

Yb³⁺, Ho³⁺ 共掺氧化钇透明陶瓷的制备及其性能

李文杰^{1,2} 林 辉^{1,2} 滕 浩^{1,2} 刘 娜^{1,2} 李宇焜^{1,2}

侯肖瑞^{1,2} 贾婷婷^{1,2} 周圣明^{*,1}

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 研究了共沉淀法制备 Yb/Ho:Y₂O₃ 纳米粉末及其透明陶瓷的烧结工艺, 采用 Y(NO₃)₃、Yb(NO₃)₃ 和 Ho(NO₃)₃ 的混合溶液为母盐溶液, 以氨水为沉淀剂, 在不同 pH 值下, 用共沉淀法制备得到了碱式硝酸盐前驱体沉淀。1 100 °C 煅烧 2 h 得到 Yb/Ho:Y₂O₃ 纳米粉末。采用 0.5wt% 的 TEOS(正硅酸四乙酯)为添加剂, 1 700~1 850 °C 真空烧结 15~25 h 后, 得到了 Yb/Ho:Y₂O₃ 透明陶瓷。

关键词: 共沉淀法; Yb/Ho 共掺; Y₂O₃; pH 值; 透明陶瓷

中图分类号: O614.32²; O614.33; TB321; TF123

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0687-06

Synthesis and Optical Properties of Yb³⁺, Ho³⁺ Co-Doped Yttria Transparent Ceramics

LI Wen-Jie^{1,2} LIN Hui^{1,2} TENG Hao^{1,2} LIU Na^{1,2} LI Yu-Kun^{1,2} HOU Xiao-Rui^{1,2}

JIA Ting-Ting^{1,2} ZHOU Sheng-Ming^{*,1}

(¹Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(²Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: A mixed solution of yttrium nitrate, ytterbium nitrate and holmium nitrate solution were used as a mother solution, and aqueous ammonia was used as a precipitant to synthesize Yb/Ho:Y₂O₃ nanopowders by co-precipitation. Nitrate precursors were obtained via a co-precipitation method under different pH values. Yb/Ho:Y₂O₃ nanopowders were synthesized by sintering at 1 100 °C for 2 h. With the addition 0.5wt%TEOS as a sintering aid, transparent Yb/Ho:Y₂O₃ ceramics were fabricated by vacuum sintering at 1 700~1 850 °C for 15~25 h.

Key word: co-precipitation; Yb/Ho co-doped; yttria; pH value; transparent ceramics

0 引 言

Y₂O₃ 作为立方晶系倍半氧化物的代表, 具有优秀的光学、热学、物理和化学性质。作为基质材料, Y₂O₃ 具有高的热导率(是 YAG 的 2 倍)、宽透过带、良好的化学稳定性、强 Stark 能级分裂以及低声子能量等特性。但是 Y₂O₃ 熔点高达 2 430 °C, 并且在 2 280 °C 会产生相变, 故得到其单晶非常困难^[1]。与单

晶相比, 透明陶瓷具有易于制造、成本低、制备尺寸大、掺杂浓度高以及形状可控性好等特点, 已成为固体激光材料领域的研究热点之一^[2-3]。

制备 Y₂O₃ 透明陶瓷的方法中, 大都引入了形成液相或者抑制晶粒生长的添加剂, 比如 ZrO₂、MgO、Al₂O₃、BeO、La₂O₃ 等^[4-7]。也有不加入任何添加剂, 在超高温条件下制备得到了 Y₂O₃ 透明陶瓷^[8], 但这样容易导致晶粒的异常长大。上世纪七十年代, 美国

