

УДК 546.621:542.12.22

## ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРУНДА, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ В СУПЕРКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

М.Н. Данчевская, Ю.Д. Ивакин, О.Г. Овчинникова

*(кафедра физической химии; e-mail: mardan@kge.msu.ru)*

**Изучены механические и оптические свойства мелкокристаллического корунда, легированного хромом в суперкритическом водном флюиде при 400–410°C ( $P_{H_2O} = 26–29$  МПа). Установлено, что при введении хрома в структуру корунда в процессе его синтеза изменяются размер, габитус и свойства кристаллов. При содержании хрома в корунде ~0,1 мас.% наблюдается оптимизация его свойств: увеличивается размер кристаллов, возрастает их прочность, усиливается интенсивность красной люминесценции. При больших концентрациях хрома характеристики корунда ухудшаются. Низкотемпературное легирование корунда в процессе его синтеза позволяет получать хорошо ограненные кристаллы размером до 500 мкм с равномерно распределенным по объему хромом, обладающие хорошими механическими и оптическими свойствами.**

Корунд, легированный хромом, широко изучен в связи с созданием и использованием на его основе рабочего элемента оптического квантового генератора в красной области спектра. Традиционный способ получения легированного корунда выращиванием монокристаллов из расплавов при высокой температуре (выше 1200°) позволяет получать крупные кристаллы, имеющие дефекты, появление которых обусловлено температурным напряжением, возникающим при росте кристаллов.

В настоящей работе рассматриваются особенности физико-химических свойств мелкокристаллического корунда, легированного хромом в процессе его синтеза в суперкритическом водном флюиде.

Как было показано ранее [1–3], образование корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) из гидраргиллита ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ) в атмосфере водного флюида (при  $T > 380^\circ$ ) протекает через стадию существования промежуточного продукта – бемита ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ). Бемит, как фаза, устойчив до 380°. При более высокой температуре в атмосфере суперкритического водного флюида он превращается в корунд. Исследование процесса внедрения хрома в бемит при термопаровой обработке показало, что включение ионов хрома в решетку бемита происходит при температуре  $>250^\circ$ . Процесс легирования завершается при образовании корунда.

### Экспериментальная часть

Легирование хромом корунда в процессе его синтеза проводили путем термопаровой обработки смеси гидраргиллита (торговая марка ГД-00, производства Пикалевского глиноземного комбината) и раствора

бихромата аммония. Гидраргиллит во вкладыше заливали водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , смесь тщательно перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 1 сут. Затем смесь во вкладыше помещали в лабораторный автоклав объемом 17 см<sup>3</sup>, на дно которого снаружи вкладыша заливали воду в количестве, необходимом для достижения определенного давления пара воды при заданной температуре. Герметизированный автоклав помещали в нагретую печь. После изотермической выдержки в печи при 270° в течение 1–2 сут, а затем при 400–410° ( $P_{H_2O} = 26–29$  МПа) в течение 4–5 сут автоклав охлаждали, погружая нижнюю часть в воду. Образец синтезированного корунда, легированного хромом, извлекали из автоклава, промывали дистиллированной водой и высушивали. Далее проводили физико-химические исследования синтезированных образцов.

Прочность кристаллов на раздавливание измеряли на приборе “*Dia Test-S*”. Определяли усилие, необходимое для раздавливания отдельных кристаллов с усреднением результатов измерений для 50 кристаллов. Измерения ЭПР выполняли в  $X$ -диапазоне на радиоспектрометре “*RS E-109 Varian*” при комнатной температуре. При расчете экспериментальных  $g$ -факторов в качестве сигнала сравнения использовали сигнал ДФПГ. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре “ДРОН-3М” в отфильтрованном  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении. Электронно-микроскопические снимки сняты на приборе “*Cam Scan Series 2*”. Спектры фотолуминесценции записывали на приборе “СДЛ-2М” при комнатной температуре в области 260–800 нм. Люминесценция возбуждалась линией ртути 254 нм,

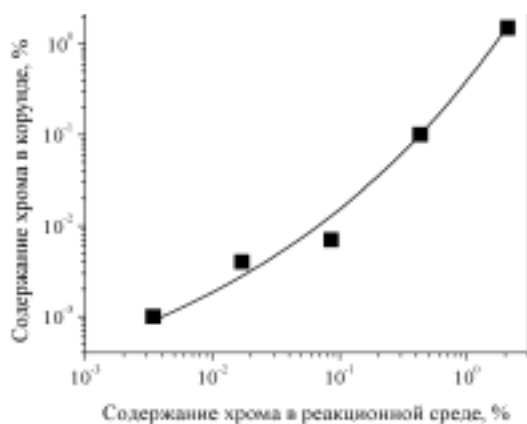


Рис. 1. Зависимость содержания хрома в синтезированном корунде от его исходного содержания в реакционной среде

выделенной из света ртутной лампы СВД-120А, работающей в условиях тлеющего разряда. Интенсивность люминесценции измеряли в режиме счета фотонов.

