

文章编号 1674-2915(2011)06-0667-05

$\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 超细粉体的低温燃烧法 合成及发光性能

卢歆^{1,2}, 田坚^{2*}

(1. 长春大学理学院, 吉林 长春 130022;
2. 长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要:以稀土硝酸盐和尿素(摩尔分数为1:3)为原料,采用低温燃烧法在点火温度为600℃,热处理温度为1100℃,热处理时间为1h条件下制备了 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 超细粉体。利用X射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和荧光光谱仪(FS)对粉体进行了表征。研究了点火温度、燃料用量和热处理温度对粉体性能的影响。实验结果表明:所制备的 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 超细粉体的粒径为15~30nm,颗粒分散性较好,无明显团聚,且粉体的发光性能良好,发射峰位于976,1030和1075nm,适合于制备 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷。

关键词: $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$;低温燃烧法;超细粉体;荧光光谱

中图分类号:TQ174.758.23;O482.31 文献标识码:A

Preparation and luminescent properties of $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ultrafine powders by low-temperature combustion synthesis

LU Xin^{1,2}, TIAN Jian^{2*}

(1. School of Sciences, Changchun University, Changchun 130022, China;
2. School of Material Science and Engineering, Changchun University of
Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ultrafine powders were prepared by using the low-temperature combustion synthesis (LCS) with the solutions of mixed nitrates and urea in mol concentration ratio of 3:1 and at a ignition temperature about 600℃. The $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ultrafine powders were measured by using a X-ray Diffractometer (XRD), a Scanning Electron Microscope (SEM) and a Fluorescence Spectrometer (FS). The influences of ignition temperature, fuel content and calcination temperature on the characteristics of the powders were investigated. The experimental result shows that the grain diameter of as-prepared powders is about 15–30 nm, and the grain dispersion is good without obvious agglomeration. Moreover the fluorescence performance of the powders is well, and the emission peaks are located at 976, 1030 and 1075 nm. As a result, the $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ultrafine pow-

收稿日期:2011-09-11;修订日期:2011-10-13

基金项目:吉林省科技厅青年基金资助项目(No. 20060503)

ders can be propitious to the preparation of $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ transparent ceramics.

Key words: $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$; Low-temperature Combustion Synthesis (LCS); ultrafine powder; fluorescence spectrum

1 引言

1962年 R. L. Coble 首次成功地制备出透明氧化铝陶瓷材料的报导,打破了陶瓷不透明的传统概念,也开辟了陶瓷新的应用领域。1966年, E. Carnall^[1]采用真空热压法制备了掺镱的氟化钙($\text{Dy}^{2+}:\text{CaF}_2$)陶瓷,使激光陶瓷材料首次面世。上个世纪80年代后期,学者们开始研究 YAG 陶瓷和掺 Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} 等稀土离子的 YAG 激光陶瓷材料与器件,如氧化钇(Y_2O_3)单晶,其质地坚硬、稳定,热导率是 YAG 单晶的两倍多,热膨胀系数与 YAG 单晶相似,因此具有产生优质的光束质量以及高平均功率的潜力,也越来越引起人们的重视。但是单晶生长周期长,费用高,掺杂低,因此,人们开始寻求用烧结的方法合成陶瓷激光介质。掺镱氧化钇($\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$)凭着力学和化学稳定性好、热导率高,掺杂浓度高,分凝系数大等优点而成为高平均功率固体激光器的首选工作物质之一^[2]。近几年随着激光陶瓷研究的不断兴起,国内也开始了这方面的研究,但目前仍处于起步阶段。

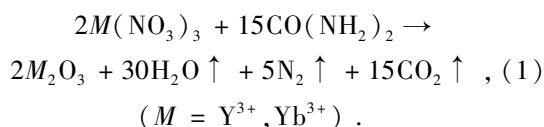
制备 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 超细粉体并对其物理性质和激光特性进行研究是制备透明度高、热稳定性好、适用于高功率固体热容激光器的 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 激光陶瓷材料的前提。为了提高陶瓷的透光率,制备的粉体必须满足以下条件:晶粒小而且均匀,没有空隙;晶界没有杂质及玻璃相,晶界的光学性质与微晶体差别很小;无光学各向异性,晶体的结构最好是立方晶系。因此在制备透明陶瓷的起始原料过程中,必须通过精确的调控来获得高纯度、细颗粒、球形且均匀分布的超细粉体,同时也须寻找优良的制备方法来实现高掺杂浓度^[3]。

