

文章编号:1001-5078(2007)09-0845-04

## $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 掺杂 Fe-Mn-Co-Cu 体系红外辐射材料的合成与表征

张英, 雷中伟, 闻荻江  
(苏州大学材料工程学院, 江苏 苏州 215012)

**摘要:**用常规固相合成法成功地制备出  $\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂的尖晶石型材料, 并通过 XRD, IR 光谱和红外辐射仪测试了材料的微观结构, 分析了材料的结构特征与红外辐射性能的关系, 发现  $\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的掺杂导致  $\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  分别以一定的配位形式进入体系中, 并形成了  $(\square, \text{Fe})$   $(\square, \text{Mn})_2\text{O}_4$  型尖晶石结构, 数据分析可知, 体系在全波段的积分辐射率为 0.93, 在  $< 8\mu\text{m}$  波段样品具有较低的平均辐射率值为 0.79, 而在  $8 \sim 25\mu\text{m}$  波段的平均辐射率最高值可达 0.97。

**关键词:**红外辐射性能; 尖晶石;  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ; 合成材料

中图分类号: TB31 文献标识码: A

## Synthesis and Analysis of $\text{Ni}_2\text{O}_3$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Doped Fe-Mn-Co-Cu Infrared Radiant Materials

ZHANG Ying, LEI Zhong-wei, WEN Di-jiang  
(School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

**Abstract:**  $\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  doped spinel infrared radiation material was prepared by solid phase sintering. Microstructure and performance of that were studied by XRD, IR and IRE-2 infrared radiant instrument.  $\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  occupied the position in the structure by right coordination and formed  $(\square, \text{Fe})$   $(\square, \text{Mn})_2\text{O}_4$  spinel structure, which changes lead to improve of infrared radiation property as the content of  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  increases. The infrared radiation properties are obtained in the samples, exhibiting the infrared emissivities of 0.93 in the whole bands, and infrared emissivities of 0.97 in the bands within  $8 \sim 25\mu\text{m}$  too, but with low infrared emissivities in the bands less than  $8\mu\text{m}$ .

**Key words:** infrared radiation property; spinel;  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ; synthesis materials

### 1 引言

红外辐射材料是随着红外技术的发展应运而生的一类新型的光热转换材料, 该材料在常温下就有很高的辐射率及光热转换性能, 并在军事、节能、环保、医疗、保健等领域得到不同程度的应用<sup>[1-3]</sup>。而以过渡金属氧化物为主原料制备的红外辐射材料大都具有较高的红外辐射性能, 这类氧化物在  $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$  的温度烧结, 形成以尖晶石矿物为主晶相的物质, 在全波段都具有很高的辐射率<sup>[4]</sup>。尖晶石型晶体属于立方晶系, 其结构式可以写成  $^{\text{IV}}(\text{T}_{1-x}\text{M}_x)^{\text{VI}}[\text{T}_x\text{M}_{2-x}]\text{X}_4$ , 其中 X 为氧离子,  $^{\text{IV}}(\quad)$  和  $^{\text{VI}}[\quad]$  分别

代表四面体配位和八面体配位, 结构中中心离子尺寸及在四面体和八面体分布的不同, 导致尖晶石的结构不同。尖晶石晶胞内存在着许多空位, 这些空位是由离子间化学价的平衡作用等因素决定的, 但却易于被其他的金属离子取代或填充, 这些都为尖晶石材料的改性提供了可能, 这也为尖晶石材料具有多种性能提供了广泛应用的结构基础, 如软磁、压

作者简介: 张英(1977-), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事功能陶瓷材料的研究。E-mail: yingzhang@suda.edu.cn; wutonghe2008@sohu.com

收稿日期: 2007-01-31; 修订日期: 2007-03-17

磁材料, 红外辐射材料等<sup>[5-8]</sup>。本实验以  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为主要掺杂氧化物, 制备并讨论了所形成的尖晶石结构与红外辐射性能的关系。

