第 24 卷第 2 期
2008 年 2 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.24 No.2
260~264

共沉淀法合成 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 纳米粉及透明陶瓷的性能

罗军明*,[1] 李永绣[2] 邓莉萍[1]
([1] 南昌航空大学材料科学与工程学院,南昌 330063)
([2] 南昌大学稀土与微纳功能材料研究中心,南昌 330031)

摘要：以 Y_2O_3 为基质材料,掺杂不同含量的 Yb^{3+},采用共沉淀法制备出性能良好的 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 纳米粉,将粉体在 1 700 ℃和真空度为 1×10^{-3} Pa 下烧结 5 h 得到 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷。用 XRD、TEM、UV-Vis、FL 分别对样品的结构、形貌和发光性能进行了研究。结果表明：Yb^{3+}完全固溶于 Y_2O_3 的立方晶格中,$Yb^{3+}:Y_2O_3$ 粉体大小均匀,近似球形,尺寸约 40~60 nm。$Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷相对密度为 99.7%,在波长 600~800 nm 范围内其透光率达到 80%。$Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷在 950 nm 处吸收线宽达到 26 nm,在 1 031 nm 和 1 076 nm 处的发射线宽分别为 13 nm 和 17 nm。

关键词：共沉淀；$Yb^{3+}:Y_2O_3$；透明陶瓷
中图分类号：O614.346；O614.32+2；TF123 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2008)02-0260-05

Synthesis of $Yb^{3+}:Y_2O_3$ Nanocrystalline by Co-precipitation Method and the Properties of Transparent Ceramics

LUO Jun-Ming*,[1] LI Yong-Xiu[2] DENG Li-Ping[1]
([1]*School of Materials Science and Engineering, Nanchang University of Aeronautical, Nanchang* 330063)
([2]*Research Center for Rare Earths & Micro/Nano Functioned Materials Nanchrmg University, Nanchang* 330031)

Abstract: $Yb^{3+}:Y_2O_3$ nanocrystalline powder was prepared by co-precipitation method using a matrix material of Y_2O_3 doped with different concentrations of Yb^{3+}, and the $Yb^{3+}:Y_2O_3$ transparent ceramics was fabricated by vacuum sintering at 1 700 ℃, 1×10^{-3} Pa for 5 h. The structural,morphological and luminescence properties of the sample were charactericzed by XRD, TEM, fluorescence analyzer. The results show that Yb^{3+} dissolves completely in the Y_2O_3 cubic phase, the particles of $Yb^{3+}:Y_2O_3$ are nearly spherical with narrow size distribution and the average diameter of the particles is in the range of 40~60 nm. The relative density of $Yb^{3+}:Y_2O_3$ transparent ceramics is 99.7%, the transmittance of the $Yb^{3+}:Y_2O_3$ transparent ceramics exceeds 80% at the wavelength range of 600~800 nm. The FWHM (Full width at Half Maximum) of the absorption peak around 950 nm of $Yb^{3+}:Y_2O_3$ transparent ceramics is 26 nm, the FWHM of the emission peaks around 1 031 nm and 1 076 nm of these ceramic samples are 13 nm and 17 nm.

Key words: co-precipitation method; $Yb^{3+}:Y_2O_3$; transparent ceramics

掺 Yb^{3+}的激光增益介质具有宽的吸收带宽和宽的荧光带宽,以及长的荧光寿命,因此它在高功率以及超短脉冲激光应用方面具有很大的潜力,尤其是掺 Yb^{3+}激光材料在惯性约束核聚变以及通信、军事上的巨大应用潜力,更使掺 Yb^{3+}激光材料成为研究的热点[1,2]。目前研究的掺 Yb^{3+}激光介质材料中,Yb:YAG($Y_3A1_2(A1O_4)_3$)晶体由于具有良好的光谱性能、优异的光学、热力学和机械性能而成为研究最