Содержание хрома и других примесных элементов в корунде определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра в дуге постоянного тока на спектрометре “ДФС-8”.

### Результаты и их обсуждение

Вхождение ионов хрома в глиноземную матрицу начинается на стадии формирования и совершенствования структуры бемита. В связи с этим изотермическую выдержку реакционной системы проводили ступенчато: сначала при 270° (образование бемита), а затем при 400 или 410° (образование корунда).

Содержание хрома в синтезированном корунде зависело от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , внесенного в реакционную зону. На рис. 1 приведена зависимость содержания хрома в корунде, синтезированном в атмосфере водного флюида при 410° и давлении 29 МПа за 4 сут (с предварительной выдержкой автоклава при 270° в течение 1 сут), от количества хрома в автоклаве. Общее количество хрома в реакционной среде в автоклаве выражалось в массовых про-

центах по отношению к массе корунда при полном превращении гидраргиллита в корунд. На рис. 1 показано, что с ростом концентрации хрома в реакционной среде отношение содержания хрома в синтезированном корунде к начальному содержанию хрома в реакционной среде увеличивается от 0,2 до 0,4.

Рост концентрации хрома в реакционной среде влияет на скорость образования корунда. При низких концентрациях в реакционной зоне  $\text{Cr}^{6+}$  (до 0,3 мас.%) в указанных выше условиях синтеза происходит полное превращение гидраргиллита в корунд. Однако при концентрации хрома в реакционной зоне выше 0,3 мас.% процесс замедляется, и в конечном продукте синтеза кроме кристаллов корунда бывают заметны сферические частицы агломератов оставшегося бемита (рис. 2).

При низких концентрациях хрома кристаллы корунда имеют преимущественно бипирамидальную изометрическую форму (рис. 3). С повышением содержания хрома кристаллы начинают приобретать ромбоэдрическую форму и форму усеченных бипирамид (рис. 2, а). При этом распределение кристаллов по размерам также изменяется. На рис. 4 представлены результаты ситового анализа некоторых образцов корунда с разной концентрацией хрома в структуре. Первая диаграмма относится к нелегированному образцу корунда. Размер кристаллов основной фракции разных образцов корунда проходит через максимум при 0,1 мас. % хрома в корунде. Размер кристаллов основной фракции этого образца лежит в интервале 250 – 350 мкм (рис. 4).

На поверхности граней кристаллов корунда, синтезированных в среде с большим содержанием легирующего компонента (более 0,4% хрома), видны ступени роста (рис. 2, с) и ростовые дефекты (рис. 5), покрытые мелкими частицами бемита и тонкими первичными пластинками корунда. При увеличении времени термопаровой обработки эти пластины, срастаясь с гранью, сглаживают дефекты поверхности.

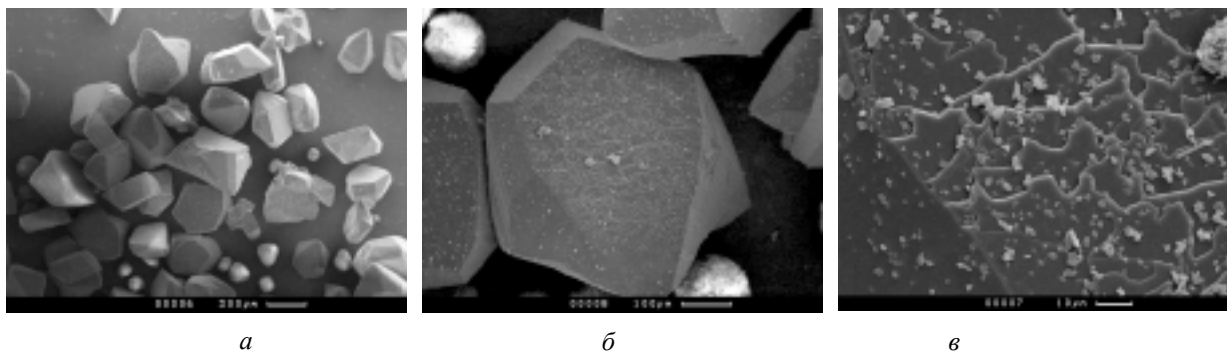
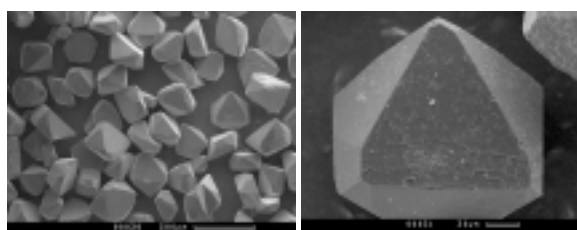