## 2 实验

采用化学纯  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  为原料配比配料, 对应的样品标记为: No. 1, No. 2, No. 3, No. 4, 如表 1 所示。在 20MPa 压力下压制  $\phi 15\text{mm} \times (1 \sim 2)\text{mm}$  的圆片, 经 1300℃ 高温固相合成, 表面抛光在 IRE-2 型红外辐射测温仪中测量其红外辐射性能, 测试温度为 50℃, 测试波段范围为 2.5 ~ 25  $\mu\text{m}$ 。样品的 XRD 测试在日本产 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪上进行, 实验条件是:  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 石墨单色器, 40kV, 30mA, 扫描速度 0.1°/s; IR 测试在美国尼高力公司产 5700 智能型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 样品制备采用 KBr 压片法, 测试波数范围 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ , 测试温度为室温; 并用 KRATOS XSAM800X-射线光电子能谱仪对尖晶石表面的金属离子状态进行了分析。

表 1 样品组成(g)

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$	$\text{Ni}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
No. 1	11.25	3.75	1.875	1.875	0	1.875
No. 2	11.25	3.75	1.875	1.875	0.625	1.25
No. 3	11.25	3.75	1.875	1.875	1.25	0.625
No. 4	11.25	3.75	1.875	1.875	1.875	0
基体	11.25	3.75	1.875	1.875	0	0

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外辐射性能测试

本实验用 IRE-2 型红外辐射测量仪测试了样品的红外辐射性能, 示于图 1。其中 F1 为常温全波段积分辐射率, F2 为 8  $\mu\text{m}$  之前截止的样品的平均辐射率; F3 为中心波长 8.3  $\mu\text{m}$ , 带宽 1  $\mu\text{m}$  的窄波段样品的平均辐射率; F4 为中心波长 9.5  $\mu\text{m}$ , 带宽 1  $\mu\text{m}$  的窄波

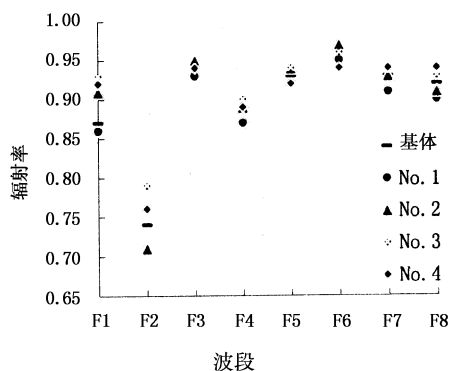


图 1 样品的红外辐射性能

段样品的平均辐射率; F5 为中心波长 10.6  $\mu\text{m}$ , 带宽 1  $\mu\text{m}$  的窄波段样品的平均辐射率; F6 为中心波长 12.5  $\mu\text{m}$ , 带宽 1  $\mu\text{m}$  的窄波段样品的平均辐射率; F7 为中心波长 13.5  $\mu\text{m}$ , 带宽 1  $\mu\text{m}$  的窄波段样品的平均辐射率; F8 为 14 ~ 25  $\mu\text{m}$  波段样品的平均辐射率。

从图 1 可见各样品的红外辐射性能之间存在一定的差异, 样品在全波段的积分辐射率为 0.86 ~ 0.93, 而在 < 8  $\mu\text{m}$  波段样品的平均辐射率值较低为 0.71 ~ 0.79, 但在 > 8  $\mu\text{m}$  波段样品的平均辐射率最高值可达到 0.97。其中基体材料 Fe-Mn-Co-Cu 体系在全波段的积分辐射率为 0.87, 在 < 8  $\mu\text{m}$  波段的平均辐射率值较低为 0.74, 在 > 8  $\mu\text{m}$  波段的平均辐射率为 0.94。相比较而言,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物的掺杂改变了材料不同波段的辐射性能, 随着  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  含量的增加, 样品在全波段的积分辐射率值趋于增加, 而样品 No. 3 的红外辐射性能最佳, 在全波段的积分辐射率为 0.93, 在 < 8  $\mu\text{m}$  波段的平均辐射率值为 0.79, 在 > 8  $\mu\text{m}$  波段的平均辐射率可达到 0.96。随着  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  含量的继续增加, 样品在全波段的积分辐射率趋于降低, 分析原因可能与  $\text{Ni}^{2+}$  在基体材料 Fe-Mn-Co-Cu 体系中的固溶有关。

