

ОПТИЧЕСКАЯ ОКСИДНАЯ НАНОКЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

¹Шульженко А. А., ²Шевченко А. Д., ¹Соколов А. Н., ¹Гаргин В. Г.,
³Белявина Н. Н., ³Ящук В. Н., ³Березовская Н. Н., ³Белый Н. М.,
³Науменко А. П.

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев

³Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев,
Украина

В настоящее время во многих областях науки и техники используют разнообразные виды керамики, которые представляют собой поликристаллические материалы. Одним из наиболее актуальных направлений является разработка технологий создания прозрачной керамики, т.е. керамики, способной пропускать электромагнитное излучение, и, в частности, оптической керамики для видимой области спектра.

Под оптической керамикой понимают керамику, используемую для передачи или преобразования света в различных участках спектрального диапазона [1]. Прозрачные керамические материалы имеют практически беспористую структуру. В силу этого материалы оказываются способными пропускать свет, сохраняя при этом другие свойства, присущие керамическим материалам аналогичного типа, а в ряде случаев и превосходя их. Так, в результате высокой плотности и отсутствия в большинстве прозрачных керамических материалах стекловидной фазы эти материалы не только более устойчивы, по сравнению с обычными керамическими материалами, к воздействию агрессивных сред, но и имеют высокий класс чистоты поверхности при их механической обработке. Оптическая керамика не имеет плоскостей спайности, ее механические свойства изотропны и приближаются к механическим свойствам стекол. Распространение трещин блокируется наличием поликристаллической структуры. Комбинация светопрозрачности, высокой плотности и возможности получения изделий с высоким классом чистоты поверхности способствует тому, что области применения прозрачных керамических материалов значительно расширились, по сравнению с использованием обычных материалов аналогичного состава.

Концепции получения прозрачной для видимого света керамики были разработаны 40 лет назад, однако до сих пор контролируемый синтез подобных материалов с требуемыми параметрами является сложной задачей.

В принципе, чем меньше размер зерен и число дефектов, тем выше должна быть прозрачность материала. Поэтому современные методы получения прозрачных керамик основаны, главным образом, на

использовании нанопорошков оксидов, сульфидов, фторидов, которые являются материалами для нанотехнологии [1–3].

Среди этих материалов представляют интерес дисперсные порошки оксида алюминия и диоксида циркония как перспективные нанофазные материалы для изготовления прозрачной керамики [4, 5]. Они обладают уникальными свойствами (развитая поверхность, специфический фазовый состав и малые размеры частиц). Это открывает широкие возможности для новых эффективных и нетрадиционных применений керамических нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 .

Нанокерамика формируется путем спекания предварительно уплотненных наночастиц. Результаты прессования и спекания существенно зависят от свойств исходных нанопорошков. Для обеспечения высокой прозрачности материала он должен, в частности, иметь практически беспористую структуру, реализация которой является технологически сложной задачей, поскольку наночастицы, как правило, имеют сложную морфологию (не всегда сферическую). Важно также обеспечить химическую чистоту и необходимый фазовый состав готовых изделий. Эти условия тяжело выполнить традиционными методами формования порошков (шликерное литье, экструзия, статические виды прессования), поэтому актуальной задачей является использование новых методов консолидации порошков, к которым, в первую очередь, относится техника сверхвысоких давлений.

Цель работы – исследование спектров оптического поглощения оксидных нанокерамик ZrO_2 и Al_2O_3 , полученных в условиях сверхвысокого давления (~7,5 ГПа) и температуры в диапазоне 20–1400 °С.

Основанием для проведения такой работы являются ранее полученные экспериментальные данные по барической (7,5 ГПа) обработке при комнатной температуре диоксида циркония, которые показали возможность получения прозрачной керамики с использованием техники высоких давлений [6]. Полученный результат объясняется с позиций самоорганизации системы наночастиц в условиях внешних механических воздействий, которая заключается в ориентированном присоединении частиц под влиянием высоких давлений и совершенствовании границ между ними. Благодаря сильному взаимодействию частиц между собой в системе реализуются коллективные сдвиги и повороты групп частиц без потери связи с соседними частицами подобно протеканию пластической деформации кристаллических твердых тел на мезоуровне.