收稿日期: 2009-07-20。收修改稿日期: 2009-12-18。

国家自然科学基金项目资助(No.60676004)。

*通讯联系人。E-mail: zhousm@siom.ac.cn, Tel: 021-69918482

第一作者: 李文杰, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 中红外透明陶瓷的制备及其光谱。

GE 公司第一次成功研制出了 Y_2O_3 透明陶瓷^[9]。随后, Saito 等通过化学共沉淀法, 以 NH_4HCO_3 为沉淀剂, 得到了具有良好烧结活性的 Y_2O_3 粉末, 并在较低温度下烧结得到了 Y_2O_3 透明陶瓷^[10]。Ikegami 等人通过添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 利用正向滴定化学共沉淀法合成了具有良好烧结活性的 Y_2O_3 粉末, 经 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烧结得到了 Y_2O_3 透明陶瓷^[11]。Serivalastit 等人以氨水为沉淀剂, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为添加剂, 通过化学共沉淀法制备得到了分散性良好的 Y_2O_3 粉末^[12]。安丽琼等人通过反向滴定化学共沉淀法制备得到了分散性良好的纳米 Y_2O_3 和 Lu_2O_3 粉末^[13-14]。杨秋红等研究了 La_2O_3 掺杂对氧化钇透明激光陶瓷的显微结构和光谱性能的影响^[15]。但上述研究均以 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂为重点, 而在掺 Ho^{3+} 的中红外波段, 大都是一些硫化物和硒化物的报道, 氧化物基质少有文献报道^[16-17]。

Ho^{3+} 具有丰富的能级结构, 受激发射截面大 ($9 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$), 荧光寿命长 (8 ms), 与 Yb^{3+} 的 $^5F_{5/2}$ – $^5F_{7/2}$ 能级间距匹配良好, 能够产生有效的能量传递, 且 Yb^{3+} 在 980 nm 处有较大的吸收截面, 是一种较好的敏化剂。对在不同基质中, Yb/Ho 共掺条件下 500~800 nm 波段的上转换发光现象已经有了很多的报道。Kir'yanov 等人研究了 GGG 晶体中 Yb/Ho 共掺的上转换发光^[18]。安丽琼等报道了 Y_2O_3 和 Lu_2O_3 基质中 Yb/Ho 共掺的上转换发光^[13-14]。但对于在人眼安全、光电对抗、激光遥感等领域有重要应用的 2 μm 波段^[19], 尚未见氧化钇基质透明陶瓷的相关报道。

本文以氨水为沉淀剂, 硝酸盐为原料, 通过正向滴定共沉淀法制备 Yb/Ho 共掺杂纳米 Y_2O_3 颗粒, 真空烧结得到 $\text{Yb}/\text{Ho}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷, 并研究了其在 2 μm 波段的荧光光谱特性。

1 实验部分

1.1 粉体的制备及陶瓷烧结

主要原料为 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.999%)、 Yb_2O_3 (99.999%)、 Ho_2O_3 (99.99%)、 HNO_3 (分析纯) 等。先将 Yb_2O_3 、 Ho_2O_3 溶于过量硝酸中, 煮沸蒸干并加入适量去离子水配置成 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸盐溶液。按 $n_{\text{Y}}:n_{\text{Yb}}:n_{\text{Ho}}=0.94:0.05:0.01$ 的比例配置成母盐溶液, 并在磁力搅拌器上充分搅拌、混合。称取 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入到上述母盐溶液中。配置浓度为 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水溶液作为沉淀剂, 采用正向滴定法, 以 $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

的速度将沉淀剂滴入剧烈搅拌的母盐溶液中。用 pH 计监测反应体系的 pH 值, 在不同目标 pH 值处结束滴定。滴定结束后继续搅拌 3 h, 陈化 24 h, 得到前驱体产物。分别用去离子水和无水乙醇抽滤 3 次, 以除去前驱体中多余的 NO_3^- 、 NH_4^+ 和水分。将前驱体在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 24 h, 取出研磨后在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h 得到 $\text{Yb}/\text{Ho}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体。

按 1:5:1 (质量比) 的比例分别称取粉料、玛瑙球和无水乙醇, 并添加 0.5wt% 的 TEOS, 在聚四氟乙烯球磨罐中球磨 24 h, 烘干, 研磨。加少量粘结剂于所得粉末中, 先在 10 MPa 钢模下压制成型, 再在 250 MPa 下等静压成型。所得样品最终在不同温度下真空烧结, 真空度为 1.5 mPa, 得到 $\text{Yb}/\text{Ho}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷。

