

文章编号:1001-5078(2010)11-1241-04

· 光学材料器件与薄膜 ·

Yb:Y₂O₃ 激光陶瓷纳米粉体制备及性能研究

王盛男, 孙 晶, 于文生, 邵 桢, 姜丽霞, 姜慧远
(长春理工大学, 吉林 长春 130022)

摘 要:以 Y₂O₃ 和 Yb₂O₃ 为原料, 采用柠檬酸溶胶-凝胶法, 控制溶液 pH 值为 3~4, 反应温度 70~80 °C 时制备出 Yb:Y₂O₃ 激光陶瓷纳米前驱粉体。XRD 测试结果表明最佳煅烧温度为 800 °C, 并且晶化完全; 差热-热重分析表明, 前驱体中柠檬酸和硝酸等在 300 °C 时分解放热。荧光光谱分析发现, 荧光发射的最强峰位于 1030 nm, 对应 Yb³⁺ 的 ²F_{7/2} - ²F_{5/2} 能级跃迁。

关键词: Yb:Y₂O₃; 激光陶瓷; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TN244 **文献标识码:** A

Study on preparation and properties of Yb:Y₂O₃ laser ceramic nanometer powders

WANG Sheng-nan, SUN Jing, YU Wen-sheng, SHAO Zhen, JIANG Li-xia, JIANG Hui-yuan
(Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: In this paper, the Yb:Y₂O₃ laser ceramic nanometer precursor is prepared by citric acid sol-gel method at 70~80 °C when the pH is 3~4, and Y₂O₃ and Yb₂O₃ are used as raw materials. XRD analysis showed that the optimum calcined temperature of precursor is 800 °C. The analysis of TG-DTA indicated that the impurity of powder was removed when it was at 300 °C. The strongest fluorescence peak of Yb:Y₂O₃ laser ceramics precursor is 1030 nm, that is ²F_{7/2} - ²F_{5/2}.

Key words: Yb:Y₂O₃; laser ceramics; sol-gel method

1 引 言

目前, 固体激光器广泛应用于军事、通信、工业等各个领域。探索性能优秀的新型激光材料是固体激光技术发展的重要方向。倍半氧化物 Y₂O₃ 晶体的熔点在 2400 °C 以上, 单晶生长困难, 难以获得晶体^[1-3]。但其具有优良的耐热、耐腐蚀和高温稳定性, 介电常数高, 而且允许掺杂高浓度的稀土离子, 吸收系数大, 能够取得良好的冷却效果和实现系统的小型化^[4-7]。

掺杂 Yb³⁺ 的 Y₂O₃ 激光陶瓷是一种理想的激光材料, 不仅具有与 Yb:YAG 同样优秀的物理化学性能和光谱特性, 而且其导热率和发射带宽约为 Yb:YAG 的两倍^[8-9]。制备激光陶瓷粉体近年来出现了一些新方法, 如溶胶-凝胶法、柠檬酸盐法、共

沉淀法、喷雾热解法等^[10-11]。其中溶胶-凝胶法所用的原料首先被分散到溶剂中而形成低黏度的溶液, 因此, 可以在较短的时间内获得分子水平的均匀性, 在形成凝胶时, 反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合, 而且经过溶液反应步骤, 很容易均匀定量地掺入一些微量元素, 实现分子水平上的均匀掺杂^[12]。本文用溶胶-凝胶法, 以 X 射线衍射分析和差热-热重法分析等测试手段对前驱体及烧成的粉体结构进行了研究, 为掺杂 Yb³⁺ 的 Y₂O₃ 激光陶瓷纳米粉体的制备提供了可靠的实验依据。

作者简介: 王盛男(1985-), 女, 硕士研究生, 主要从事光电功能材料的研究。E-mail: shengnannihao@163.com

收稿日期: 2010-05-18; **修订日期:** 2010-09-01

2 实验

2.1 样品的制备

按0.6:1的比例称量 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 原料(纯度均为99.999%),分别溶于0.6 mol/L 硝酸,待完全溶解后与8 mol/L 柠檬酸溶液混合加热,恒温60 °C 继续加热搅拌,20 min 时,溶液颜色逐渐变浅。30 min 时,改电炉加热(恒温80 °C),10 min 以后,溶液几乎变为无色且有气泡冒出,随后溶液颜色又逐渐变为浅黄色,杯壁出现白色粉体,整个溶液为溶胶状态,像果冻一样,上下起伏,随后出现凝胶状物质。50 min 左右,烧杯内物质颜色逐渐变深,由凝胶状物质变为蜂窝状物质,出现大量黄色气体,燃烧完毕,烧杯内咖啡色蓬松状物质达到大半个烧杯,待其无变化时,停止加热,冷却后研磨成粉末,分成四等份,其中三份分别在600 °C,800 °C,1000 °C 下烧结,制得 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 白色粉末(工艺过程如图1所示)。

