрузках.

Анализ дифрактограмм порошков муллита, термообработанных в интервале температур 800 – 1000 °С, показывает присутствие исходных компонентов золь-гель порошков (рентгеноаморфного SiO₂, γ-, δ-Al₂O₃), а для интервала температур 1200 – 1300 °С характерно наличие линий, принадлежащих фазам оксида алюминия (α-Al₂O₃) и кварца (SiO₂). Линии же, соответствующие фазе муллита, отсутствуют. Возможно, процесс образования фазы муллита в данном температурном интервале в порошкообразных образцах затруднен, несмотря на кажущуюся однородность исходной смеси, и для синтеза муллита в данной системе необходимы более высокие температуры. В керамических образцах, спеченных при температуре 1450 °С, основными кристаллическими фазами являются муллит (3Al₂O₃·2SiO₂) и оксид алюминия (α-Al₂O₃) (рис. 3). Присутствие фазы оксида алюминия свидетельствует о том, что процесс образования муллита в данных условиях не завершен. Плавень, вводимый в керамические образцы в качестве добавки, находится при температуре 1450 °С в расплавленном состоянии и, обеспечивая максимальный контакт между частицами оксидов Al₂O₃ и SiO₂, способствует не только спеканию порошка, но и муллитообразованию. На дифрактограмме отсутствуют линии, соответствующие фазам легирующего компонента — оксида хрома и компонентам плавня, ввиду их незначительной концентрации.

Исследован процесс спекания золь-гель порошков форстерита и муллита с применением в качестве

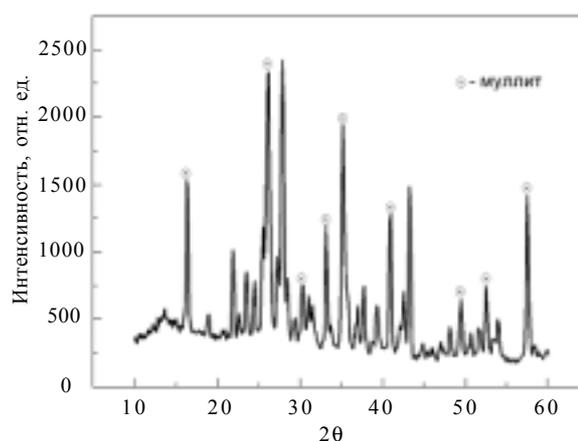


Рис.3 Рентгенограмма муллитовой керамики, 1450°С.

плавня добавки для спекания в виде золь-гель порошка CaO-B₂O₃-SiO₂. Введение в состав массы данного плавня позволяет значительно снизить температуру спекания и улучшить спекаемость керамики [14]. Анализ полученных результатов (табл. 2) показывает, что наибольшая степень спекания достигается при введении 5 масс.% этого плавня. Так, значение удельной поверхности для таких образцов составляет 1,2 м²/г, в то время как для порошков, прокаленных при температурах 1200 и 1300 °С, составляет 50 и 18 м²/г, соответственно. Поскольку данные РФА указывают на незавершенность процесса муллитообразования в данных образцах, представляется возможным улучшение спекаемости керамики за счет оптимизации режима спекания.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции керамических образцов муллита, легированного наночастицами оксида хрома Cr³⁺. Как видно, все образцы демонстрируют широкую полосу люминесценции в диапазоне 680 – 1100 нм, которая соответствует излучению ионов Cr³⁺. Интенсивность люминесценции зависит от температуры и степени спекания керамики. Наивысший сигнал демонстрирует керамический образец, обработанный в пламени

Таблица 2

Режимы спекания и параметры уплотненной керамики

Тип керамики	Массовое содержание плавня, %	Температура, °С		Время спекания, ч	Кажущаяся плотность, г/см ³	Усадка, ΔV/V, %
		синтеза порошка	спекания керамики			
Форстерит	5	800	1450	2	2,93	-93,5
	10	800	1450	2	2,74	-83,1
	20	800	1450	2	2,58	-80,6
Муллит	5	900	1450	2	1,62	-49,8
	10	900	1450	2	1,81	-36,5
	20	900	1450	2	1,69	-30,1
	5	1000	1450	2	1,93	-47,4
	10	1000	1450	2	1,67	-37,1
	20	1000	1450	2	1,72	-39,9