收稿日期：2007-09-26。收修改稿日期：2007-12-20。
国家自然科学基金资助项目(No.59764001)。
*通讯联系人。E-mail：ljmniat@126.com；Tel：013979155378
第一作者：罗军明，男，38 岁，副教授，博士；研究方向：稀土功能材料。

多的激光增益介质[3,4]。Y_2O_3 为立方晶体,作为三价镧系激活离子的激光基质晶体,它具有良好的热、化学、光学和机械性能,是一种非常有前景的固态激光材料。而且 Y_2O_3 的热导率几乎是 YAG 的 2 倍,而热膨胀系数相近[5,6],因此用 Y_2O_3 替代 YAG 更具优势。虽然由于 Y_2O_3 具有非常高的熔点(2 430 ℃)和相转变温度(2 280 ℃),因此很难制备出大的 Y_2O_3 单晶体,随着纳米粉末制备和烧结技术的发展,Y_2O_3 透明陶瓷可以通过烧结方法很容易得到。

目前有关 Y_2O_3 纳米粉及透明激光陶瓷制备及光谱性能研究的报道很多,但有关 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷及光谱性能的研究报道很少。2007 年,楼祺洪等[7]报道了 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷作激光介质,获得了功率 10.5 W,波长 1 078 nm 连续激光输出,斜率效率为 37.5%,但测量所用 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷为日本样品,而文章中有关 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷的制备方法没有提及。

制备透明陶瓷首先要得到粒度均匀、化学纯度高、分散性好、烧结性好的粉体。而共沉淀法不仅可以将原料提纯与细化,而且可以在制备过程中完成反应及掺杂过程,同时制备的粉体具有较高的烧结活性以及能实现批量生产[8]。

本工作采用共沉淀法制备 Yb^{3+}掺杂的 Y_2O_3 纳米粉体,并在 1 700 ℃真空度为 1×10^{-3} Pa 下烧结 5 h 制备出透明陶瓷,并研究透明激光陶瓷的光谱性能。

1　实验部分

按 $Yb_{0.2}Y_{1.8}O_3$ 配比将 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 分别溶解于适量(根据制备的 $Yb_{0.2}Y_{1.8}O_3$ 质量多少确定)的浓度为 65%稀硝酸中,各配制成 1 L 浓度为 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的稀土硝酸盐溶液。将上述两溶液混合,并在磁力搅拌下混合均匀,添加 1 g EDTA 和 1 g $(NH_4)_2SO_4$ 到配制好的稀土离子硝酸盐溶液中以改善粉体的分散。使用氨水($NH_3\cdot H_2O$)(浓度为 3 $mol\cdot L^{-1}$)作为沉淀剂。共沉淀过程中,采用正滴工艺将沉淀剂溶液以 2 $mL\cdot min^{-1}$ 的速度逐滴滴加到上述混合好的稀土硝酸盐溶液中,边滴定边用电动搅拌器强烈搅拌,沉淀完全后直至 pH=8 时停止滴定,再继续搅拌 3 h,静置陈化 22 h,然后将所得到的前驱体置于布氏漏斗中真空抽滤。前驱体用蒸馏水清洗 4 次,除去反应副产物 NH_4NO_3,然后,再用无水乙醇清洗 3 次,除去前驱体中的水分,以防止前驱体在干燥过程中产生严重的团聚。前驱体清洗后,在 60 ℃的烘箱中干燥 24 h,干燥后的前驱体在玛瑙研钵中研磨后,装入石英坩埚内,在不同温度下煅烧 2 h,获得 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 粉体。采用钢模双向压制,压力为 200 MPa。压制后的坯体直径 16 mm,厚度 1 mm,坯体烧结采用 VSF 真空炉,温度 1 700 ℃,真空度 1×10^{-3} Pa,时间 5 h。