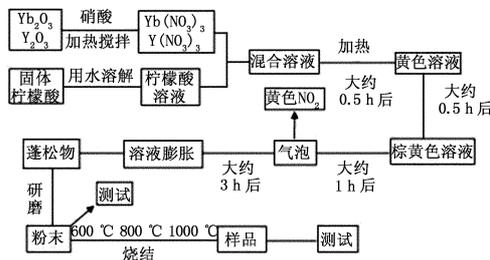


图1 溶胶-凝胶法制备工艺示意图

Fig. 1 sol-gel process preparation schematic

2.2 样品的测试

2.2.1 采用日本理学 D/MAX - II B 型 X 射线衍射仪进行结构分析,采用 Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 射,用弯曲石墨晶体单色器滤波,工作电流20 mA,电压40 kV,扫描速度4°/min,步长0.02°。

2.2.2 利用TA 仪器公司 SDT2960 型热分析仪(升温速率20 °C/min,气体流量40 mL/min)对前驱体进行 TG-DTA 测试。

2.2.3 采用英国的荧光光谱仪,在室温条件下用波长为488 nm 的 Ar 离子激光器激发 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体测试其荧光发射。

3 结果与讨论

3.1 pH 值及温度对溶胶-凝胶转变的影响

溶胶都有凝胶点,在达到某个 pH 值时胶体的黏度会突然急剧增大形成凝胶,就像果冻一样,这一般是不可逆过程。但是如果溶液 pH 值控制不好就会直接形成沉淀而非凝胶,所以 pH 值对反应效果有很大影响。实验用氨水调节溶液的 pH 值,发现溶液的 pH 值 < 2 时,溶液没有变化;pH 值 ≥ 7

时,生成白色乳浊液;而溶液的 pH 为3~4 时能够形成稳定透明溶胶,说明此范围内形成的溶胶膨胀最大。

对水溶液无机盐粒子溶胶来说,脱水反应是整个溶胶形成过程中的重要一步,而温度又是控制脱水反应的主要因素。温度过低会使络合时间较长不能形成溶胶,适当地提高反应温度可加快脱水速率,缩短反应时间,加速胶粒的聚合;但由于胶粒的脱水聚合需要一段过程,所以过高的反应温度也不利于溶胶的形成,而导致原料的析出。合适的反应温度,对于整个溶胶-凝胶过程是十分重要的。实验发现,温度低于50 °C 时溶胶无法形成凝胶,当水分完全蒸发后,留在烧杯底部的是晶状物质,而不是凝胶。这是因为此时温度还达不到络合物分子间相互作用发生酯化反应所需的温度。当温度为60 °C 时,虽可形成凝胶,但凝胶化时间过长。而当凝胶化温度高于90 °C 时,水分蒸发量大,溶胶体系分子热运动加速,溶胶过程不稳定,引起凝聚沉淀。所以加热温度应该控制在70~80 °C 时最佳。

3.2 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的 XRD 及 SEM 分析

将 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 干凝胶粉体平均分成四份,其中三份分别在600 °C,800 °C,1000 °C 煅烧后进行 XRD 测试。所得图谱(如图2所示)与标准卡片(PDF#71-0049)相对照,未煅烧粉体呈无定型,600 °C 开始出现一些弱而宽的峰,初步显示出 Y_2O_3 相,但是由于未反应完全,存在杂峰。800 °C 粉体进一步结晶,经与标准卡片对照发现800 °C 以上已呈纯相。根据 Scherrer 公式,晶粒尺寸 L 可以表示为 $L = K\lambda / (b \cos \theta)$,其中, K 为常数,近似取为1, λ 是 X

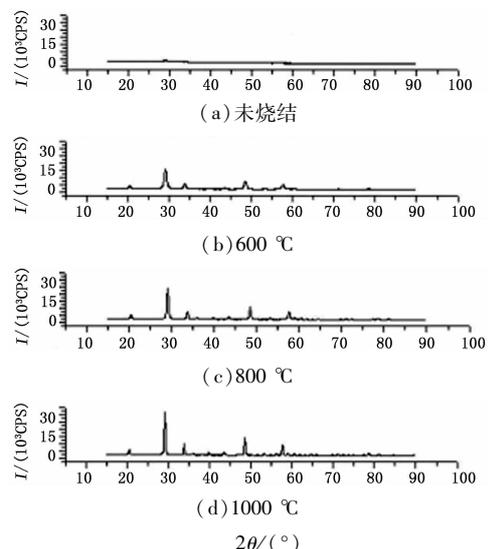


图2 $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectra of $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ powders