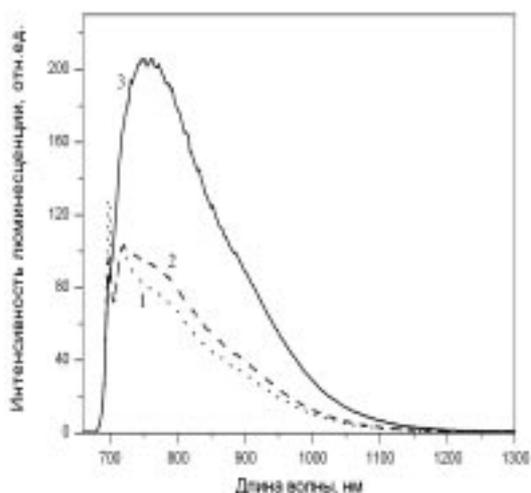


Рис.4 Спектры люминесценции муллитовой керамики: 1 – 10 масс.% плавня, температура спекания 1450°C, синтез порошка при 1000°C, 2 – 10 масс.% плавня, температура спекания 1450°C, синтез порошка при 900°C, 3 – обработка в пламени кислородно-водородной горелки

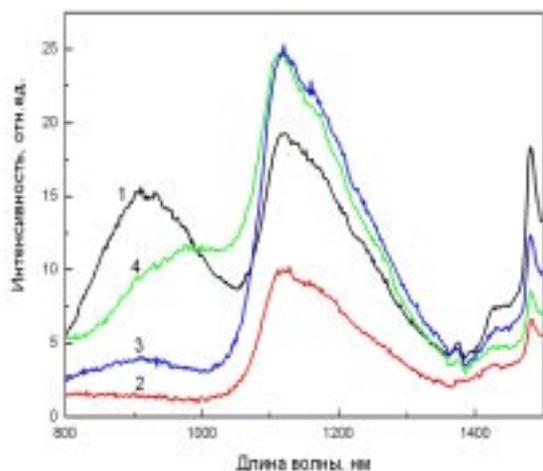


Рис.5 Спектры люминесценции керамики $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$: 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание 1200°C; 3 – 1300°C; 4 – 1400°C

кислородно-водородной горелки с 5%-ным содержанием плавня.

Спектры люминесценции хромсодержащих образцов форстеритовой керамики приведены на рис.5 в сравнении со спектром люминесценции стандартного монокристалла $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$. Спектры люминесценции демонстрируют наличие двух максимумов — при 900 и 1150 нм, что характеризует нахождение в структуре Mg_2SiO_4 ионов Cr^{4+} . Интенсивность люминесценции зависит от температуры спекания керамики — наиболее сильное

свечение наблюдается для керамических образцов Mg_2SiO_4 , обработанных при температурах 1300 и 1400 °С. Однако плечо на 800 – 1000 нм кривой люминесценции $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$, отвечающее трехвалентному состоянию хрома, наименее выражено при 1300 °С, которая таким образом является оптимальной температурой для синтеза лазерной форстеритовой керамики, активированной ионами Cr^{4+} с максимумом излучения на 1150 нм. Впечатляющим фактом является то, что интенсивность люминесценции в обоих случаях превышает таковую для хромсодержащего монокристалла форстерита, полученного методом Чохральского.

Заключение

По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что кристаллическая фаза муллита в керамических образцах, изготовленных на основе золь-гель порошков из бемита и аморфного кремнезема с добавлением плавня, активно формируется при температуре около 1400 °С, в отличие от порошков, обработанных в интервале температур 800 – 1300 °С, где по данным РФА регистрируются исходные компоненты порошков или фазы кварца и оксида алюминия. Аморфно-кристаллическая фаза форстерита при термохимических реакциях ацетата магния и аморфного кремнезема начинает формироваться при температуре около 600 °С, а при температуре 1000 – 1100°C образуется полностью кристаллическая фаза.