采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪研究前驱体及其在不同煅烧温度条件下的物相组成,采用 Cu $K\alpha$ 射线,λ=0.154 06 nm,2θ 角扫描范围为 10°~80°,狭缝宽度 0.30 mm;采用 NETZSCH STA 449C 型差热分析仪测量沉淀物的差热-热重曲线,升温速度 10 ℃$\cdot min^{-1}$。闪烁计数器记录衍射强度。采用 Philips EM420 型透射电子显微镜(TEM)观察粉体一次颗粒形貌,加速电压:200 kV;采用阿基米德法测定烧结后试样的密度;采用德国 DMR-22 自动记录分光光度计测定试样在 200~1 200 nm 波长范围内的光线透过率;采用 U2800 型分光光度计和 Fluorolog-3 型荧光光谱仪测试试样的吸收光谱和发射光谱。

2　结果与讨论

2.1　粉体制备及表征

当向稀土盐溶液中加入氨水时,生成相应稀土氢氧化物的胶状沉淀。所生成的沉淀一般并不是严格化学计量比意义上的 $RE(OH)_3$,而是组成不同的水合氢氧化物的硝酸盐,依据稀土离子种类的不同,OH^-/RE^{3+}的比例一般在 2.5~3.0 之间变化,它们只有与过量碱长期接触才能转变成 $RE(OH)_3$。XRD 图(图 1)显示前驱体的产物为 $Y_2(OH)_5(NO_3)\cdot nH_2O$,它在较高温度加热时分解,经过一系列的结晶水和 NO_2 脱除过程,最后分解为 $Yb^{3+}:Y_2O_3$。

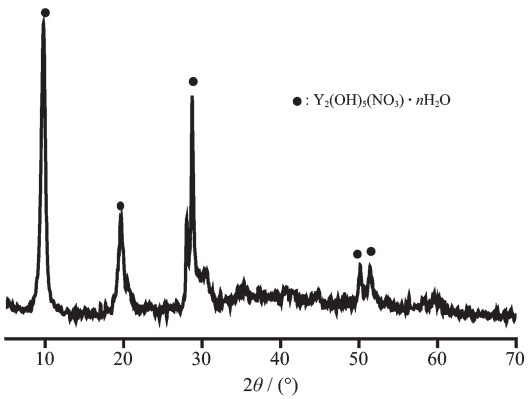

图 1　前驱体 XRD 图

Fig.1　XRD pattern of the precursor

图 2 为前驱体 DTA-TG 曲线。从图中可以看出,各峰均为吸热峰,表明在该处发生了明显的物相变化,前驱体的 DTA 曲线中 102 ℃的吸热峰主要是因前驱体中的吸附水、结晶水和结构水脱除引起的,转变成 α-$Y(OH)_3$ 相,在 294 ℃和 510 ℃之间有 2 个明显的吸热峰,相应的 TG 曲线显示在这 2 个温度范围有明显的失重,在 294 ℃吸热峰表明 α-$Y(OH)_3$ 进一步失水转变为单斜结构的 YOOH 中间相,在 510 ℃的吸热峰表明中间相开始向体心立方结构 Y_2O_3 相转变。

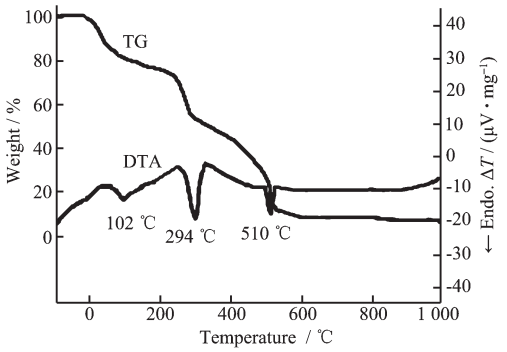

图 2 前驱体 DTA-TG 曲线

Fig.2 DTA-TG curves of the precursor

图 3 为前驱体在不同煅烧温度下的 XRD 图。当煅烧温度到 700 ℃,前驱体完全转变为纯的立方 Y_2O_3 结构,与 PDF 卡片 No.43-1036 一致,没有其他相出现,这说明掺杂的稀土离子完全固溶入 Y_2O_3 晶格中。提高煅烧温度至 900 ℃,衍射峰变得尖锐,说明 Y_2O_3 晶粒尺寸在长大;再提高煅烧温度,衍射峰更加尖锐,衍射峰半高宽变小;煅烧温度提高到 1 100 ℃,其衍射峰非常尖锐,衍射峰半高宽变小,说明该温度下晶粒已完全晶化,且明显长大。