射线波长, θ 是衍射角, b 是由于晶粒尺寸导致衍射峰展宽的半高宽。所以由公式可知, 随着煅烧温度的升高, 粒径有增大趋势, 综合考虑煅烧温度与粒径大小, 最后确定溶胶-凝胶法合成 Yb:Y₂O₃ 激光陶瓷纳米粉体的最佳温度为 800 °C。将 800 °C 煅烧的样品进行扫描电镜观察分析, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看到, 粉体的粒度分布均匀, 基本呈球形, 粒径约为 40 nm, 具备较高的烧结活性, 为激光陶瓷的成型和烧结奠定了良好的基础。

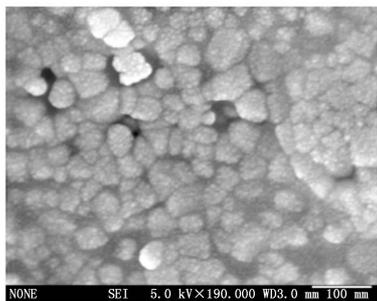


图3 Yb:Y₂O₃ 粉体的扫描电镜
Fig.3 SEM of Yb:Y₂O₃ powders

3.3 差热-热重法分析

为了确定升温过程中物质的变化状态, 对样品进行了 TG-DTA 测试, 测试结果如图 4 所示。从图中 4 可以看到, 样品大部分失重发生在 30 ~ 600 °C, 热重分析总失重为 51.22%。300 °C 左右有明显的放热现象, 同时伴随着质量减少, 这主要是前驱体中柠檬酸和硝酸等燃烧所致; 600 °C 左右已无明显失重和放热现象, 并且开始有结晶, 这与 XRD 测试结果一致, 说明此温度下有相转变, 即开始初步形成 Yb:Y₂O₃ 多晶相。

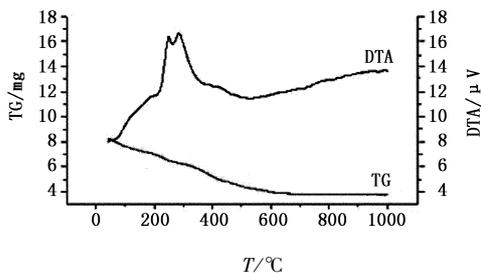


图4 Yb:Y₂O₃ 陶瓷前驱粉体差热-热重曲线
Fig.4 DTA-TG curve of Yb:Y₂O₃ ceramic precursor

3.4 荧光光谱分析

Yb³⁺ 离子只有一个基态²F_{7/2} 和一个激发态²F_{5/2}, 两者的能级间隔约为 10000 cm⁻¹, 室温时在晶体场的作用下, 能级场产生 Starks 分裂, ²F_{7/2} 基态分裂为 4 个能级, ²F_{5/2} 激发态分裂为 3 个能级, 终端能级比基态能级高出数百 cm⁻¹, 形成准三能级的激光

运行机理, 如图 5 所示。对 Yb:Y₂O₃ 粉体进行荧光光谱分析, 如图 6 所示, 由图得出 Yb:Y₂O₃ 激光陶瓷粉体的荧光发射最强峰位于 1030.0 nm 波长处, 是 Yb³⁺ 的²F_{5/2} - ²F_{7/2} 发射谱相导致的荧光发射, 这为激光陶瓷发射激光奠定了良好的基础。

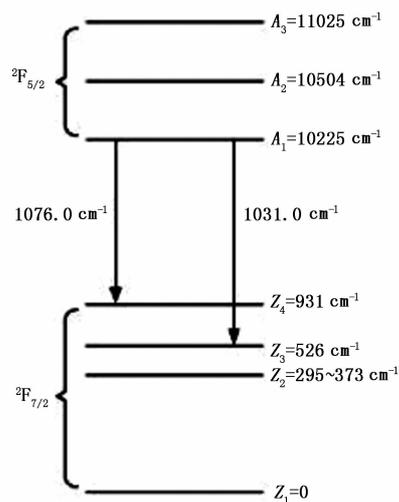


图5 Y₂O₃ 基质掺 Yb³⁺ 离子能级结构图
Fig.5 energy level diagram of Y₂O₃ doped with Yb³⁺ ion

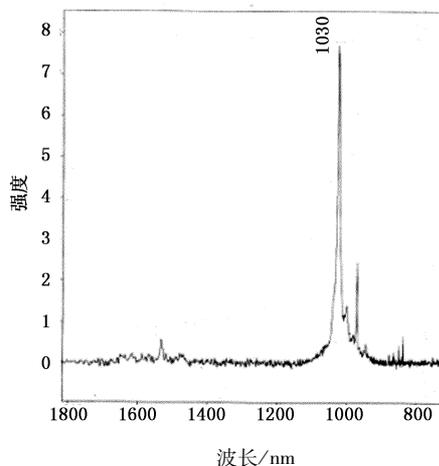


图6 Yb:Y₂O₃ 激光陶瓷粉体粉体荧光光谱
Fig.6 fluorescence spectrum of Yb:Y₂O₃ laser ceramics powders