1.2 表征

利用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max-2550, Cu $K\alpha$ 射线) 对粉体及陶瓷样品进行结构分析; 用 JSM-6360LA 高低真空扫描电子显微镜及 Quanta 400 FEG 场发射环境扫描电子显微镜分析纳米粉体的显微结构; 用 JASCO 的 V-900 型分光光度计测试陶瓷样品的透过率; 用 Perkin-Elmer IR1600 型红外分光光度计分析前驱体沉淀物的红外吸收; 用 JASCO 的 FP-6500/6600 型荧光光谱仪测试了陶瓷样品在 2 μm 波段的荧光发射特性。

2 结果与分析

2.1 前驱体及其煅烧粉体表征

图 1a, b 分别为滴定终点 pH 值为 8.0 时前驱体沉淀物和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 粉体的 XRD 图。当向稀土盐溶液中滴加氨水作为沉淀剂时, 会生成相应的稀土氢氧化物沉淀, 但沉淀中 $n_{\text{OH}^-}:n_{\text{Re}}$ (Re 为稀土离子) 的比例并不是 3:1, 而是生成了碱式盐 $\text{Re}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 如图 1a 所示, 对比 PDF 卡得到 $n=1.5$ 。图 1b 中主相为 Y_2O_3 , 但是由于引入了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为分散剂, 故而 XRD 图中有明显的杂峰, 为 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 。图 2 为滴定终点 pH 值分别为 8.4、8.0、7.8、7.6、7.0 时, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧产物的 XRD 图。在滴定过程中, 随着 pH 值的升高, 沉淀反应趋向于完成。从图中可以发现, 随着滴定终点 pH 值从 8.4 变化到 7.0, 物相组成一致, 都存在 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 的杂峰, 可见该杂峰的产生与 pH 值无关。这里, 值得注意的是, SO_4^{2-} 离子的分解温度应该在 $1050\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ^[20], 但是本实验中 SO_4^{2-} 并未在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 分解。

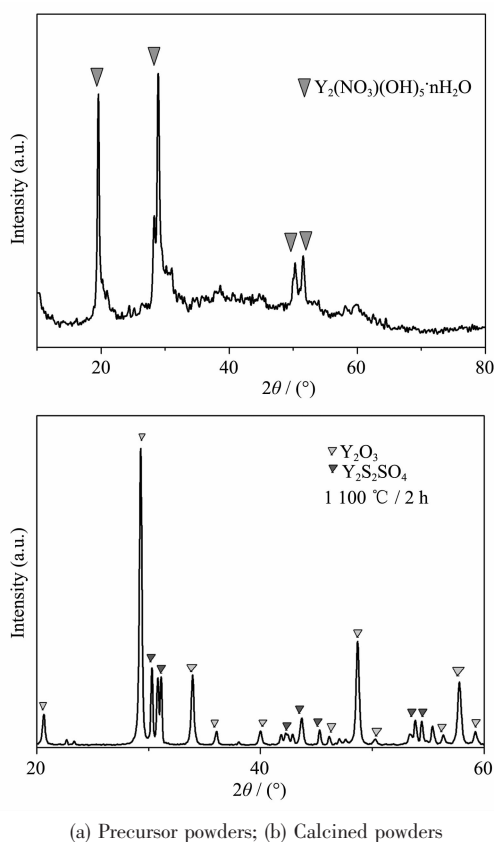


图1 前驱体沉淀物及煅烧后粉末的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the precursor and the calcined powders

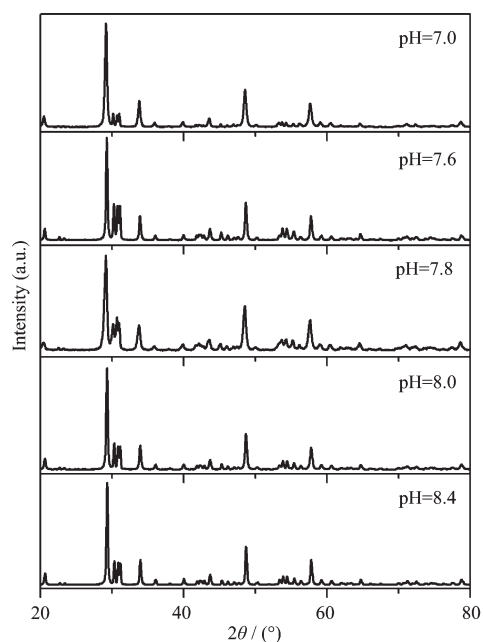


图2 不同pH值下1100℃煅烧2h所得产物的XRD图

Fig.2 XRD patterns of the calcined powders after 1100 °C for 2 h at different pH values