本文采用低温燃烧法合成了 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 超细粉体,研究了合成条件对样品发光性能的影响,并对粉体进行了结构和性能表征。

2 实验

2.1 样品制备

采用 Y_2O_3 , Yb_2O_3 , HNO_3 , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 等为原 料,称取一定量的 Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Yb^{3+} , 掺杂浓度为 5% (原子数分数)溶解于 6 mol/L HNO_3 中,配制成硝酸盐溶液,混合并加热搅拌,此溶液作为氧化剂;用分析天平称取一定量的 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (A. R) 作为还原剂;将硝酸盐混合溶液与尿素混合,搅拌均匀,直接置于预先加热的高温炉中。将所得粉体在 1100 °C 保温 1 h,最终获得 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 超细粉体。化学反应方程式如下:



2.2 性能表征

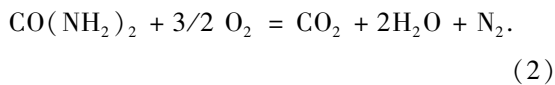
采用日本理学 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪(Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射,滤波 Ni, 石墨单色器,波长 0.154 060 nm,管电压 50 kV,管电流 150 mA)对样品进行物相和结构分析。采用 S24200 型扫描电子显微镜(工作电压为 5.0 kV)观察粉体尺寸、形貌以及粒度分布情况;采用英国 BIO 公司生产的 PL9000 荧光光谱仪(激光能量 25 mW)对样品进行荧光光谱分析。

2.3 燃料的选择

在燃烧反应中氧化剂和还原剂的选择非常重要。氧化剂通常是构成粉体阳离子成分的硝酸盐、过氯酸盐等高纯化合物,要求水溶性高,以适应溶液配料;还原剂则多半选用有机化合物,要求结构组成简单,含 C 量低,同时必须溶于水,在水溶液中对金属阳离子具有较强的络合能力,以免在燃烧挥发中析出某种组分的晶体,破坏整体的均匀性。

常用作还原剂的燃料有卡巴胺、甘氨酸、尿素等。卢利平等人的实验表明,硝酸盐-尿素体系可制备出超细粉体^[1]。在燃烧过程中,金属硝酸盐-

尿素混合物发生氧化还原反应,分解产物是含氮的氧化物 NH₃ 和 H₂CO, 它们是可自燃的。化学反应方程式如下:



尿素在燃烧或“爆炸”时所产生的热量可使硝酸铈分解,同时产生的大量气体又可抑制氧化铈晶粒的生长,从而制得超细氧化铈粉体。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

随着温度的不断升高,水份不断蒸发,可观察到硝酸盐和尿素之间发生剧烈的反应,逸出大量 N_xO_y 和 NH₃ 等气体,进而燃烧,燃烧火焰呈黄红色。燃烧过程仅维持几十秒,最终得到白色疏松多孔状产物,整个反应过程在 3~5 min 内完成,将产物稍加研磨,在 1 100 °C 热处理 1 h 后即可获得超细粉体。

图 1 为低温燃烧法(LCS)制备的 Yb³⁺:Y₂O₃ 粉体的 XRD 图谱,与 Y₂O₃ 的 X 射线衍射卡片(JCPDS 卡片, No. 25-1200)进行对照可见,衍射峰

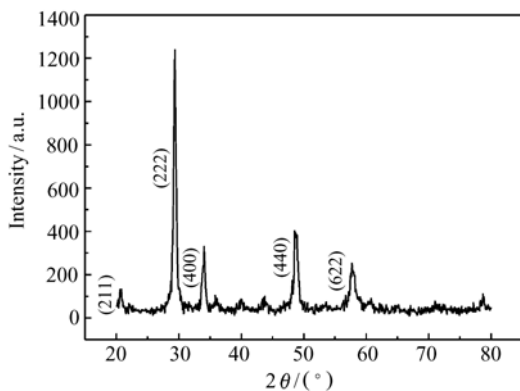


图 1 LCS 法制备的 Yb³⁺:Y₂O₃ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Yb³⁺:Y₂O₃ powers by LCS method