在晶格常数为  $a$  的理想面心立方晶体结构中, 四面体空隙中心位置间距为  $a/2$ , 八面体空隙中心位置间距为  $(\sqrt{2}/2)a$ , 四面体空隙与八面体空隙中心位置之间间距为  $(\sqrt{3}/4)a$ <sup>[9]</sup>。因此, 当不同过渡金属离子填隙于邻近空隙中时, 在四面体位置与八面体位置之间的离子最易发生离子间的电子跃迁, 从而导致短波辐射。因此, 要提高材料红外辐射性能, 应使各种离子尽量分布在邻近的四面体与八面体位置; 又因尖晶石中只有 1/8 的四面体空隙与 1/2 的八面体空隙填充离子, 若所有离子的八面体择位能均相近, 则必然尽量分散填充, 使离子间间距增大, 影响由离子间电子转移导致的红外发射, 故选择八面体择位能相差较大的多种离子混合掺杂将有利于红外发射率的提高, 表 2 为体系中离子半径和八面体择位能值。

由表 2 中各离子的八面体择位能 (OSPE) 数据知, 其优先占据尖晶石结构中八面体空隙的次序为:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , 其中  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  的 OSPE 值为零, 故其可依据结构要求进入八面体空隙或四面体空隙<sup>[12]</sup>, 形成多种类型的尖晶石结构。

表2 体系中离子半径和八面体择位能<sup>[10-11]</sup>

	离子半径/Å	OSPE/(J·mol <sup>-1</sup> )/A*
Fe <sup>2+</sup>	0.61	16.33
Fe <sup>3+</sup>	0.55	0
Mn <sup>2+</sup>	0.67	0
Mn <sup>3+</sup>	0.58	105.93
Co <sup>2+</sup>	0.65	8.97
Co <sup>3+</sup>	0.55	79.55
Cu <sup>2+</sup>	0.73	65.32
Cr <sup>2+</sup>	0.73	71.18
Cr <sup>3+</sup>	0.62	195.53
Ni <sup>2+</sup>	0.69	95.46
Ni <sup>3+</sup>	0.56	-
O <sup>2-</sup>	1.4	-

A\*——数据取自:McClure(1957)

## 3.2 IR 光谱分析

样品的 IR 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,各样品具有相似的光谱特征,在远红外波段 900 ~ 750cm<sup>-1</sup> 也出现一个强吸收带,在 No. 1, No. 2, No. 3, No. 4 样品的 IR 光谱中强吸收带的中心波数分别为 852cm<sup>-1</sup>, 839cm<sup>-1</sup>, 789cm<sup>-1</sup> 和 784.8cm<sup>-1</sup>, 通过对比可知,对于同一烧成温度下合成的样品,随着 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的减少,立方尖晶石固溶体的振动吸收频率有向近红外低波段方向移动的趋势。由于尖晶石中每个 O<sup>2-</sup> 被 1 个四面体阳离子和 3 个八面体阳离子所共用,因而振动吸收频率同四面体阳离子及八面体阳离子与氧之间的键力有关<sup>[13]</sup>。样品 IR 光谱吸收带中心频率的移动说明“红移现象”,随着体系组成的变化,立方尖晶石固溶体中四面体位置和八面体位置阳离子的分布状况发生改变。由此可知, Ni<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 等过渡金属离子的引入对 Fe-Mn-Co-Cu 体系材料在近红外波段辐射性能的提高有着重要的影响。