Рис. 2. Микрофотографии легированного хромом корунда (0,43 % в реакционной среде): а – общий вид кристаллов; б – вид одного кристалла; в – участок поверхности кристалла



*a*

*b*

Рис. 3. Микрофотографии легированного хромом корунда (0,09 % в реакционной среде): *a* – общий вид кристаллов; *b* – вид одного кристалла

Одним из наиболее важных показателей совершенства кристаллов является их прочность на раздавливание, поскольку эта характеристика зависит от наличия в кристалле макро- и микродефектов. В таблице представлены измеренные значения прочности кристаллов корунда, легированного хромом, и указан соответствующий класс по алмазной классификации. Следует отметить большую разницу между средними и максимальными значениями прочности, которая, очевидно, вызвана отличием габитуса отдельных кристаллов и наличием двойниковых кристаллов. С увеличением размера кристаллов различных фракций одного образца их прочность возрастает. Для сравнения прочности разных образцов корунда, легированного хромом, выбрана фракция 200/140.

Из данных, приведенных в таблице, судя по средним величинам прочности кристаллов корунда фракции 200/140, следует, что наиболее прочными являются кристаллы у образца корунда, содержащего 0,1% хрома. Дальнейшее повышение содержания хрома в корунде ведет к снижению его прочности.

Своеобразие корунда, синтезированного в атмосфере суперкритического водного флюида, заключается в большом количестве вакансионных дефектов и гидроксильных групп в его структуре [4–6]. Это проявляется как в механических, так и в оптических свойствах синтезированных кристаллов корунда.

Фотолюминесценция, как структурно-чувствительное свойство, отражает наличие анионных вакансий в форме F-центров (заряженные и нейтральные вакансии), которые могут генерироваться излучением различной природы, термообработкой в активных средах, а также механической обработкой. Спектр фотолюминесценции F-центров характеризуется полосами (нм): 410–440 (F); 320–340 (F<sup>+</sup>); 370–390 (F<sup>++</sup>) [7–9].

Для всех синтезированных в суперкритическом водном флюиде образцов корунда характерны полосы свечения в коротковолновой части спектра люминесценции, из которых наиболее интенсивные расположены около 370 и 440 нм. Эти полосы могут быть отнесены к собственным дефектам структуры типа кислородных вакансий (F-центры). Интенсивность полос люминесценции F-центров имеет максималь-

Номер образца	Фракция, мкм	Величина фракции, %	Среднее значение прочности, Н	Максимальное значение прочности, Н	Класс порошка по алмазной классификации	Содержание хрома в корунде, мас. %
1	200/140	27,3	28,1	95,0	AC32	0,0005
2	200/140	14,9	42,6	337,0	AC50	0,001
3	200/140	21,2	28,1	104,0	AC32	0,004
	140/100	50,7	20,6	83,0	AC20	
4	200/140	33,1	44,0	140,0	AC65	0,007
5	200/140	3,8	47,8	128,0	AC65	0,1
	300/250	53,1	89,7	206,9	AC80	
6	200/140	5,4	24,3	89,0	AC20	1,5 ± 0,5