和相对强度基本一致,说明所得产物相是 Y₂O₃ 立方晶体结构。图 1 中最强衍射峰对应的 2θ 为 29.357°, 利用 Gaussian 拟合得出的积分面积、衍射峰中心坐标、半高宽等参数,如表 1 所示。将半高宽数据代入谢乐公式 $D_{\text{hkl}} = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$, 计算垂直

于(222)面方向的晶粒尺寸 $D_{222} = 19 \text{ nm}$, 说明低温燃烧法制备的 Yb³⁺:Y₂O₃ 样品为超细粉末。

表 1 高斯拟合数据

Tab. 1 Gaussian fitting data

积分面积	衍射峰中心	宽度	偏差	高度
564.89	29.357	0.432 05	92.406	1 043.2

从图 1 中可以观察到, X 射线衍射峰强度越弱, 宽度越宽, 这可能是由于在马弗炉中合成引入了一些杂质, 从而形成缺陷。同时, 低温燃烧法获得的一次颗粒粒径较小, 晶粒发育不完整, 只有通过进一步热处理才能得到晶粒发育完整的 Yb³⁺:Y₂O₃ 粉体。图 2 为 1 100 °C 热处理 1 h 后样品 XRD 图谱。可以看出衍射峰逐渐变强变锐, 峰形变窄, 说明 Y₂O₃ 晶粒逐渐长大, 且晶化特征逐渐明显, 结晶程度趋于完整。

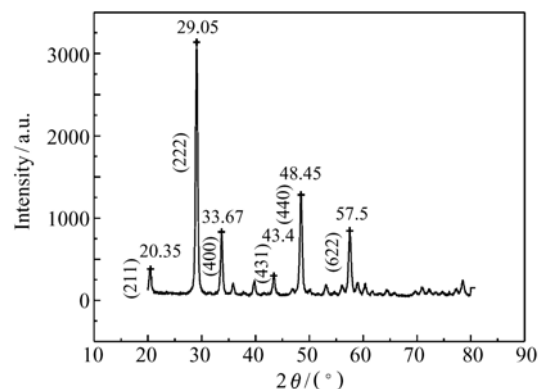


图 2 1 100 °C 热处理 1 h 后, Yb³⁺:Y₂O₃ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Yb³⁺:Y₂O₃ powers heated at 1 100 °C for 1 h

3.2 点火温度对 Yb³⁺:Y₂O₃ 晶粒尺寸的影响

图 3 为硝酸盐与燃料摩尔分数为 2.5:1 时, 不同点火温度燃烧下样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, 点火温度为 600 °C 时样品的 XRD 衍射峰要强于 500 °C 对应的衍射峰, 说明点火温度为 600 °C 时, Yb³⁺:Y₂O₃ 结晶程度更为完整。而在 500 °C 点火时, 坩埚外围样品结晶程度不完整, 如图 3(c) 所示, 这主要是因为燃烧所需要的热量并不能完全依靠辐射传导来获取, 坩埚通过热传导

的方式也获取了一部分能量。将坩埚送入炉膛后,它并不能迅速升温,而是需要一个蓄热过程。由于燃烧合成的温度较低,为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,而燃烧持续的时间很短,约为 $1\sim 2\text{ min}$,因此,在坩埚尚未升温至炉膛温度时,燃烧已经结束,结果导致溶液与坩埚接触处燃烧反应不完全。如果点火温度在 $600\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应将会加速,但因蒸发太快,反应物外表面被析出的炉料晶体所包裹,使内部水分难以蒸发完全,造成反应物残留少量水分。因此, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是最适宜的点火温度。

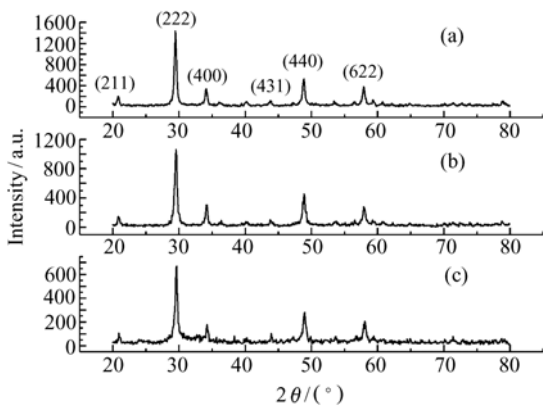


图3 (a)点火温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时粉体的XRD图谱;(b)点火温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时坩埚中心样品的XRD图谱;(c)点火温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时坩埚外围样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD of $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ sample under different ignition temperatures