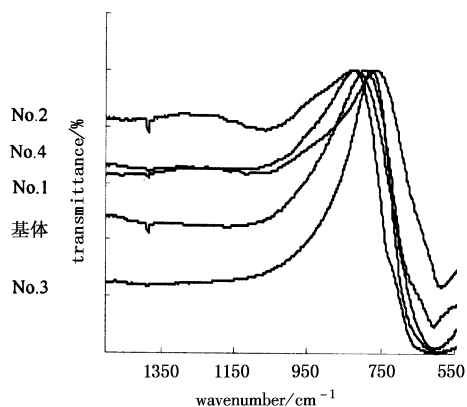


图2 样品的 IR 谱图

## 3.3 X 射线衍射分析

样品的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可见,各衍射峰的背底很浅,表明合成过程中形成的玻璃相很少,而从峰形上看,样品的晶体形成与生长状态较好,图中晶相比较多,样品中不只是生成了一种尖晶石,可能有 (Ni, Fe) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等多种尖晶石生成,且峰强较高。其中 (Ni, Fe) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 是一种有缺陷的尖晶石结构,其化学式可表示为 (□, Fe) (□, Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, □表示尖晶石结构的缺位,这些缺位可以被其他金属离子取代,如 Ni<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>。而缺陷和杂质离子的存在引起的晶格畸变对产生较高的红外辐射性能有着积极的作用<sup>[14-15]</sup>。▲所示的衍射峰逐渐增强,同时 (Ni, Fe) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石成为主要晶相,这说明 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对体系的晶相结构起着主要作用。

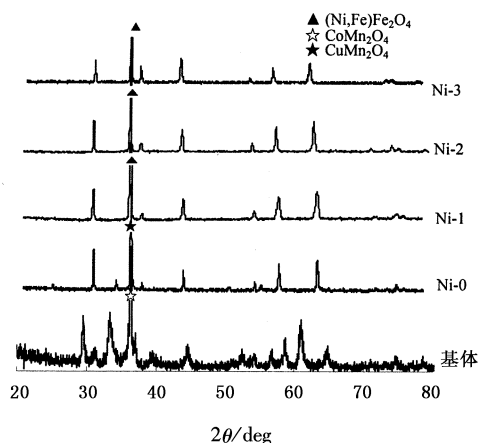


图3 样品的 XRD 谱图

## 3.4 XPS 研究

为研究尖晶石中各元素的价态分布,用 KRATOS XSAM800X - 射线光电子能谱仪对尖晶石表面的部分离子价态进行了分析,结果如图 4 所示。

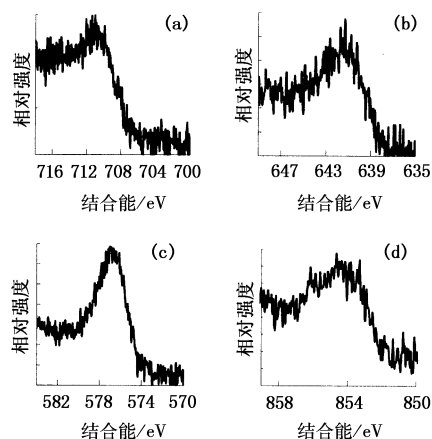


图4 尖晶石样品中铁(a)、锰(b)、铬(c)、镍(d)的2p 电子的光电子能谱图

图4为尖晶石样品的XPS谱图,从图中分析可知,Fe的峰值为710.6eV,对应于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 中的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰值,故Fe是以三价状态( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )的形式存在的;Mn的峰值为641.2eV,接近于MnO和 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 中的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰值,故Mn是以二价和三价状态(MnO,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )的形式存在的;Cr的峰值为576.4eV,对应于 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰值,故Cr是以三价状态( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )的形式存在的;Ni的峰值为854.3eV,对应于NiO中的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰值,故Ni是以二价状态(NiO)的形式存在的。这与XRD的分析是一致的。

#### 4 结论

实验表明 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 掺杂Fe-Mn-Co-Cu体系红外辐射材料在特定波段具有较高的红外辐射性能。体系中随着 $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 含量的提高, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量的降低,材料的红外辐射性能得到了很大改善,其常温全波段积分辐射率值可达到0.93,特别在 $8\sim 25\mu\text{m}$ 波段的平均辐射率最高值可达0.97。通过测试发现样品中有(Ni, Fe) $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 等多种尖晶石生成,此种结构( $\square$ , Fe)( $\square$ , Mn) $_2\text{O}_4$ 的形成是在短波段产生较高红外辐射性能的主要原因。

#### 参考文献:

[1] Hiroo Takushima, Katsuhei Matsuhei, Yukio Nishimura, et al. High efficiency infrared radiant using transitional element oxide [J]. Journal of Japanese Ceramic Society, 1982, 90(7): 373.