1. Исходные материалы и методика эксперимента. Для исследования были выбраны нанопорошок $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный по технологии химического факультета МГУ [7] и нанопорошок ZrO_2 . Рентгенографическими исследованиями было установлено, что нанопорошок диоксида циркония относится к моноклинной кристаллографической модификации. Исследуемые порошки имели чистоту 99,99%.

Спекание проводили в аппарате высокого давления типа «тороид» с диаметром центрального углубления 30 мм [8].

Основной объем рентгеноструктурных исследований проводился на аппаратуре и с использованием методик, разработанных сотрудниками лаборатории металлофизики кафедры физики металлов физического факультета Киевского национального университета им. Тараса Шевченко [9].

Рентгеновские исследования по определению фазового состава опытных образцов выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в медном фильтрованном излучении.

Спектры оптического поглощения образцов регистрировались на автоматизированном спектральном комплексе, на базе одинарного монохроматора МДР-3 при комнатной температуре в широком спектральном диапазоне (370–1100 нм). В качестве источника света использовались галогенная и дейтериевая лампы, а спектры регистрировались с помощью двух фотоэлектронных умножителей ФЭП-62 и ФЭП-100 в зависимости от измеряемого диапазона.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены с помощью автоматизированного спектрального комплекса на базе двойного решеточного спектрометра ДФС-24 (ЛОМО, Россия) в геометрии обратного рассеяния света. В качестве источника возбуждения служил аргоновый лазер с длиной волны накачки $\lambda_L=514.5$ нм.

Спектры флюоресценции и возбуждения флюоресценции были получены при комнатной температуре с использованием спектрофлюориметра Cary Eclipse фирмы Varian (Австралия).

2. Экспериментальные результаты. Нанопорошок $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ термообрабатывали при температурах 200 и 1000 °С и давлении 7,5 ГПа. Полученные образцы имели достаточную как для функционального материала механическую прочность.

Рентгенографическими исследованиями установлено, что при давлении 7,5 ГПа и температурах ниже температуры 1000 °С модификационных изменений в структуре оксида алюминия не происходит, а при более высоких температурах выше наблюдается появление других кристаллохимических фаз (AlOOH и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2\text{O}$) и имеет место кристаллографическое преобразование $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 1 представлен внешний вид этих же образцов толщиной 1 мм, не подвергавшихся механической обработке.

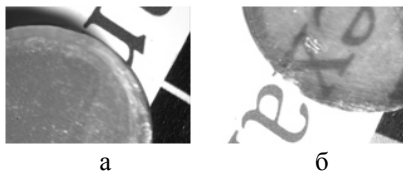


Рис. 1. Оценка степени прозрачности керамики, полученной из нанопорошка $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре 200 °С (а) и 1000 °С (б)

Как следует из рисунка, керамика из нанопорошка оксида алюминия, несмотря на то, что баротермические параметры не отвечали параметрам получения кубической модификации оксида алюминия, имеет удовлетворительную прозрачность, которую, очевидно, можно повысить за счет оптимизации технологических параметров спекания и изучения физико-химических и кристаллофизических процессов, протекающих при формировании структуры керамики в условиях высоких давлений и температур. Кроме того, видим, что присутствие в составе керамики таких кристаллохимических фаз, как AlOOH и $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{O}$ не влияют на прозрачность нанокерамики.

На рис. 2 приведен спектр оптического поглощения образца нанокерамики из оксида алюминия, полученный при температуре 1000 °С.

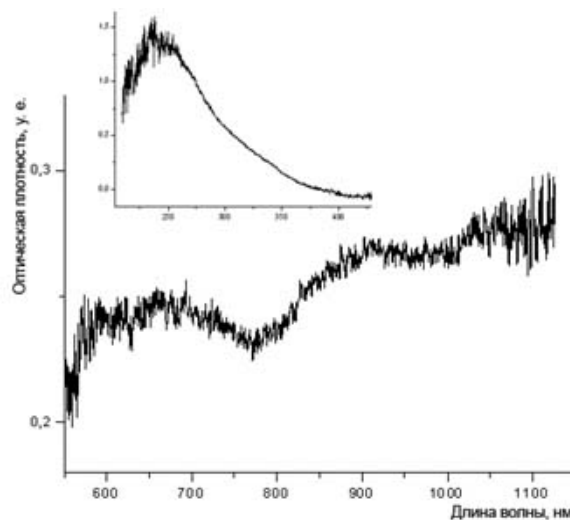


Рис. 2. Спектр оптического поглощения образца нанокерамики из оксида алюминия, полученный при температуре 1000 °С

В спектре поглощения образца оксида алюминия отчетливо наблюдается минимум поглощения при 773,5 нм и слабая особенность в области 340 нм.