(a) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) the center of crucible at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) the outer of crucible at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.3 燃料用量对 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 晶粒尺寸的影响

燃烧温度越高,气流越猛烈,液滴分散得越小,这会使液滴干燥后剩下的非挥发性成分越少,产物的颗粒也越小。但温度越高,晶粒的团聚生长速度也会加快,因此最终产物粒子的大小,是上述两种相反因素共同作用的结果。两种因素对不同物质的作用不同,有时随燃料增加,晶粒尺寸减小,有时随燃料增加,晶粒尺寸增大^[4]。对于 Y_2O_3 而言,其晶粒尺寸随温度升高而增大。图4为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不同燃料用量下样品的XRD图谱。可以看出,随着燃料的增加,粉体的晶化程度趋于完全,这归因于燃烧过程中的热量释放^[4]。燃料不足时,热量释放相对较低,此外反应区的局部温

度较低会使燃烧反应不完全。当硝酸盐与尿素摩尔分数分别为 $1:1, 1:1.5, 1:2$ 时,晶粒逐渐增大,这主要是因为随着温度的升高,晶粒生长速度加快;硝酸盐与尿素摩尔分数继续增加至 $1:2.5\sim 1:3$ 时,晶粒团聚加速,使粉末颗粒长大。

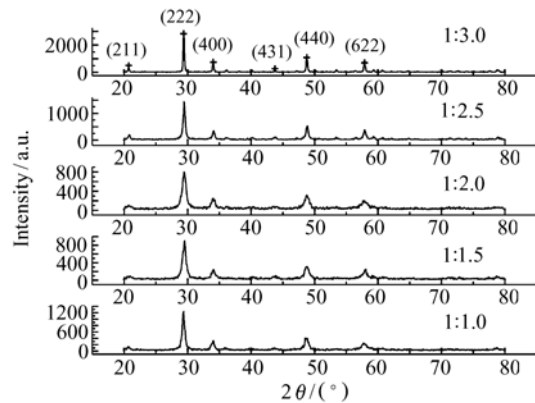


图4 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不同燃料用量下粉体的XRD图谱

Fig. 4 XRD of $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ sample under different fuel usages at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.4 扫描电镜分析

图5为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下硝酸盐与尿素摩尔分数为 $1:3$ 样品的SEM图,从图中可以看出,粉体疏松,粒径约为 $15\sim 30\text{ nm}$,近似球形,但尺寸不均匀。从实验现象来看,燃料不足即尿素含量较少时,在水份蒸发过程中不断有棕色烟雾生成(NO_2),且达到燃烧所需要的时间较长,反应速率较慢,没有实质性的火焰。这是因为燃料量小,热量释放不足,环境温度较低,减缓了反应速率。随着尿素含量的增加,反应剧烈程度加强,整个反应几乎在同一时刻发生,有刺激性气味的气体(NH_3)产生,火焰颜色由黄绿色逐渐变为红色,所得产物孔隙更多、更大、更加疏松,呈白色多孔泡沫状。分析认为,燃料适量型反应以反应速率极大为特征,因为其燃料和氧化剂的比例在一个恰当的范围,先驱物中含有的氧正是燃烧反应的氧源,一旦 NO_3^- 中产生了氧,便立即与尿素反应,消耗大量的燃料,因而会产生极大的反应速率。当燃料过剩时,表现出自蔓延高温合成反应(SHS)特征:初始状态是局部反应燃烧,然后以波动的形式自动燃烧并传播,直到反应完毕为止。这是因为当燃料过剩时,燃烧反应需要另外提供氧,而氧以扩散的方式进入反应区,因此限制了反应速率^[4]。