2.2 粉末的FTIR分析

图3为前驱体粉末的FTIR图谱,3507 cm⁻¹处吸收峰对应于吸附水H-O键的伸缩振动,1384 cm⁻¹处吸收峰对应了无机硝酸盐中NO₃⁻的振动^[21],与上述XRD的结果符合。另外,1122 cm⁻¹处吸收峰对应了SO₄²⁻的振动,也证明了产物中Y₂O₂SO₄的存在。

2.3 粉末的形貌及粒度分析

制备分散性能良好、颗粒均匀的纳米粉体是获得高质量透明陶瓷的关键因素。据报道^[22-23],SO₄²⁻的存在有使颗粒带电、增强分散性、防团聚、提高粉末的烧结性能等作用。故本实验研究了添加(NH₄)₂SO₄对粉末粒度和团聚情况的影响。

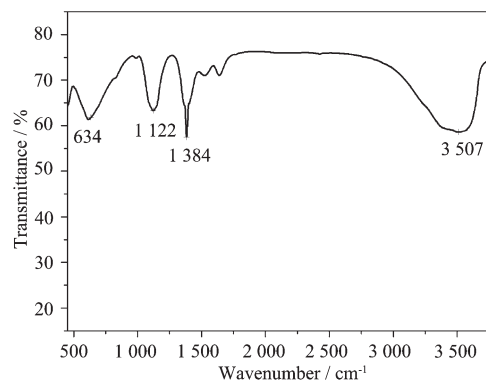


图3 前驱体沉淀物的红外吸收光谱图

Fig.3 FTIR spectra of the precursor

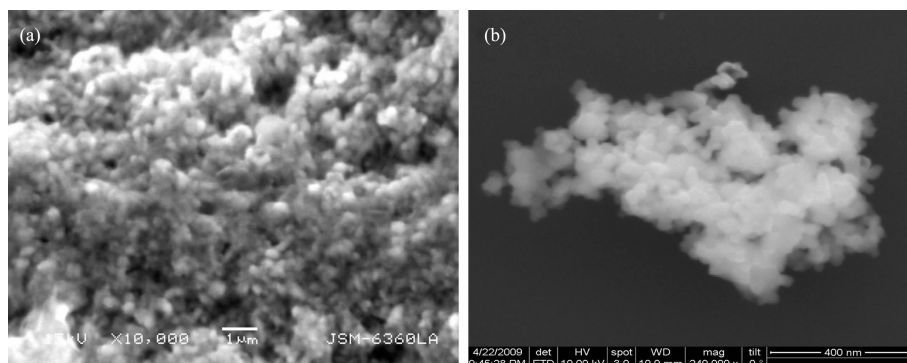
图4a,b分别为未添加(NH₄)₂SO₄的Yb/Ho:Y₂O₃粉末的电镜形貌图,可以看出颗粒基本为球形,但是团聚比较严重,分散性较差。

图5a,b为添加了(NH₄)₂SO₄的Yb/Ho:Y₂O₃粉末的电镜形貌图。与图4比较发现,粉末在分散性、颗粒尺寸、粒度分布方面都有所提高,粉末粒径为30~40 nm。但团聚现象仍然存在,其工艺条件有待进一步探索改进。