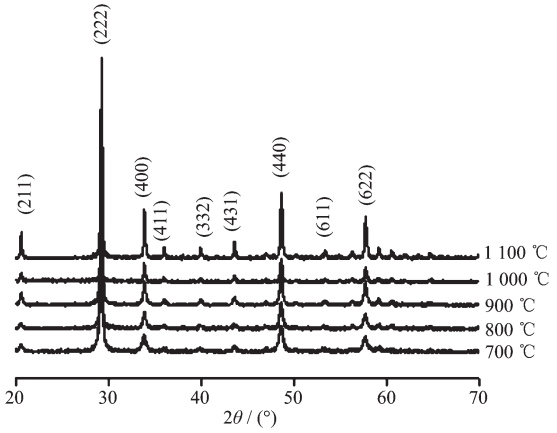

图 3 Yb^{3+}:Y_2O_3 粉体不同煅烧温度下 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the Yb^{3+}:Y_2O_3 powder calcined at different temperature

在制备纳米粉过程中从许多方面控制粉体团聚,如加入 EDTA,用无水乙醇清洗等,特别是在滴定过程中加入了一定量的 $(NH_4)_2SO_4$ 可显著提高粉体的分散性,这是因为硫酸根添加后,由于吸附在胶团粒子的表面,并且分散温度很高,在前驱体的煅烧过程中阻碍表面扩散的进行,从而可以得到超细,单分散的粉体[9]。图 4 是 Yb^{3+}:Y_2O_3 粉体 1 000 ℃下煅烧的 TEM 照片。从照片中可以发现,颗粒粒子尺寸分布均匀,近似呈球状,其粒径在 40~60 nm。

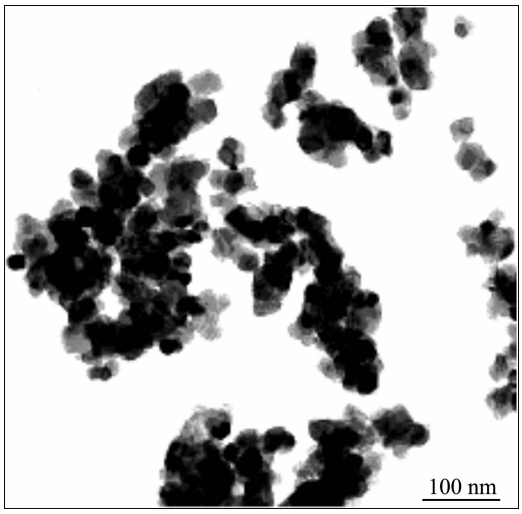

图 4 Yb^{3+}:Y_2O_3 粉体的 TEM

Fig.4 TEM images of Yb^{3+}:Y_2O_3 powders

2.2 透明陶瓷的制备

1 000 ℃煅烧的 Yb^{3+}:Y_2O_3 纳米粉体在 1 700 ℃真空烧结 5 h 下,得到相对密度为 99.7%且完全透明的烧结体,图 5 为 1 mm 厚的透明陶瓷的透光率曲线。从图可知该透明陶瓷具有良好透光性,在可见光区透过率达到 80%,接近其理论值。由此可见,采用化学法制备的纳米粉体可以制备透过率良好的透明陶瓷。这是因为本实验用共沉淀制备的纳米