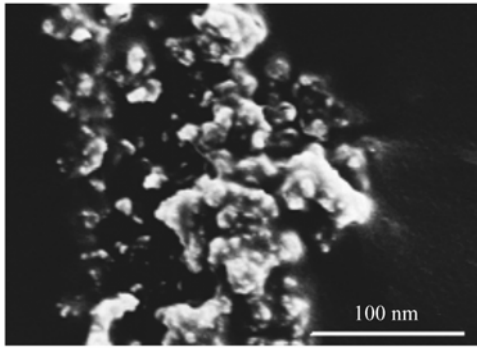


图5 在600 °C下硝酸盐:尿素=1:3样品的SEM图
Fig.5 SEM image of fuel usage with the ratio of 1:3 between nitrate and urea at 600 °C

3.5 荧光光谱分析

室温下,低温燃烧法制备样品的荧光光谱如图6所示。可以看出,在800~1 200 nm存在3个较为明显的发射峰,分别位于976, 1 030和1 075 nm处,其中主发射峰1 030 nm处荧光强度最强,对应于Yb³⁺的²F_{5/2}-²F_{7/2}能级跃迁;另外杂峰的存在是由于在低温燃烧的自发温度约为1 000~4 000 K,燃烧波传播速度约为1~1 000 mm/s,在反应时其中水分不易蒸发完全,残留的少量水分可能被包裹在干涸的外壳中,与有机燃料(尿素)在高温下的分解物生成含—OH基的碱式化合物,导致杂峰的产生,影响燃烧产物的发

参考文献:

- [1] 卢利平,张希艳,柏朝晖,等. 低温燃烧合成红外响应材料CaS:Eu,Sm及性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2006,35(8):1211-1214.
LU L P,ZHANG X Y,BAI ZH H,*et al.*. Synthesis of IR sensitive material CaS:Eu,Sm by low-temperature combustion and its characterization[J]. *Rare Metal Materials Eng.*,2006,35(8):1211-1214. (in Chinese)
- [2] TAKAICHI K,YAGI H,LU J,*et al.*. Highly efficient continuous-wave operation at 1 030 and 1 075 nm wavelengths of LD-pumped Yb³⁺:Y₂O₃ ceramic lasers[J]. *Appl. Phys. Lett.*,2004,84(3):317-319.
- [3] LU J,BISSON J F,TAKAICHI K,*et al.*. Yb³⁺:Sc₂O₃ ceramic laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*,2003,83(6):1101-1103.
- [4] 张晓顺,翟秀静,邱竹贤,等. 燃烧合成法制备纳米氧化锌[J]. 分子科学学报,2005,21(1):12-15.
ZHANG X SH,ZHAI X J,QIU ZH X,*et al.*. The preparation of nanometer zinc oxide by combustion synthesis[J]. *J. Molecular Sci.*,2005,21(1):12-15. (in Chinese)

作者简介:卢歆(1981—),女,吉林长春人,博士研究生,主要从事光电功能材料方面的研究。

E-mail:luxin1981@163.com

通讯作者:田坚(1956—),男,吉林长春人,教授,博士生导师,主要从事光电功能材料方面的研究。

E-mail:tianjian@cust.edu.cn

光性能。

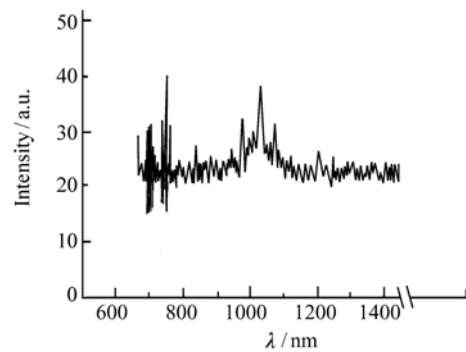


图6 Yb:Y₂O₃粉体样品的荧光光谱
Fig.6 Fluorescence spectrum of Yb³⁺:Y₂O₃ ultrafine powders

4 结 论

采用低温燃烧法合成了Yb³⁺:Y₂O₃纳米粉体。合成工艺为:点火温度600 °C,热处理温度1 100 °C,热处理时间1 h,烧结得到了结晶良好的多晶体,其晶粒尺寸为15~30 nm,颗粒分散性较好,无明显团聚发生;样品的发射峰值位于976、1 030和1 075 nm,发光性能良好,适合制备Yb³⁺:Y₂O₃透明陶瓷。