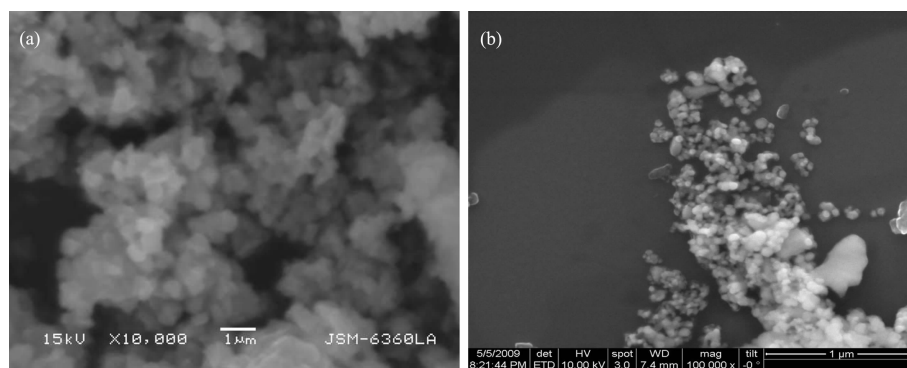
2.4 粉末的烧结

图6是将不同pH值下所得粉末于1700~1850℃煅烧15~25h后的陶瓷样品照片。各图对应的数值分别为:(a)pH=8.0,1700℃/15h;(b)pH=8.0,1850℃/15h;(c)pH=8.4,1850℃/20h;(d)pH=7.6,1850℃/25h;(e)pH=8.4,1850℃/25h。陶瓷样品(a)~(e)在2μm附近的透过率依次为10%、45%、55%、36%和72%。其中样品厚度均为1mm。

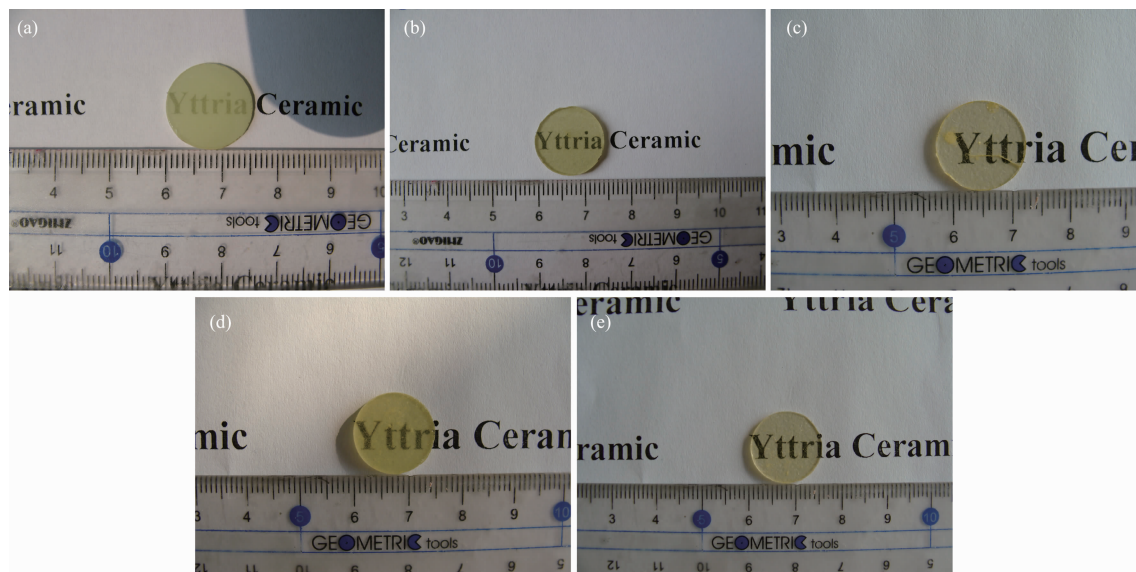
如图6可见,随着烧结温度和保温时间的提高,透过率随之提高,1850℃下保温25h所得陶瓷样品的透过率最高。同时,不同pH值下透明陶瓷质量



(a) SEM image; (b) FESEM image

图 4 未添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 煅烧粉末的电镜图Fig.4 SEM images of the powders without $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 

(a) SEM image; (b) FESEM image

图 5 添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粉末的电镜图Fig.5 SEM images of the powders with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 