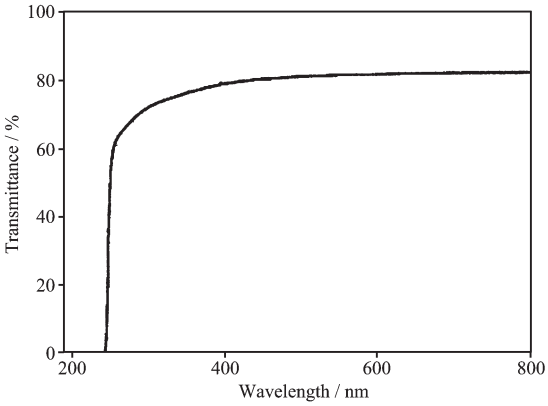

图 5 Yb^{3+}:Y_2O_3 透明陶瓷的透光率

Fig.5 Transmittance of Yb^{3+}:Y_2O_3 transparent ceramics

粉只有立方相,掺杂的稀土离子完全固溶入 Y_2O_3 晶格中,对真空烧结的陶瓷作 XRD 物相表征也发现,样品完全由光学各向同性的立方相组成,没有其他中间相或杂质相存在,因此光线进入陶瓷内部,没有双折射现象产生[10]。同时由于在 1×10^{-3} Pa 下真空烧结,气孔内的气体被置换而很快地进行扩散,气孔基本被消除,因此本实验制备的 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 陶瓷具有较高透明度。

2.3　$Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷吸收光谱和发射光谱

图 6、图 7 为 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 陶瓷样品的吸收光谱和发射光谱。

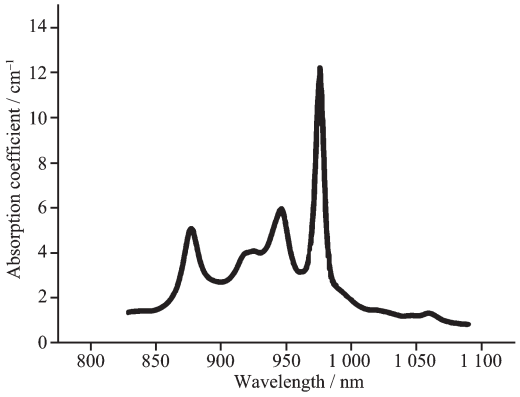

图 6　$Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷的吸收光谱

Fig.6　Absorption spectrum of $Yb^{3+}:Y_2O_3$ transparent ceramics

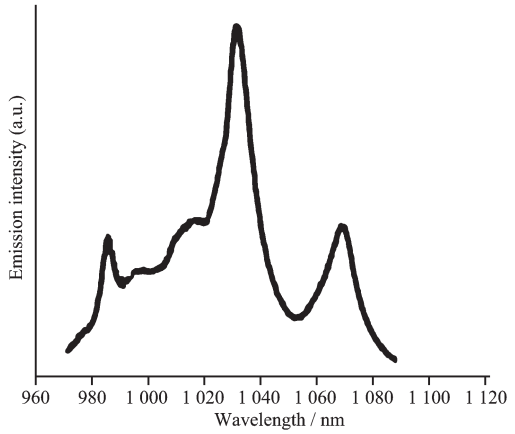

图 7　$Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷的发射光谱

Fig.7　Emission spectrum of $Yb^{3+}:Y_2O_3$ transparent ceramics

从图 6 可以看出,$Yb^{3+}:Y_2O_3$ 吸收谱中主要有 3 个峰,分别位于 878、950 和 976 nm,对应于从 $^2F_{7/2}$ 晶体场分裂的最低能级到 $^2F_{5/2}$ 各晶体场分裂能级的跃迁,其中 976 nm 的跃迁对应于零线吸收,零线吸收具有最高的强度。选择这 3 个波长进行泵浦,均可实现激光输出,但是目前 LD 泵浦 Yb^{3+}固体激光的研究主要集中于 950 nm 处,这是因为这个波长附近的吸收最宽,达到 26 nm,大的吸收线宽甚至可以使 LD 泵浦时不需要复杂的温度控制系统,这对实现 LD 泵浦装置的小型化十分有利。