Исследован процесс спекания муллитовой и форстеритовой керамики с применением в качестве плавня ультрадисперсного порошка $CaO-B_2O_3-SiO_2$, полученного золь-гель методом. Введение в состав керамики 5 масс.% данного плавня позволило значительно снизить как температуру синтеза муллита, так и температуру спекания керамических образцов.

Изучены спектры люминесценции керамических образцов. Показано, что муллит, легированный наночастицами Cr_2O_3 , люминесцирует в диапазоне 680 – 1100 нм, а интенсивность люминесценции зависит от температуры и степени спекания. При обработке керамических образцов в пламени кислородно-водородной горелки интенсивность ИК-люминесценции увеличивается в два раза. Керамические образцы форстерита демонстрируют ИК-флюоресценцию в полосе 1000 – 1350 нм с максимумом на 1150 нм, что свидетельствует о наличии оптически активной примеси в составе кристаллической фазы форстерита в виде иона хрома Cr^{4+} , а интенсивность люминесценции превышает

таковую для монокристалла форстерита, активированного хромом.

Литература

1. Hitz B. Opt. Lett. 2004, №6, p. 1212 – 1214.
2. Lu J. Appl. Phys. Lett., 2002, v.81, p. 4324 – 4326.
3. Ikesue A. Opt.Mater., 2002, v. 19, p. 183 – 187.
4. Reisfeld R., Kisilev A., Bush A., Ish-Shalom M. J. Non-Cryst. Solids., 1987, v. 91, p. 333 – 350.
5. Felice V., Dussardier B., Jones J.U. et al. Opt. Mater., 2001, v.16, p.269 – 277.
6. Prochazka S., Klug F.S. J. Am. Ceram. Soc., 1983, v.60, no.12, p. 874 – 880.
7. Андрианов Н.Т., Стрельников С.С., Дягилец С.М. Стекло и керамика, 2001, №1, с. 15 – 17.
8. Андрианов Н.Т., Стрельников С.С., Дягилец С.М., Федорова С.Ю. Стекло и керамика, 2002, № 6, с. 16 – 19.
9. Yoldas B.E., Partor D.P. J.Mat.Sci., 1988, v. 23, p. 1855 – 1900.
10. Yoldas B.E. Proc. Int. Conf. Mullite, Tokyo, November 9 – 10, 1990, p. 255 – 261.
11. Huling J.C., Messing G.L. Proc. Int. Conf. Mullite, Tokyo, November 9 – 10, 1990, p. 221 – 229.
12. Балкевич В.А., Беляков А.В., Сафронова Т.А. Стекло и керамика, 1985, №5, с.25 – 27.
13. Беляков А.В. Стекло и керамика, 2003, № 12, с.17 – 20.
14. Орлов С.В. Стекло и керамика, 2005, № 7, с. 15 – 20.

Стоцкая Оксана Анатольевна — УО “Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого”, НИЛ технической керамики и силикатов, старший научный сотрудник. Специалист в области химии твердого тела и золь-гель процессов.

Подденежный Евгений Николаевич — УО “Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого”, НИЛ технической керамики и силикатов, доктор химических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области коллоидной химии и технологии материалов электронной техники и оптики.

Бойко Андрей Андреевич — УО “Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого”, НИЛ технической керамики и силикатов, кандидат физико-математических наук, заведующий (научный руководитель). Специалист в области физики твердого тела и технологии золь-гель процессов.

Богатырев Виктор Михайлович — Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины (НАНУ), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области химии поверхности кремнезема.

Борисенко Николай Васильевич — Институт химии поверхности НАНУ, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области технологии нанесения нанослоев.

Ясюкевич Анатолий Сергеевич — УО “Белорусский национальный технический университет”, НИИ Оптических материалов и технологий, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области спектроскопии люминесцентных материалов.

Мандрик Александр Владимирович — УО “Белорусский национальный технический университет”, НИИ Оптических материалов и технологий, инженер. Специалист в области спектроскопии монокристаллов.