(a) pH=8.0, 1700 °C/15 h; (b) pH=8.0, 1850 °C/15 h; (c) pH=8.4, 1850 °C/20 h; (d) pH=7.6, 1850 °C/25 h; (e) pH=8.4, 1850 °C/25 h

图 6 透明陶瓷样品照片

Fig.6 Photographs of transparent ceramics samples

也有明显差别。图 7 为 1700 °C 真空烧结 15 h 后不同 pH 值条件下样品的透过率变化图。显然, 随着

pH 值的提高, 透过率提高。

分析认为, 在低 pH 值环境中沉淀前驱体的胶

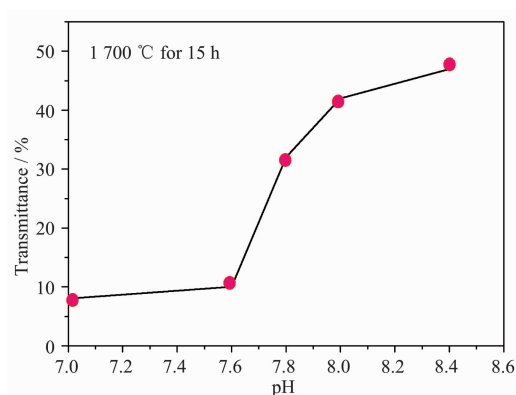


图7 不同 pH 值条件下样品透过率的变化图

Fig.7 Image of transmittance change with different pH

体性态显著,易于团聚。随着 pH 值的升高,胶体性态减弱,均匀分散性提高,从而有利于最终烧结致密化。然而如果 pH 值过高,晶粒会显著长大,且颗粒形状呈不规则多面体,反而不利于最终烧结致密度的提高。

图 8 为 1 850 °C 真空烧结 25 h 后陶瓷样品的 XRD 图。没有 Y₂O₂SO₄ 杂相,形成了单一的 Y₂O₃ 相。可见,Y₂O₂SO₄ 的存在并未影响最终的陶瓷成相。

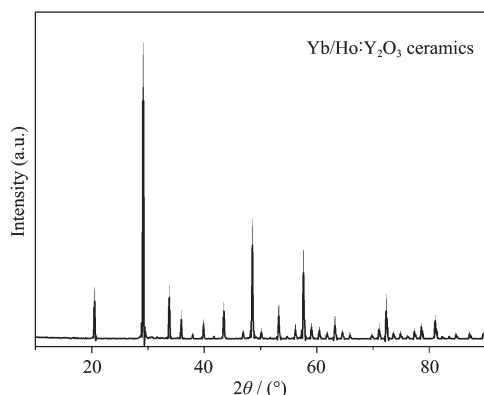


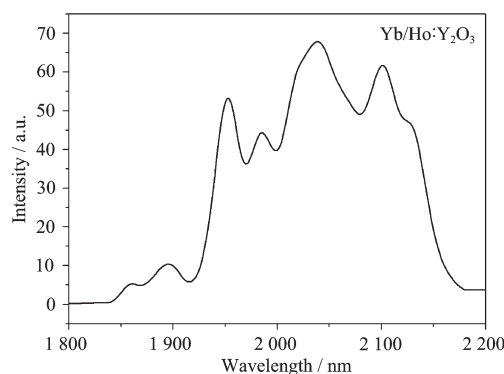
图8 1 850 °C 烧结 25 h 所得烧结体的 XRD 图

Fig.8 XRD pattern of sintering at 1850 °C for 25 h

2.5 透明陶瓷的荧光光谱表征

图 9 为陶瓷样品(e)的荧光光谱。对于 Yb³⁺而言,980 nm 处的吸收线宽最宽,达到 26 nm^[24],故本实验采用 980 nm 的激发光激发,其中 Yb³⁺作为敏化离子敏化 Ho³⁺离子。

从图 9 中可以看出,在 1 900~2 100 nm 范围内发射峰主要集中在 1 952、1 986、2 038、2 102 nm 处,对应 Ho³⁺第一激发态 ⁵I₇ 斯塔克能级分裂后向基态 ⁵I₈ 的零线发射。Yb/Ho:Y₂O₃ 的荧光光谱表明,其发射线宽较宽,分别为 14、14、30、18 nm,因此作为激光增益介质有很大的应用前景。