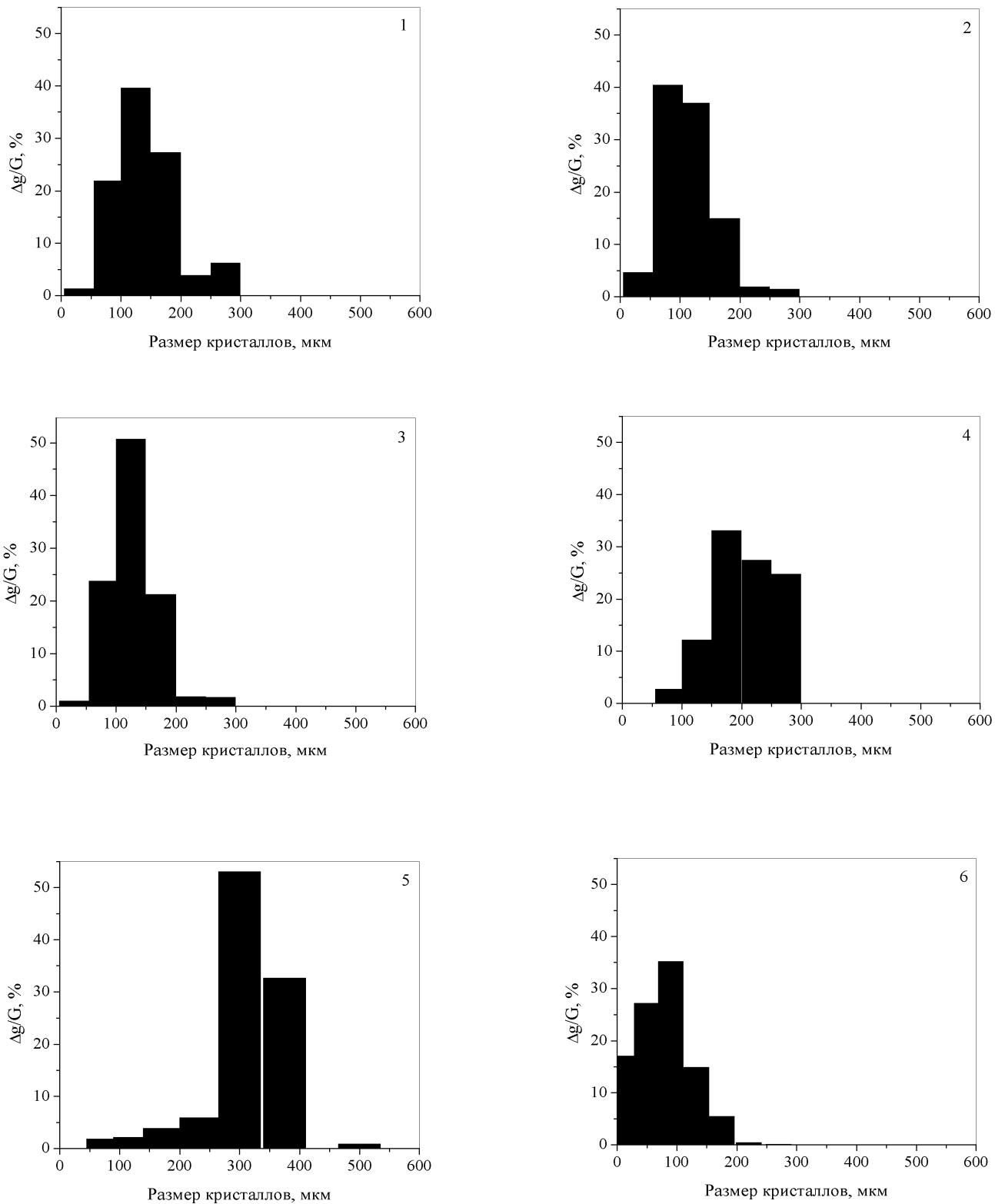


Рис. 4. Распределение массы по размерам кристаллов образцов корунда, легированного хромом: 1 – нелегированный корунд; 2 – 0,001 % хрома в корунде; 3 – 0,004 % хрома в корунде; 4 – 0,007 % хрома в корунде; 5 – 0,1 % хрома в корунде; 6 – 1,5 % хрома в корунде

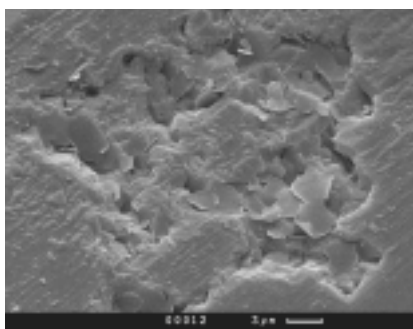


Рис. 5. Участок поверхности кристалла корунда, легированного хромом. Концентрация хрома в реакционной среде 0,54%

ную величину у нелегированного образца (рис. 6). В спектре этого образца корунда проявляются также слабые полосы люминесценции, характерные для ионов хрома (694 нм) и марганца (678 нм). Появление этих полос обусловлено примесью этих элементов в сырье и загрязнением продукта в процессе синтеза. При легировании корунда хромом в процессе его синтеза полосы люминесценции F-центров подавляются (рис. 7). Увеличение содержания хрома в образцах корунда приводит к снижению интенсивности люминесценции F-центров (рис. 8). Это может быть связано либо с уменьшением числа вакансий и формированием более совершенной структуры корунда в присутствии хрома, либо с взаимодействием ионов хрома и кислородных вакансий с образованием комплексов [10]. Линейная форма зависимости падения интенсивности люминесценции F-центров от содержания хрома в корунде в логарифмических координатах отражает специфику кинетики процесса возникновения таких комплексов. В этих комплексах энергия света 254 нм поглощается кислородными вакансиями и высвечивается на ионах хрома в красной

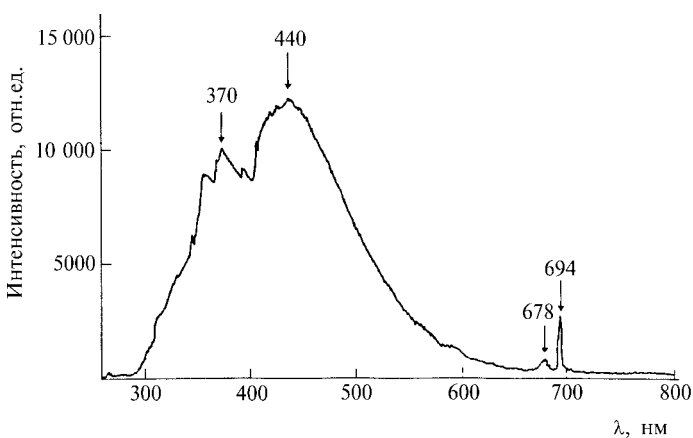


Рис. 6. Спектр люминесценции образца нелегированного корунда (концентрация примесного хрома 0,0005)