Наряду с образцами из $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ были получены образцы керамики из нанопорошка ZrO_2 при давлении 7,5 ГПа и температурах 20, 500 и 600 °С. Как показали эксперименты при более высоких температурах наблюдается ухудшение прозрачности керамики.

На рис. 3 приведен спектр поглощения образцов нанокерамики диоксида циркония, полученных при 7,5 ГПа и температурах 20, 500 и 600 °С. Как видно из рисунка у образца, полученного при 500 °С, наблюдаются слабые полосы с максимумами 448; 463,6; 553,6; 576 нм, у

образца, полученного при 600 °С, – полосы с максимумами 448; 463; 477; 554; 583 нм, а у образца, полученного при комнатной температуре, также регистрируются слабые полосы с максимумами 437; 454; 491 нм.

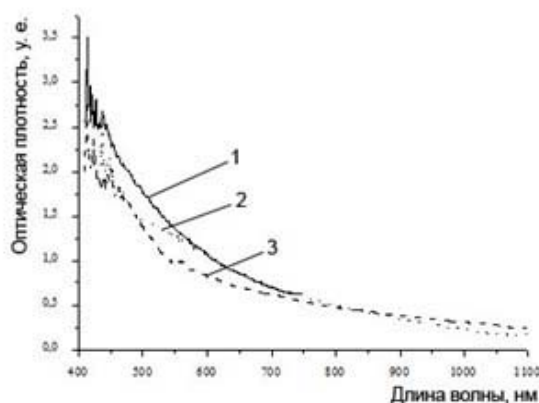


Рис. 3. Спектр поглощения образцов нанокерамики диоксида циркония, полученных при давлении 7,5 ГПа и температурах 20 °С (1), 500 °С (2) и 600 °С (3)

Полученные спектры поглощения исследованных оксидных керамик на основе нанопорошков ZrO_2 и Al_2O_3 показывают, что эти керамические материалы пропускают свет в видимой области спектра (400 до 800 нм). Для измерения спектров поглощения существенным является толщина образца.

Анализ спектров комбинационного рассеяния света (КРС) образцов оксидных нанокерамик показал, что в случае образца Al_2O_3 в спектре КРС зарегистрирована только одна слабая полоса с максимумом ~ 97 нм.

Характерной особенностью спектров всех образцов ZrO_2 является наличие сильного люминесцентного фона. Однако, даже в случае малого соотношения сигнал/шум (особенно для образца, полученного при 600 °С) в спектрах надежно зарегистрированы все полосы, характерные для моноклинной модификации диоксида циркония (рис. 4).

О высоком качестве и сформированной кристаллической решетке образца, полученного при комнатной температуре и давлении 7,5 ГПа, свидетельствуют спектры флюоресценции с максимумом 405 нм и соответственного спектра возбуждения флюоресценции с максимумом 335 нм (рис. 5). Группа полос в области 45–600 нм, по-видимому, отражает наличие кислородных вакансий.

Небезынтересным является факт наличия аналогичных полос в спектре флюоресценции оксида алюминия.