从图 7 可看出,在 940 nm LD 激发下其荧光发射谱带很宽,在 970~1 090 nm 范围内存在 3 个发射峰,分别位于 985、1 031 和 1 076 nm,对应于从 $^2F_{5/2}$ 多重态到 $^2F_{7/2}$ 多重态的跃迁。其中 985 nm 的发射对应于零线发射,最强的发射峰 1 031 nm 跃迁对应于从 $^2F_{5/2}$ 最低的晶体场分裂能级到 $^2F_{7/2}$ 第 3 个晶体场分裂能级的跃迁,次发射峰 1 076 nm 对应于 $^2F_{5/2}$ 最低的晶体场分裂能级到 $^2F_{7/2}$ 最高的晶体场分裂能级的跃迁,$Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷的发射光谱说明用它作激光介质,可以获得 985、1 031 或 1 076 nm 的激光波长输出。3 个主发射峰中 1 031 nm 和 1 076 nm 处的发射线宽较宽,分别为 13 nm 和 17 nm,作为超短脉冲激光材料有很大的应用潜力。

3　结　论

(1) 采用氨水为沉淀剂,用共沉法可以制备出 40~60 nm,且颗粒尺寸均匀、分散性良好的 $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 纳米粉体。

(2) 煅烧温度对稀土离子掺杂 Y_2O_3 纳米晶粉体有较大影响,700 ℃下煅烧粉体完全晶化,温度升高,粉体颗粒逐步增大,当煅烧温度达到 1 100 ℃,颗粒明显粗大。

(3) $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 纳米晶粉体在 1 700 ℃真空烧结 5 h 下,得到相对密度为 99.7%,透光率达到 80%的完全透明陶瓷。

(4) $Yb^{3+}:Y_2O_3$ 透明陶瓷在 950 nm 处吸收线宽达到 26 nm,在 1 031 nm 和 1 076 nm 处的发射线宽分别为 13 nm 和 17 nm。

参考文献:

[1] Payne S A, Powell H T, Krupke W F. *Spie*, **1996**,**2633**:256~263

[2] Payne S A, Krupke R J. *Opt. & Photonics News*, **1996**,**7**(8):31~35

[3] Ang P Z, Deng P Z, Xu J, et al. *J. Cryst. Growth*, **2000**,**216**(1~4):348~351

[4] XU Xiao-Dong(徐晓东), ZHAO Zhi-Wei(赵志伟), SONG Ping-Xin(宋平新), et al. *Scope on Acta Photonica Sinica* (*Guangzi Xuebao*), **2004**,**33**(5):567~569

[5] Laversenne L Y, Guyot C, Goutaudier M T, et al. *Opt. Mater.*, **2001**,**16**:475~478

[6] Laversenne L S, Kairouani Y, Guyot C, et al. *Opt. Mater.*, **2002**,**19**:59~63

[7] QI Yun-Feng(漆云凤), LOU Qi-Hong(楼祺洪), ZHU Hong-Tao(朱洪涛), et al. *Acta Physical Sinica*(*Wuli Xuebao*), **2007**,**56**(5):2657~2662

[8] LUO Jun-Ming(罗军明), LI Yong-Xiu(李永绣), DENG Li-Ping(邓莉萍). *Rare Metal Materials and Engineering*(*Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng*), **2007**,(8):1436~1439

[9] WEN Lei(闻 雷), SUN Xiu-Dong(孙旭东), QI Lu(其 鲁), et al. *J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2006**,**21**(3):539~546

[10]TANG Zai-Feng(唐在峰), DING Jun(丁 君), YANG Qiu-Hong(杨秋红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**,**22**(10):1871~1873