области спектра люминесценции. Следует также учитывать, что в условиях синтеза корунда в атмосфере суперкритического водного флюида в его структуре остается значимое количество гидроксильных групп, расположенных преимущественно в области ваканси-

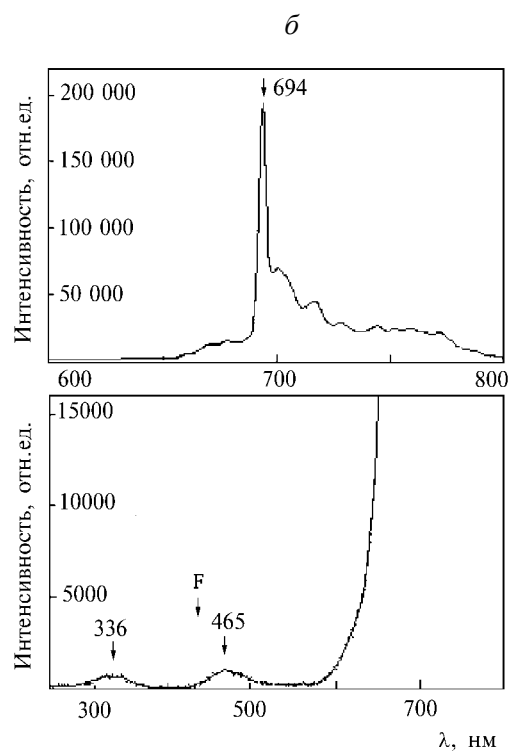
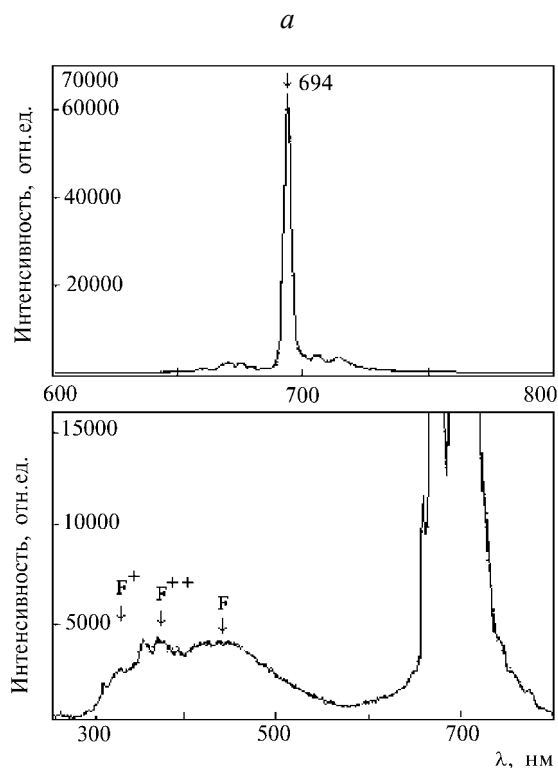


Рис. 7. Спектры люминесценции образцов корунда, легированного хромом (%): а – 0,09; б – 0,65

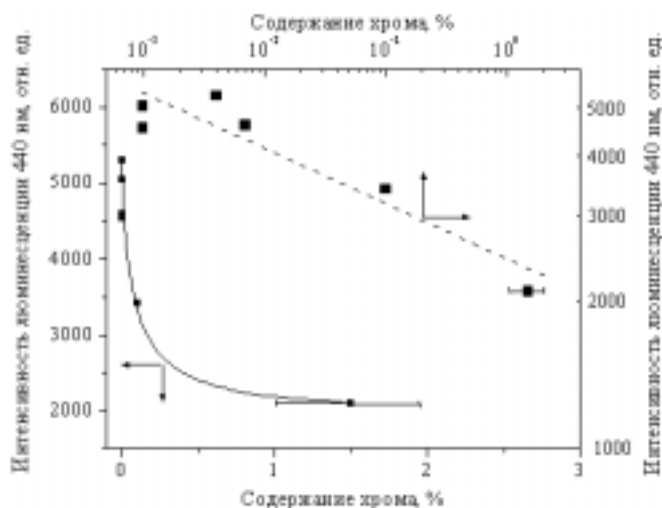


Рис. 8. Зависимость интенсивности люминесценции F-центров (полоса около 440 нм) от содержания хрома в корунде в линейных и логарифмических координатах

онных дефектов. Взаимодействие гидроксильных групп с ионами хрома подавляет их люминесценцию (в полосе 694 нм). Отжиг корунда при 1200°C приводит к усилению интенсивности люминесценции.