图9 Yb/Ho:Y₂O₃ 透明陶瓷的发射光谱Fig.9 Emission spectrum of Yb/Ho:Y₂O₃ transparent ceramics

3 结 论

(1) 采用氨水作为沉淀剂,通过添加(NH₄)₂SO₄,经 1 100 °C 煅烧 2 h 后得到了烧结性能良好、粒径在 30 nm 左右的 Yb/Ho:Y₂O₃ 透明陶瓷粉体。

(2) 随着沉淀 pH 值升高,烧结温度的提高(1 700~1 850 °C)以及保温时间的延长(15~25 h),陶瓷样品透过率呈提高趋势。经 1 850 °C 真空烧结 25 h,得到了透过率为 72% 的 Yb/Ho:Y₂O₃ 透明陶瓷。

(3) 通过 Yb³⁺敏化,在 980 nm 激发光激发下,Yb/Ho:Y₂O₃ 透明陶瓷在 1 900~2 100 nm 范围内发射峰的线宽达到了 14~30 nm。这说明 Yb/Ho:Y₂O₃ 透明陶瓷作为激光增益介质在 2 μm 中红外波段有很大的应用前景。

参考文献:

- [1] Zhang J, An L Q, Liu M. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2009**,**29**: 305-309
- [2] Kaminskii A A, Ueda K, Eichler H J, et al. *Laser Phys. Lett.*, **2004**,**1**:6-11
- [3] Kaygorodov A S, Ivanov V V, Khrustov V R, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**:1165-1169
- [4] Wer G C, Brecher C, Pascucci M R, et al. *Proc. of SPIE*, **1988**,**929**:50-56
- [5] Jorgensen P J, Anderson R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**,**50**: 553-558
- [6] Anderson R C. *US Patent*, 3545987.1970-12-8.
- [7] Rhodes W H. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1981**,**64**:13-19
- [8] Tsukuda Y, Muta A, Yogyo Kyokaiishi. *J. Ceram. Soc. Japan*,

- 1976,84**:585-589
- [9] Vydirk G, Translated by CHEN Wan-Hua(陈婉华). *Transparent Ceramics* (透明陶瓷). Beijing: Light Industry Press, **1987**,5
- [10] Saito N, Matsuda S, Ikegami T F. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, **81**(8):2023-2028
- [11] Ikegami T, Mori T, Yajima Y. *J. Ceram. Soc. Japan*, **1999**, **107**(3):297-299
- [12] Serivalastit K, Yazgan K, Kokuoz B, et al. *Opt. Lett.*, **2009**, **34**(7):1033-1035
- [13] An L Q, Zhang J, Liu M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, **88**(4):1010-1012
- [14] Zhang J, An L Q, Wang S W. *J. Alloys. Compd.*, **2009**, **471**:201-203
- [15] Yang Q H, Dou C G, Ding J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**:111918
- [16] Lupei V, Lupei A, Gheorghe C, et al. *J. Lumin.*, **2008**, **128**:901-904
- [17] De La Rosa E, Salas P, Desirena H et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**:241912
- [18] Kir'yanov A V, Aboites V, Belovolov A M et al. *Opt. Express*, **2002**, **109**(16):832-839
- [19] Wu C T, Ju Y L, Wang Z G, et al. *Laser Phys. Lett.*, **2008**, **5**:793-796
- [20] LIU Guang-Hua (刘光华). *Rare-Materials, Vol.1*(稀土材料学). Beijing: Chemical Industry Press, **2007**.
- [21] WANG Neng-Li(王能利), ZHANG Xi-Yan(张希艳). LIU Quan-Sheng(刘全生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(7):1137-1141
- [22] Ikegami T, Li J G, Isao S. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, **87**(3):517-519
- [23] Wen L, Sun X D, Qi L. *J. Inorg. Mater.*, **2006**, **21**(3):539-546
- [24] LUO Ming-Jun(罗军明), LI Yong-Xiu(李永绣), DENG Li-Ping(邓丽萍). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(2):260-264