Vol. 45, No. 2 February, 2015

文章编号:1001-5078(2015)02-0123-05

·综述与评论·

# 稀土材料在激光隐身技术中的研究与发展

贾增民,王有轩,刘永峙,黄成亮,潘士兵,于名讯 (中国兵器工业集团第五三研究所,山东济南250031)

**摘 要:**稀土材料因其丰富的能级所产生的丰富的光谱,利用稀土能级的跃迁达到对1.06 μm 激光和其他波段兼容隐身。本文主要介绍了含钐体系材料的制备、不同晶型、不同粒径、不同 掺杂对反射率的影响,氧化钇,含镝等稀土材料在激光隐身中的应用。

关键词:激光隐身;稀土能级;上转换;兼容隐身

中图分类号:TB34 文献标识码:A DOI:10.3969/j.issn.1001-5078.2015.02.002

# Research and development of rare-earth materials in laser stealth technology

JIA Zeng-min, WANG You-xuan, LIU Yong-zhi, HUANG Cheng-liang, PAN Shi-bing, YU Ming-xun (CNGC, Institute 53, Ji'nan 250031, China)

Abstract: Rare earth materials have rich spectra due to its rich energy levels. With the transition of energy levels of the rare earth materials, 1.06  $\mu$ m laser stealth and other waveband stealth can be achieved. The preparation technology of materials containing samarium is introduced, and the influence of different crystal forms, different grain sizes and different dopings on the reflectivity for 1.06  $\mu$ m laser is discussed. Yttrium oxide, materials containing dysprosium and other rare earth materials are also introduced.

Key words: laser stealth; rare earth energy level; up-conversion; compatible stealth

## 1 引 言

据 1998 年美国矿务局公布的世界稀土储量以 稀土氧化物(REO)计,我国稀土储量位居世界第 一<sup>[1]</sup>。我国稀土资源具有得天独厚、储量丰富、种 类齐全、分布广等特点,为我国稀土工业的发展提供 了极为有利的条件。

稀土元素的电子结构和化学性质相近,因 4f 层电子数的不同,每种稀土元素又有其不同的性 质,同一结构或体系的稀土材料可具有多种不同 的物理和化学特性。随着研究者对稀土元素的不 断认识和研究,稀土元素已经在光学材料、磁性材 料、电子材料、生物材料、核材料等方面有着独特 的应用<sup>[2-5]</sup>。稀土元素是目前功能材料领域不可 或缺的重要组分,是对合成和发明新材料具有战 略意义的资源。 三价稀土离子的组态能级数可达 3400 个以上, 密集的能级间产生的跃迁可形成广阔范围的光谱, 其吸收波段包含紫外以及红外区域;能级之间的跃 迁除 f - f 组态和 f - d 组态的跃迁外,还有 f - s, f - p 电子跃迁。由于 4f 壳层受到外层  $5s^2$ 、 $5p^6$  壳层的屏 蔽作用,对场作用的反应不敏感,所以稀土离子能级 的跃迁主要是 f - f、f - d 组态的跃迁。因为受外壳 层的影响,f 壳层到其他组态的跃迁。因为受外壳 层的影响,f 壳层到其他组态的跃迁以带状吸收为 主。如 4f<sup>n</sup>→4f<sup>n-1</sup>5d 跃迁向高能方向移动,形成二 价稀土离子的最低吸收带。二价钐离子(Sm<sup>2+</sup>)在 可见光区内有吸收带,二价铕离子和二价镱离子 (Eu<sup>2+</sup>和 Yb<sup>2+</sup>)在紫外区内有吸收带。有变成四价 离子趋势的三价铈离子、三价镨离子、三价铽离子 (Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>),在紫外区有 4f→5d 跃迁吸收 带。电荷迁移带吸收是由配体电荷迁移到稀土离

作者简介:贾增民(1990-),男,硕士在读,主要从事激光隐身材料的合成与制备。E-mail:minlong007@126.com 收稿日期:2014-06-13