Введение иона  $\text{Cr}^{3+}$  в корунд приводит к появлению в красной области спектра нескольких серий полос (рис. 7). R-линии хрома образуют общую полосу с максимумом 694 нм. Эта полоса определяется ионами хрома, изоморфно вошедшими в кристаллическую решетку корунда. Полосы в области 650–680 нм относятся к S-серии полос ионов хрома [11]. В области 700–780 нм наблюдаются N-линии, появление которых можно объяснить люминесценцией взаимодействующих ионов хрома [11, 12].

Зависимость интенсивности полосы люминесценции при 694 нм от содержания хрома в корунде и в реакционной среде представлена на рис. 9. Видно, что интенсивность полосы свечения хрома растет пропорционально росту его содержания в структуре корунда до 0,1%, а затем падает. Кроме того, на рис. 9 приведена та же зависимость, но уже от исходного содержания хрома в реакционной среде. Максимум интенсивности люминесценции относится к исходному содержанию хрома в реакционной среде 0,5%, что соответствует ~0,1%-му содержанию хрома в синтезированном в этих условиях корунде. При таком содержании хрома в структуре корунда происходит резкое изменение вида зависимости размера кристаллов и их прочности от концентрации хрома (рис. 4, таблица). Это обусловлено изменением характера включения хрома в структуру корунда. На рис. 10 показаны нормированные по максимуму пика полосы 694 нм спектры люминесценции образцов корунда с разным содержанием хрома. Видно, что при содержании хрома в корунде 0,1% и выше начи-

нается увеличение интенсивности длинноволновой (выше 700 нм) серии (N) полос свечения ионов хрома. Эти полосы соответствуют излучению взаимодействующих ионов хрома [11, 12].

Состояние и характер распределения ионов хрома в синтезированном корунде в зависимости от концентрации хрома в реакционной среде или в структуре корунда изучали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В монокристалле рубина с невысоким содержанием хрома фиксируются три основных ЭПР-сигнала: резонансное поглощение на  $H_{\text{рез}} = 1970$  Гс (сигнал I) и на  $H_{\text{рез}} = 5300$  Гс (сигнал III) соответствует перпендикулярным компонентам ЭПР-спектра ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в тригональном поле, сигнал II на  $H_{\text{рез}} = 4550$  Гс обусловлен слабой угловой зависимостью спектра монокристалла рубина в этой области резонансного поглощения [13]. Поскольку сигнал на  $H_{\text{рез}} = 1970$  Гс ( $g \approx 3,3$ ) в спектре порошкового рубина обладает наибольшей интенсивностью и наименее искажен высокополевыми линиями тонкой структуры спектра, он был выбран в качестве реперного сигнала для анализа ЭПР-спектров образцов синтетического мелкокристаллического корунда, легированного хромом. Резонансное поглощение в области 400 Гс, отчетливо проявляющееся для порошка рубина, в ЭПР-спектрах мелкокристаллического легированного хромом корунда, как правило, экранировано узким интенсивным сигналом ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , изоморфно входящих в структуру корунда в виде неконтролируемой технологической примеси.

Наличие в ЭПР-спектре легированного хромом мелкокристаллического корунда сигналов I, II и III, являющихся линиями тонкой структуры ЭПР-спектра ионов

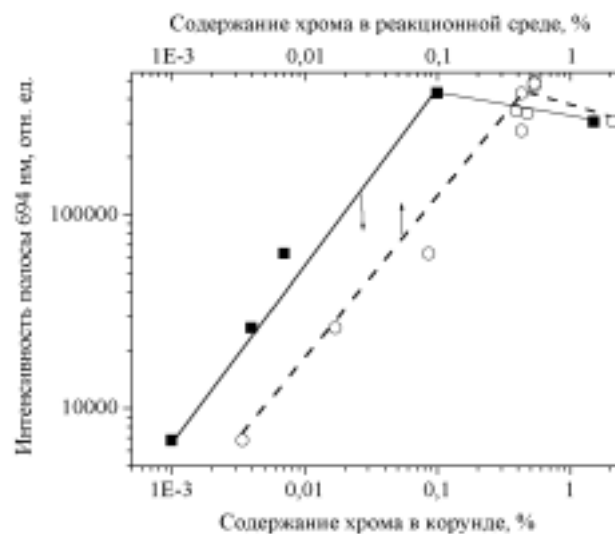


Рис. 9. Зависимость интенсивности люминесценции полосы 694 нм от содержания хрома в реакционной среде (○) и в синтезированном корунде (■)