[2] T Akazawa, H Matsubara, J Takahashi, et al. Sintering and infrared radiation property of Mn-substituted cordierite solid solution [J]. J. Ceram. Soc. Jap., 1993, 101(9): 991-995.

[3] Sakai, Mitsuru. Method for preparing far-infrared radiation

ceramics [P]. JP0004119, 2006-06-22.

[4] Windisch Jr, Charles F Ferris, Kim F, et al. Conducting spinel oxide films with infrared transparency [J]. Thin Solid Films, 2002, 420-421(2): 89-99.

[5] Srinivasan T T, Srivastava C M, Venkataramani N, et al. Infrared absorption in spinel ferrites [J]. Bulletin of Materials Science, 1984, 6(6): 1063-1068.

[6] Badarinarath, K V S. The far infrared spectra of  $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  spinel [J]. Physica Status Solidi A, 1985, 91(1): K19-22.

[7] Allen Geoffrey C, Paul Michael. Chemical characterization of transition metal spinel-type oxides by infrared spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 1995, 49(4): 451.

[8] Akihiko Nakatsuka, Yuya Ikeda, et al. Cation distribution bond lengths in  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel [J]. Solid State Communications, 2003, 128: 85-90.

[9] 《常用化学手册》编写组. 常用化学手册 [M]. 北京: 地质出版社, 1997: 9-11.

[10] 陆佩文. 无机材料科学基础 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996: 28-36.

[11] 潘兆榘, 赵爱醒, 潘铁虹. 结晶学及矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1993: 120-134.

[12] 王濮, 潘兆榘, 翁玲宝. 系统矿物学 [J]. 中册. 北京: 地质出版社, 1984: 122.

[13] 胡传忻. 隐身涂层技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 24-30.

[14] Kanesaka Isao, Hayashi Yuichi, Morioka Yoshiyuki. On infrared intensities of spinel,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2005, 78(7): 1256-1258.

[15] Windisch Jr, Charles F, et al. Conducting spinel oxide films with infrared transparency [J]. Thin Solid Films, 2002, 420-421(2): 89-99.

· 简 讯 ·

## VCSELs 输出功率取得重大突破

美国 Photonics Spectra 杂志 2007 年 7 月号报道了 Princeton Optonics Inc. 的 VCSELs (垂直腔面发射激光器) 在输出功率方面的重大突破, 展现了用作固体激光器泵浦源的光明前景。目前, 一个 VCSEL 的二维阵列, 连续输出超过 230W, 功率密度  $1\text{kW}/\text{cm}^2$  (芯片面积  $0.22\text{cm}^2$ ); 准连续输出达 100W, 室温工作, 脉宽  $100\mu\text{s}$ , 占空比 0.3%, 功率密度  $3.5\text{kW}/\text{cm}^2$ 。

同现在使用的边发射高功率二极管 (阵列) 相比, VCSEL 具有三大优点: ①制作工艺简单, 因而成本低; ②可靠性极高, 它不存在灾难性光子损伤;

③光谱窄 ( $0.8\mu\text{s}$ ) 而且工作波长对温度不太敏感, 同时光束质量好, 成天然的圆光斑。不过, 要达到高功率固体激光器泵浦光源的要求, 还得继续努力, 包括提高电-光转换效率和提高亮度, 还要考验高功率大阵列的可靠性。该公司计划近期将连续器件功率密度提高到  $2\text{kW}/\text{cm}^2$ , 准连续器件提高到  $6\text{kW}/\text{cm}^2$ , 还计划研发用于光纤激光器泵浦的高亮度、高功率 VCSEL 泵浦源。

该项目是在美国 DRPA 超高效率二极管泵浦源 (SHEDS) 计划支持下进行的。

(梅遂生供稿)