子,稀土离子和配体空穴形成电荷迁移态的吸收行 为,为宽带吸收光谱,如4f<sup>\*-→</sup>4f<sup>\*+1</sup>L<sup>-1</sup>,L为配体,电 荷迁移带随氧化态增加向低能方向移动,形成四价 稀土离子的最低吸收带<sup>[6]</sup>,如 Ce<sup>4+</sup>,Pr<sup>4+</sup>,Tb<sup>4+</sup>。铽 掺杂的氧化钇(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>4+</sup>)发橘黄色光就是因为电 荷迁移吸收处于可见光区。有变成二价离子趋势的 三价钐离子、三价铕离子、三价镱离子(Sm<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>),在紫外光区有电荷迁移吸收带。在电负性 较小的硫化物中,三价钕离子、三价镝离子、三价钬 离子、三价铒离子、三价铥离子(Nd<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>和 Tm<sup>3+</sup>)的吸收峰位于 30000 cm<sup>-1</sup>附近<sup>[7]</sup>。 利用稀土离子具有丰富的能级,其4f 电子层在 f - f 组态之内或者 f - d 组态之间的跃迁来达到对特定 波长的激光强吸收的效果,实现对 1.06 μm 激光隐 身的同时兼容红外等其他波段的隐身。

# 2 含钐体系的激光隐身材料

He Wei 等<sup>[8]</sup>采用溶胶 – 凝胶燃烧法合成了前 驱体,将前驱体在不同温度下煅烧,最终合成了硼酸 钐(SmBO<sub>3</sub>)粉体。SmBO<sub>3</sub>粉体在 1.05~1.15  $\mu$ m 波长范围,由于 Sm<sup>3+</sup>中的电子被激发,由<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>基态 向<sup>6</sup>F<sub>9/2</sub>激发态发生跃迁<sup>[9]</sup>,对光存在较强的吸收,在 1.07  $\mu$ m 波长附近反射率达最低值,约为 0.41%, 而在 1.06  $\mu$ m 波长处反射率约为 0.6%,如图 1 所示。



图 1 前驱体经 750 ℃ 煅烧 2 h 后的 SmBO<sub>3</sub> 粉体的反射率图谱

韩明德等人<sup>[10-13]</sup>还对轻、重稀土对 SmBO<sub>3</sub> 的 掺杂、SmBO<sub>3</sub> 不同的颗粒度、SmBO<sub>3</sub> 的晶型转变等 对 1.06 μm 波长激光的反射率的影响做了进一步 的研究。图 2 表明轻稀土掺杂对 SmBO<sub>3</sub> 的反射率 有微小的降低,且能使反射率的最低点蓝移和煅烧 温度的降低。重稀土掺杂对 SmBO<sub>3</sub> 的反射率有不 利的影响,虽会对反射率的最低点产生蓝移,但是因 六方相的红移导致掺杂的蓝移效果减弱。图 3 为不 同粒度尺寸的反射率谱图,表明当 SmBO<sub>3</sub> 粉体的粒 度尺寸为 600 nm 左右时, SmBO<sub>3</sub> 对 1.06 μm 激光的 吸收率最低。由图 4 不同晶型的 SmBO<sub>3</sub> 的反射率谱 图可知, 三斜晶型的 SmBO<sub>3</sub> 的反射率较六方晶型的 SmBO<sub>3</sub> 的反射率要低, 其中三斜晶型的 SmBO<sub>3</sub> 粉体 在 1.06 μm 激光波长处的反射率约为 0.6%, 而六方 晶型的 SmBO<sub>3</sub> 粉体在 1.06 μm 激光波长处的反射率 约为 0.7%, 晶型的不同使六方相的 SmBO<sub>3</sub> 的吸收峰 位置向长波长方向红移约 12 nm, 导致吸收峰的最低 点更加偏离 1.06 μm。





综合以上研究,要进一步提高 SmBO<sub>3</sub> 粉体对 1.06 μm 激光的吸收性能,可以考虑对其进行轻稀 土掺杂、保证其颗粒度在 600 nm 左右、控制煅烧温 度使其最终形成三斜相的晶型。