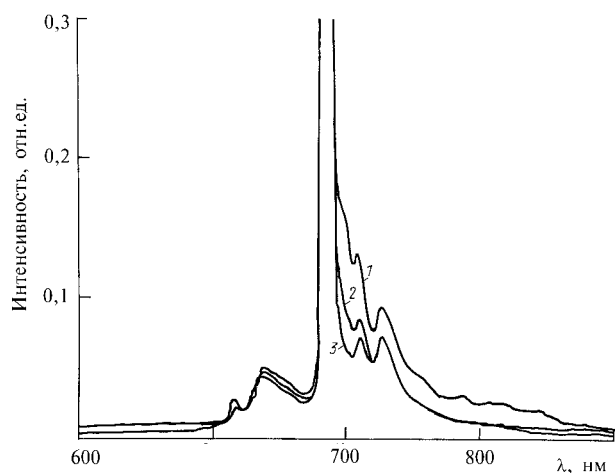


Рис. 10. Нормированные на максимум интенсивности основной полосы (694 нм) спектры люминесценции образцов корунда с содержанием хрома (%): 1 – 1,5; 2 – 0,1; 3 – 0,007

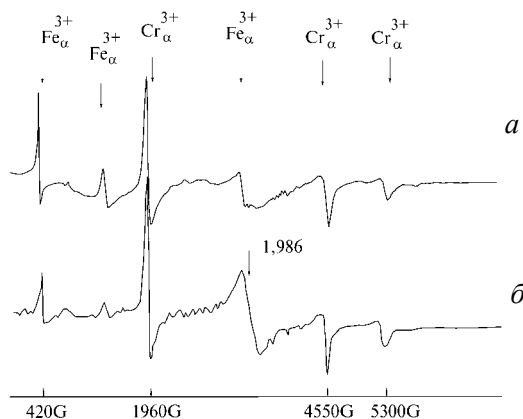


Рис. 11. ЭПР-спектры мелкокристаллического корунда, легированного хромом в суперкритических условиях: *a* – содержание хрома в реакционной среде 0,09%, в структуре корунда 0,007%; *b* – содержание хрома в реакционной среде 0,54%, в корунде – 0,15%

$\text{Cr}^{3+}$  в поле тригональной симметрии корунда, отражает статистически однородное распределение ионов хрома в структуре мелкокристаллического корунда с занятием узловых катионных позиций ( $C_3$ -симметрия узловых позиций решетки корунда) (рис. 11).

На рис. 11 приведены ЭПР-спектры, типичные для мелкокристаллического корунда с разным содержанием ионов хрома в структуре. Спектр *a* соответствует образцу с содержанием хрома в корунде 0,007%, спектр *b* – образцу с содержанием хрома в корунде 0,15%. В спектрах обоих образцов выделяются три сигнала, которые могут быть соотнесены с линиями тонкой структуры ЭПР-спектра ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в поле тригональной симметрии корунда. Помимо этих ЭПР-сигналов регистрируются сигналы ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , входящих в структуру корунда в виде изоморфной примеси.

Действительно, в спектрах этих образцов регистрируются сигналы, однотипные с ЭПР сигналами

ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в порошковом рубине: основной реперный сигнал на  $H_{\text{рез}} = 1960$  Гс ( $g = 3,3$ ), сигнал на  $H_{\text{рез}} = 4550$  Гс и сигнал на  $H_{\text{рез}} = 5300$  Гс. Для образцов корунда фракции 300/250 в центральной части ЭПР-спектра можно наблюдать остаточную угловую зависимость спектра, постепенно исчезающую с уменьшением размера частиц до 100/60. Для образца с концентрацией ионов хрома в реакционной среде 0,54% (~0,15% в корунде) также регистрируются линии тонкой структуры ЭПР-спектра ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в тригональном поле (рис. 11), а кроме того, фиксируется синглет на  $g = 1,986$  с  $\Delta H = 240$  Гс. Значение  $g$ -фактора синглетного спектра  $g = 1,986$  позволяет отнести данный сигнал к ионам  $\text{Cr}^{3+}$  с неразрешенной тонкой структурой спектра. Поскольку синглет на  $g_{\text{экср}} = 1,986$  не наблюдается в спектрах корундов с более низкими концентрациями, следует полагать, что этот сигнал обусловлен обменным взаимодействием между отдельными ионами хрома, возникающим в результате статистически неоднородного распределения ионов хрома в решетке корунда. В то же время нельзя исключить возможность отнесения данного сигнала к ионам хрома, расположенным в дефектах решетки корунда. Таким образом, ЭПР-измерения образцов мелкокристаллического корунда, легированного хромом, показали, что только образцы, содержащие менее 0,1% хрома, полностью соответствуют истинному твердому раствору ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в корунде со статистически однородным распределением легирующих ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в узловых позициях кристаллической решетки. При концентрации хрома в синтезированном мелкокристаллическом корунде более 0,1 % нарушается однородное распределение изоморфно включенного хрома в структуре корунда.