4 结论

溶胶-凝胶法制备 Yb:Y₂O₃ 激光陶瓷前驱粉体, pH 值在 3 ~ 4 时和温度在 70 ~ 80 °C 时最为适宜。X 射线衍射分析表明 Yb:Y₂O₃ 激光陶瓷粉体在温度为 600 °C 时开始结晶, 800 °C 时最佳。差热-热重法分析表明 300 °C 左右有明显的放热现象。荧光光谱分析表明, 荧光发射的最强峰位于 1030 nm, 对应 Yb³⁺ 的²F_{5/2} - ²F_{7/2} 能级跃迁。

参考文献:

[1] Kong J, Tang D Y, Lu J, et al. Spectral characteristics of a

- Yb-doped Y_2O_3 ceramic laser [J]. *Appl Phys*, 2004, B79:449.
- [2] J H Mun, A Novoselov, A Yoshikawa, et al. Growth of Yb^{3+} -doped Y_2O_3 single crystal rods by the micro-pulling-down method[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(2):1235 - 1243.
- [3] Zhang Yawen, Li Ang, Yan Zhengguang et al. Calcination time effects on the particle size, specific surface area and morphology of rare earth oxides[J]. *Journal of The Chinese Rare Earths Society*, 2002, 20(2):170. (in Chinese)
张亚文, 李昂, 严铮光, 等. 灼烧时间对稀土氧化物粒度, 比表面积和形貌的影响[J]. *中国稀土报*, 2002, 20(2):170.
- [4] Lu J, Murai T. $Nd^{3+}:Y_2O_3$ ceramic laser[J]. *Appl Phys*, 2001, 40:1277 - 1279.
- [5] Lu Liping, Liu Jinghe, Sun Jing, et al. Preparation and characteristics of Nd:YAG super-fined powders for laser transparent ceramics [J]. *Optical Technique*, 2005, 31(2):306 - 308. (in Chinese)
卢利平, 刘景和, 孙晶, 等. Nd:YAG 激光透明陶瓷超细粉体的合成及其性能表征[J]. *光学技术*, 2005, 31(2):306 - 308.
- [6] Qi Yunfeng, Lou Qihong, Zhu Hongtao et al. Optical characteristics of $Yb:Y_2O_3$ transparent cerami[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(5):2657 - 2662. (in Chinese)
漆云凤, 楼祺洪, 朱洪涛, 等. $Yb:Y_2O_3$ 透明陶瓷的光学性能研究[J]. *物理学报*, 2007, 56(5):2657 - 2662.
- [7] Liu Songhao. Laser ceramic-the new focusing point of exploring solid laser material[J]. *Laser & Infrared*, 2005, 35(6):85 - 390. (in Chinese)
刘颂豪. 激光陶瓷 - 固体激光工作物质探索的新热点[J]. *激光与红外*, 2005, 35(6):85 - 390.
- [8] Li Xianxue, Li Jiangtao, Hu Zhanggui. Preparation of polycrystalline Nd:YAG nanopowders used for sintering transparent laser ceramics via low-temperature combustion method[J]. *Journal of The Chinese Rare Earths Society*, 2007, 25(4):483 - 486. (in Chinese)
李先学, 李江涛, 胡章贵. 低温燃烧法制备 Nd:YAG 透明激光陶瓷粉体[J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(4):483 - 486.
- [9] Wang Xiaokun, Zeng Zhijiang, Zhu Sangen et al. Progress in transparent polycrystalline laser ceramics [J]. *China Ceramic industry*, 2006, 13(2):42 - 46. (in Chinese)
王小坤, 曾智江, 朱三根, 等. 激光陶瓷的研究进展[J]. *中国陶瓷工业*, 2006, 13(2):42 - 46.
- [10] Wen Lei, Sun Xudong. Fabrication of unltrafine yttria powders and transparent yttria ceramics using carbonate precursors[J]. *Journal of The Chinese Rare Earths Society*, 2003, 21(2):166 - 169. (in Chinese)
闻雷, 孙旭东. 碳酸盐先驱物制备 Y_2O_3 超细粉及透明陶瓷[J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(2):166 - 169.
- [11] Sordelet D J, Akinc M. Preparation of spherical, monosized Y_2O_3 precursor particles [J]. *J. Coll. Int. Sci*, 1988, 122(1):47.
- [12] You Yong, Kuang jiakai. Research-developments of sol-gel method in material preparation[J]. *Hi-tech Fiber & Application*, 2004, 27(2):12 - 17. (in Chinese)
游咏, 匡加才. 溶胶 - 凝胶法在材料制备中的研究进展[J]. *高科技纤维与应用*, 2004, 27(2):12 - 17.