Zhu Yiqing 等人<sup>[14]</sup>采用柠檬酸溶胶 - 凝胶法,

并在不同温度下煅烧 2 h 后成功制备了铝酸钐 (SmAlO<sub>3</sub>)粉体。对不同温度下的粉体的 1.06 μm 激光吸收性能进行了表征,发现在 900 ℃下煅烧的 粉体的反射率最低,如图 5 所示。研究表明SmAlO<sub>3</sub> 有望作为 1.06 μm 激光防护的潜在材料。



图 5 (a)不同煅烧温度下煅烧 2 h 后的 SmAlO<sub>3</sub> 的光谱反射率 (b)不同煅烧温度下的 SmAlO<sub>3</sub> 在 1.06 µm 下的光谱反射率

张静等人<sup>[15]</sup>采用固相法,在 1250 ℃时制得了 颗粒尺寸为 2 ~4  $\mu$ m 的单一相橙红色铁酸钐 (SmFeO<sub>3</sub>)粉体。所得到的 SmFeO<sub>3</sub> 粉体在 1.06  $\mu$ m 波长处的反射率为 0.31%,具有较好的激光吸收 性能。

#### 3 钇体系的激光隐身材料

张拴勤等<sup>[16]</sup> 采用湿化学法制备了氧化纪 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为基质掺杂不同稀土元素的上转换<sup>[17]</sup>纳米 粉体材料。当控制掺杂量在一定范围时,所制备的 粉体均为纯Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 立方相结构,粒径在 30~50 nm 范 围。Er<sup>3+</sup>掺杂的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体在 1.06 μm 激光激 发下的发射光谱峰值位于 560 nm 附近。随掺杂浓 度的增加, Er 掺杂的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体材料在 1.06 μm附近的光谱反射系数也相应减小,最小的 接近 0.1,表明对 1.06 μm 激光具有良好的吸收效 果,其光谱反射曲线如图 6 所示。



图 6 不同 Er 掺杂量的激光吸收上转换位移材料的反射光谱 曲线 1:掺杂量 0.3 mol %;曲线 2:掺杂量 0.5 mol %; 曲线 3:掺杂量 0.8 mol%  $Y_2O_3$ 是一种上转换发光材料,上转换材料是能 够把长波长的光(能量低)转换为短波长(能量高) 的一种材料。上转换材料的发展历史并不是特别地 长,Auzel 在研究稀土掺杂钨酸镱钠玻璃时,发现红 外激发下发光效率提高了两个数量级,并对其进行 系统的研究,提出了激发态吸收过程(Excited State Absorption,ESA),能量传递上转换(Energy Transfer Upconversion,ETU),光子雪崩(Photon Avalanche, PA)三种上转换发光的机制<sup>[17]</sup>。上转换材料在激 光技术、光纤通讯技术、纤维放大器、显示技术与防 伪等方面应用广泛,近年来用上转换材料作为生物 分子荧光标记探针引起了研究者们的研究热 潮<sup>[18-21]</sup>。上转换材料在激光隐身方面有着巨大的 应用前景,通过加入不同的敏化剂,进行不同含量的 掺杂,都可以对激光吸收性能产生影响。

#### 4 其他稀土的激光隐身材料

周健等<sup>[22]</sup>采用水热法通过改变反应条件成功 合成了不同晶型、不同形貌和不同长径比的 NaDyF<sub>4</sub> 微纳米晶。利用 Dy<sup>3+</sup>中的 4f 电子被激发,由基态 <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>向激发态<sup>6</sup>H<sub>5/2</sub>发生跃迁所对应的光学吸收位 于 1.05~1.15  $\mu$ m 来实现对 1.06  $\mu$ m 激光的吸收。 实验证实 NaDyF<sub>4</sub> 的立方相向六方相的转变使其吸 收峰位置向 1.06  $\mu$ m 处蓝移(如图 7 所示),随着 NaDyF<sub>4</sub> 的形貌由六方短棒状变成六方棱柱状和六 方类空心管状,Dy<sup>3+</sup>的特征吸收峰由 1.082  $\mu$ m 附 近逐步向 1.06  $\mu$ m 波长处蓝移(如图 8 所示),六方 相、长径比较大的 NaDyF<sub>4</sub> 微纳米晶对 1.06 $\mu$ m 激光 起到较好的吸收效果。