Особенностью легирования корунда в процессе его синтеза в суперкритическом водном флюиде является встраивание ионов легирующего элемента в глиноземную матрицу на стадии упорядочения кристаллической решетки промежуточного соединения – бемита. При этом ионы хрома, первоначально хаотично распределенные в разупорядоченной структуре бемита, частично располагаются в дефектах структуры бемита и взаимодействуют с гидроксильными группами, частично встраиваются в алюмоокислородные октаэдры, изоморфно замещая алюминий и изменяя валентность от  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ . При переходе бемита в корунд в процессе его дегидроксилирования в квазиравновесии с водным флюидом и формировании структуры корунда эти ионы ( $\text{Cr}^{3+}$ ) гомогенно распределяются в узлах решетки корунда. Расположенные в дефектах структуры бемита ионы  $\text{Cr}^{6+}$  при небольших концентрациях также изоморфно встраиваются в формирующуюся структуру корунда с изменением валентнос-

ти хрома от 6+ до 3+. Однородное распределение ионов хрома с изоморфным замещением узловых ионов алюминия происходит при начальной концентрации  $\text{Cr}^{6+}$  в реакционной зоне менее 0,5%, что соответствует содержанию хрома в структуре образующегося корунда  $\sim 0,1\%$ . Образцы корунда, содержащие хром в количестве менее 0,1%, полностью соответствуют истинному твердому раствору ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в корунде со статистически однородным распределением легирующих ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в узловых позициях кристаллической решетки. При более высоких концентрациях хрома в структуре корунда возникают обменно-связанные парамагнит-

ные ионы, потенциал обменного взаимодействия между которыми преобладает над потенциалом кристаллического поля. Кроме того, увеличивается число дефектов структуры корунда, в которых расположены ионы хрома.

Введение в небольшом количестве (менее 0,1%) хрома в структуру корунда при его синтезе в суперкритическом водном флюиде способствует совершенствованию его структуры: снижается содержание вакансионных дефектов и остаточных гидроксидов, что приводит к повышению прочности кристаллов. Такие кристаллы проявляют высокую интенсивность люминесценции в красной области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект № 1381).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. // High Pressure Research. 2001. **20**. P. 229.
2. Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П. // ЖФХ. 2000. **74**. С. 1391.
3. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Зуй А.И., Муравьева Г.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2001. **42**. С. 258.
4. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Kreisberg V.A., Martynova L.F. // Proc. 7-th Meeting on Supercritical Fluids. 6-8 December 2000. Antibes. France. P. 525.
5. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Kreisberg V.A., Ovchinnikova O.G., Lobanov M.V. // Proc. 8-th Meeting on Supercritical Fluids. 14-17 April 2002. Bordeaux. France. P. 341.
6. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Зуй А.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1997. **38**. С. 21.
7. Lee K.H., Grawford J.H. // J. Phys. Rev. B. 1979. **19**. P. 3217.
8. Springs M.J., Valbis J.A. // Phys. Stat. Sol.(B). 1981. **123**. P. 335.
9. Flerov V.I., Flerov A.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 1998. **141**. P. 384.
10. Сикора А.В., Войценья Т.И., Грицына В.Т., Уваров Б.С. // УФЖ. 1979. **24**. С. 299.
11. Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Дейкун А.М. // Спектроскопия твердого тела. 1996. **80**. С. 447.
12. Грум-Гржимайло С.В., Пастернак Л.Б., Свиридов Д.Т., Ченцова Л.Г., Чернышева М.А. // Сб. Спектроскопия кристаллов. М., 1966. С. 168.
13. Chang Te-Tse, Foster D., Kahn A. H. // J. Res. of the National Bureau of Standards. 1978. **83**. P.133.
14. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972. С.387.

Поступила в редакцию 10.04.03.

## FEATURES OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CORUNDUM DOPED BY CHROME UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, O.G. Ovchinnikova

(Division of Physical Chemistry; e-mail: mardan@kge.msu.ru)

**The mechanical and optical properties of fine-crystalline corundum doped by chrome in a supercritical water fluid at 400 – 410°C ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 26-29 \text{ MPa}$ ) are investigated. It was established, that the introduction of chrome in structure of corundum during its synthesis changes the size, habitus and properties of crystals. At the content of chrome in corundum in the field of 0.1 mas. % the optimization of its properties is observed: the size of crystals is incremented, their hardness will increase, the intensity of a red luminescence amplifies. At major concentrations of chrome the performance of corundum are worsened. The low-temperature doping of corundum during its synthesis allows to gain well edged crystals by the size up to 500 microns with chrome, uniformly distributed on volume, with the high mechanical and optical performances.**