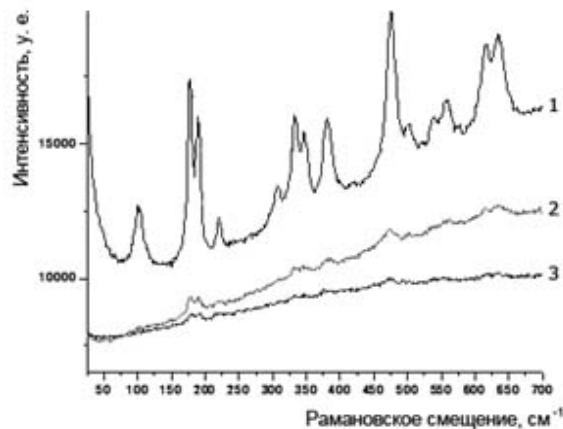


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света образцов нанокерамики диоксида циркония, полученных при давлении 7,5 ГПа и температурах 20 °С (1), 500 °С (2) и 600 °С (3)

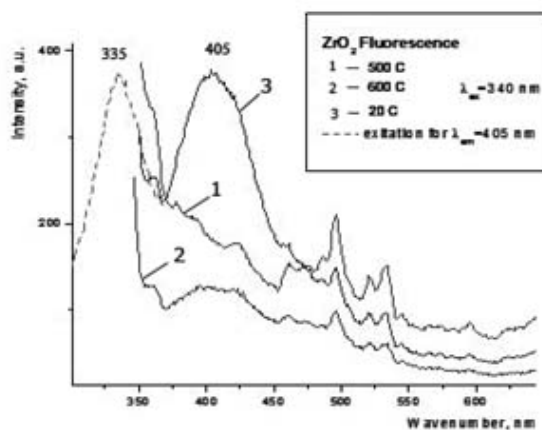


Рис. 5. Спектры фотолуминисценции образцов нанокерамики диоксида циркония, полученных при давлении 7,5 ГПа и температурах, 500 °С (1), 600 °С (2) и 20 °С (3)

3. Выводы. Впервые в условиях высокого давления (7,5 ГПа) и температуры (1000 °С) при использовании нанопорошков Al₂O₃ кристаллической δ-модификации была получена оптически прозрачная керамика.

Экспериментально установлено, что при баротермичной обработке при давлении 7,5 ГПа и температуре 1000 °С происходит кристаллографические превращения δ-Al₂O₃ в α-Al₂O₃ модификацию.

Установлено, что присутствие в составе керамики таких кристаллохимических фаз, как AlOOH и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_\text{O}$ не влияют на прозрачность нанокерамики.

Для образцов, полученных при спекании нанопорошков при высоких температурах, было зарегистрировано максимум пропускания в области 700–750 нм. Для различных образцов наблюдались слабые полосы поглощения при 428, 437, 463, 557, 635 нм, которые, очевидно, существенно зависят от условий получения нанопорошков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кертман А. В. Оптическая сульфидная керамика // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – т.6, № 2. – С. 93–98.
2. Pat. 7708968 USA, IC³ C01F 17/00; C01B 13/00; C01G 29/00; C01G 30/00; C01G 41/02; C01G 9/02. Nano-scale metal oxide, oxyhalide and oxysulfide scintillation materials and methods for making same / V.A. Clothier et al. – Publ. 04.05.10.
3. Федоров П.П., Осико В.В., Басичев Т.Т. и др. Оптическая фторидная нанокерамика // Российские нанотехнологии. – 2007. – т.2, № 5–6. – С. 95–105.
4. Керамические материалы. Свойства, технологии, применения / Пер. с англ., Картер С., Нортон М. – М.: Интеллект. – 2009. – 1200 с.
5. Структура и свойства нанокерамики на основе оксида алюминия / С. Бардаханов, А. Ким, В. Лысенко и др. – 2009. – № 2. – Web: <http://www.nanoindustry.su/issue/2009/2/5>.
6. Константинова Т.Е., Шевченко А.Д., Шульженко А.А. и др. Почему диоксидциркониевая керамика может быть прозрачной? // Тезисы докладов 10-й Международной конференции «Высокие давления–2008. Фундаментальные и прикладные вопросы» 16–20 сентября 2008 г. Судак, Крым. – Донецк, 2008. – С. 122.
7. Новая наукоемкая технология мелкокристаллических материалов. Рекламный проспект. – М.: Хим. факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000. – 8 с.
8. Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F. & Novikov A. P. Device of toroid type for high pressure generation. // High Temp. High Press. – 1977. – v.9. – P. 637–639.
9. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II міжнар. конф. «КФМ 97». – Львів. – 1997. – С. 260–261.