图 7 不同晶型 NaDyF<sub>4</sub> 的漫反射吸收光谱

王春秀<sup>[23-24]</sup>利用硬脂酸凝胶法分别制备了纳 米氧化铈和氧化镧(CeO<sub>2</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),并控制反应条 件得到不同形貌、粒径的纳米晶,测试结果表明纳米 晶由于表面效应导致吸收峰宽化以及吸收峰的蓝 移,在1000~1700 nm之间具有良好的吸收,有可能 作为激光隐身涂料的吸收剂。



#### 图 8 不同形貌的 NaDyF<sub>4</sub> 的漫反射吸收光谱

#### 5 结 语

目前,国内的激光隐身材料虽然得到了长足的 发展和进步,但是在解决激光与其他波段的兼容方 面还有很大的提高空间。而对隐身材料"薄、轻、 宽、强"的要求也使得一些传统的材料难以适合新 装备的需求,不同类型的稀土纳米材料将成为兼容 激光和其他波段隐身的重要材料。稀土材料因其独 特的性能和丰富的能级,吸引了大批研究者的关注, 利用其能级的跃迁来达到对特定波长激光的吸收是 目前重要的研究内容。提高材料对特定波长激光的 吸收率,减小半峰宽是稀土激光隐身材料与其它波 段兼容隐身的必由之路。

### 参考文献:

- [1] 美国矿务局1998年公布的世界稀土储量分布情况 [J].稀土信息,1999,(7):15.
- [2] Charalampos A. Stergiou, Ioannis Manolakis, Traianos V. Yioultsis, et al. Dielectric and magnetic properties of new rare-earth substituted Ba-hexaferrites in the 2 - 18 GHz frequency range [J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2010, 322:1532 - 1535.
- [3] J Méndez-Ramos, P Acosta-Mora, J C Ruiz-Morales, et al. Heavy rare-earth-doped ZBLAN glasses for UV-blue upconversion and white light generation [J]. Journal of Luminescence, 2013 (143):479-483.
- [4] Yury M Yevdokimov, Victor I Salyanov, Olga V Kondrashina, et al. Particles of liquid-crystalline dispersions formed by (nucleic acid-rare earth element) complexes as a potential platform for neutron capture therapy [J]. International journal of biological macromolecules, 2005, 37 (4): 165 – 173.
- [5] K Kawano, H Tasaki, B C Hong, et al. Rare-earth doped

glass scintillators effective to spent nuclear fuels through photocatalyst [ J ]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, (451):314-316.

- [6] SU Qiang. Rare earth chemistry [M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1993:329. (in Chinese) 苏锵. 稀土化学[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 1993:329.
- [7] QIAN Jiuhong. Research progress in nanometer multipleband stealthy material [J]. Chinese Journal of Rare Earth, 2006,30(4):511-516. (in Chinese)
  钱九红. 纳米多波段隐身材料研究进展[J]. 稀有金 属,2006,30(4):511-516.
- [8] HE Wei, ZHANG Jing, WANG Lixi, et al. Preparation and properties of nanocrystal SmBO3 by nitrate-citrate sol-gel combustion method [J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27 (2):231-233.
- [9] LI Jianyu. Rare earth luminescent materials and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:5-12. (in Chinese)
  李建宇.稀土发光材料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2003:5~12.
- [10] HAN Pengde, HUANG Xiaogu, ZHANG Le, et al. Effects of light rare-earth ions doping on phase composition and reflectivity of SmBO<sub>3</sub>[J]. Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition, 2010, 32(6):12 15. (in Chinese)
  韩朋德,黄啸谷,张其土,等. 轻稀土掺杂对 SmBO<sub>3</sub> 相 组成及反射率的影响[J]. 南京工业大学学报:自然科
- [11] HAN Pengde, CHEN Jiao, WANG Lixi, Zhang Le, et al. Effects of heavy rare earth doping on phase composition and properties of SmBO<sub>3</sub>[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(4): 459 - 463. (in Chinese) 韩朋德,陈娇,张其土,等. 重稀土掺杂对硼酸钐相组 成及其性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(4): 459 - 463.

学版,2010,32(6):12-15.

- [12] HAN Pengde, DING Jiayu, CHEN Jiao, et al. Effects of granularity on the reflectivity of SmBO<sub>3</sub> powders [J]. Functional Materials, 2010, 41:462-465. (in Chinese) 韩朋德, 丁佳钰, 张其土, 等. SmBO<sub>3</sub> 粉体的颗粒度对 其反射性能的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(增刊3): 462-465.
- [13] HAN Pengde, HUANG Xiaogu, HE Wei, et al. TEM characterization and reflectivity of SmBO<sub>3</sub> crystal transformation[J]. Chinese Journal of Inorgnic Chemistry, 2011, 27 (11):2211-2216. (in Chinese)
  韩朋德,黄啸谷,何伟,等. SmBO<sub>3</sub> 晶型转变的 TEM 表 征与反射性能[J]. 无机化学学报, 2011, 27 (11):

2211 - 2216.

- [14] ZHU Yiqing, HAN Pengde, ZHANG Le, et al. Optical property of SmAlO<sub>3</sub> applied as 1.06 μm laser absorbing material [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31 (11): 1102 - 1105.
- [15] ZHANG Jing, HUANG Xiaogu, CHEN Jiao, et al. Preparation and multiple-band stealth properties of SmFeO<sub>3</sub>[J]. Functional materials, 2011(42):141-145. (in Chinese) 张静,黄啸谷,陈娇,等. SmFeO<sub>3</sub> 的制备及其多波段兼容隐身性能研究[J]. 功能材料, 2011, 42(增刊 I): 141-145.
- [16] ZHANG Shuanqin, SHI Yunlong, LU Yanli. Analysis of the spectral properties of Er<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upconversion materials[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(4):2768 - 2771. (in Chinese) 张拴勤,石云龙,卢言利.激光吸收铒掺杂上转换材料 的光谱特性实验分析[J].物理学报, 2009, 58(4): 2768 - 2771.
- [17] Francois Auzel. Upconversion and auti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. Chem Rev. 2004, 104: 139-173.
- [18] Yanbo Qiao, Danping Chen, Xiaofeng Liu, et al. Blue green emission from a Cu + - doped transparent material prepared by sintering porous glass [J]. Photonics Technology Letters, 2008, 20(16),:1390-1392.
- [19] Caixia Yue, Peng Liu, Mingbin Zheng, et al. IR 780 dye loaded tumor targeting theranostic nanoparticles for NIR imaging and photothermal therapy [J]. Biomaterials,

2013,34:6853-6861.

- [20] Anurag Pandey, Vineet Kumar Rai, Riya Dey, et al. Enriched green upconversion emission in combustion synthesized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> phosphor [J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 139:483 - 488.
- [21] Eva Hemmera, Tomoyoshi Yamanoc, Hidehiro Kishimoto, et al. Cytotoxic aspects of gadolinium oxide nanostructures for up-conversion and NIR bioimaging[J]. Acta Biomaterialia, 2013(9):4734-4743.
- [22] ZHOU Jian, NI Yaru, ZHANG Wenyan, et al. Effects of crystal structure and shape on the 1.06 μm laser absorbability of NaDyF<sub>4</sub>[J]. Electronic Components and Materials,2011,30(7):1-4. (in Chinese)
  周建,倪亚茹,张文妍,等. 晶型和形貌对 NaDyF<sub>4</sub> 在 1.06 μm 激光吸收能力的影响[J]. 电子元件与材料, 2011,30(7):1-4.
- [23] WANG Chunxiu, HU Keliang, LI Fuli. Study on preparation and infrared absorbency of CeO<sub>2</sub> nanocrystals[J]. Laser & Infrared, 2006, 36(5): 399 402. (in Chinese)
  王春秀, 胡克良, 李福利. 纳米 CeO<sub>2</sub> 的制备及其红外 性能研究[J]. 激光与红外, 2006, 36(5): 399 402.
- [24] WANG Chunxiu, LI Fuli. A study of preparation and infrared absorbency of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2006,26(5):846 - 849. (in Chinese)

王春秀,李福利.纳米 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备及其红外吸收特性的研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(5):846-849.