

文章编号: 0258-7025(2006)03-0376-04

# 制备 $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷 的纳米粉体

张希艳, 田雪雁, 刘全生

(长春理工大学材料与化工学院, 吉林 长春 130022)

**摘要** 由于激光晶体的生长周期长、成本高等缺点, 激励人们不断地探索新的激光材料。透明陶瓷就是最近发展起来的一种。采用溶胶-凝胶法合成了用于制备掺钕的钆镓石榴石( $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ )透明激光陶瓷的多晶纳米粉体。采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对样品的晶相和形状进行了分析。结果表明, 温度为 1000 °C, 灼烧 12 h, 获得单分散、形状规则、似球形的  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG)纳米粉体, 且随着烧结温度的提高前驱粉体粒度不断增加。荧光发射的最强峰位于 1062.7 nm 处, 对应于  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  能级跃迁。

**关键词** 材料; 透明陶瓷;  $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ; 溶胶-凝胶法; 纳米粉体

**中图分类号** O 782 **文献标识码** A

## $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Nanopowder for Transparent Ceramic

ZHANG Xi-yang, TIAN Xue-yan, LIU Quan-sheng

(School of Materials and Chemical Engineering, Changchun University  
of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

**Abstract** New laser materials have been explored continuously due to the long growth time and high cost of the crystals. Transparent ceramic is one of the latest developed laser materials. In this paper, polycrystalline  $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ ) nanopowders for transparent laser ceramic were synthesized by sol-gel method. The sample crystalline phase and shapes were analyzed with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results indicated that  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) nanometer powders with sphere shape and homogeneous dispersion were obtained when the samples were fired at 1000 °C for 12 h. The size of precursor particles increased with increasing of the sintering temperature. The strongest fluorescence emission peak appeared at 1062.7 nm which corresponds to  $\text{Nd}^{3+}$  ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) transition.

**Key words** materials; transparent ceramic;  $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ; sol-gel method; nanopowder

## 1 引 言

在光学陶瓷中掺稀土元素能产生激光, 这类基质<sup>[1~10]</sup>相对于玻璃或晶体的优点是成本低、热导率高, 其抗热冲击能力强于玻璃。最近日本采用了新的工艺制造出了散射损耗小、高度透明的多晶陶瓷, 并且产生了高效的激光振荡<sup>[11]</sup>, 使得陶瓷激光介质引起了人们的广泛关注。 $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ ) 作为激光增益介质<sup>[12,13]</sup>, 具有较高的热扩散率、较大的辐射截面和较强的断裂应力。 $\text{Nd}^{3+}:$

GGG 和  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  是激光二极管(LD)抽运高功率固体激光器中的理想工作介质。其中, 大尺寸  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  是固体热容激光器中的工作物质, 它可制备出尺寸大、光学均匀性好、效率高、热导热容高的激光工作元件。

本文进行了稀土钕掺入 GGG 中的工作, 制备出具有较好的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  纳米粉体, 作为制备  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  透明陶瓷的性能良好的起始原料。并对其物理性质和激光特性进行了研究, 为制备  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  激光陶瓷奠定了基础。

收稿日期: 2005-06-13; 收到修改稿日期: 2005-10-25

作者简介: 张希艳(1957—), 女, 河北乐亭人, 长春理工大学材料与化工学院教授, 博士生导师, 主要从事光功能材料的研究。E-mail: xiyyzhang@126.com

## 2 实验

将按比例称量的  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  均溶于硝酸后混合, 然后加入适量的柠檬酸, 当柠檬酸的摩尔数与三种金属离子的总摩尔比为 2~3:1 时, 利用氨水调节 pH 值至 2~2.2。再将烧杯里的混合溶液放在磁力加热搅拌器上, 100 °C 以下加热搅拌数小时, 实现溶胶-凝胶的转变。再在烘箱里加热至 160 °C 左右, 使凝胶生长为多孔性黑色蓬松物。将多孔蓬松物研磨后在马弗炉中分别于 500 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C 和 1200 °C 下烧结。利用日本理学制造的 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪 (XRD) ( $\text{CuK}\alpha_1$  辐射, 管压 40 kV, 电流 20 mA) 测样品的晶体结构; 利用日本 JEOL 公司生产的

JXA-840 型扫描电镜 (SEM) 观察前驱体粒子的形貌和大小; 采用 F-4500 荧光光谱仪, 测试样品的荧光发射光谱。

## 3 结果与讨论

### 3.1 溶液 pH 值对溶胶-凝胶过程的影响

实验发现, 当溶液的 pH 值很低 (pH 值 < 1) 时, 可以认为金属离子大都以自由离子的形态存在, 而不是所要的螯合态; 当溶液为中性 and 碱性 (pH 值 > 6) 时, 不能成胶, 而生成白色乳浊液; 溶液的 pH 值控制在酸性范围内 (pH 值为 2~3) 能够形成稳定透明溶胶。pH 值与溶胶形成的关系见表 1。

表 1 pH 值对溶胶形成过程的影响

Table 1 Impact on the aq-sol-gel course of pH value

pH value	>7	6~7	4~5	3~4	2~3	1~2
Products	White emulsion	White emulsion	Formed sol instability	Transparent ivory sol	Transparent sol	Transparent orange solution

### 3.2 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶相的形成

图 1 为 1000 °C 灼烧 12 h 后所得样品的 X 射线衍射图, 与  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  的 JCPDS 标准卡片 (No. 13-0493) 对比, 可知所得相是  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  晶体结构, 材料为立方晶系, 其晶格常数为  $a = 1.237 \text{ nm}$ 。另外发现了一些微小的不明杂峰, 为杂质所引起。引入的钆离子取代了钆离子在晶格中的位置, Nd 取代  $\text{Gd}^{3+}$  属于同态取代。钆的掺入量很少, 对 GGG 晶体结构的影响不大, 没有观察到钆的化合物存在。

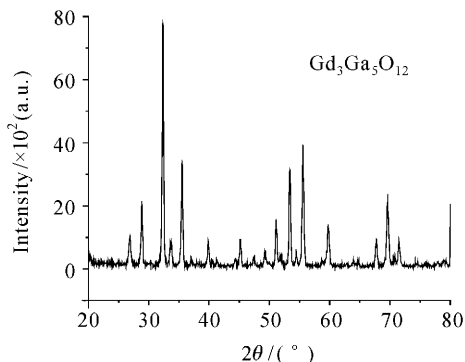


图 1 温度为 1000 °C, 灼烧时间为 12 h 时样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD analysis of synthesized Nd:GGG nanopowder at 1000 °C, 12 h

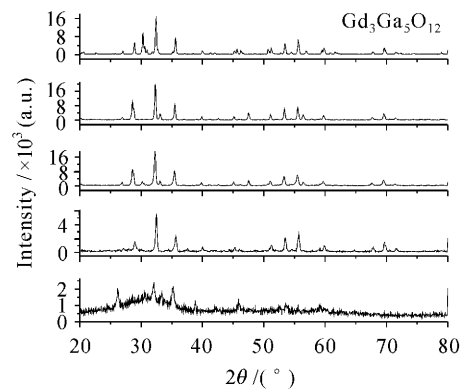


图 2 不同灼烧温度样品的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of the samples at various sintering temperature

900 °C, 1000 °C, 1200 °C 灼烧温度烧结的样品的 X 射线衍射图。由图可知, 在 500 °C 时 GGG 晶相开始形成, 但是反应并不完全, 存在一些杂峰, 分析得知为原料衍射峰; 从 700 °C 开始, 晶格发育逐步完善, 但还存在一些弱而宽的峰; 到 900 °C 时这些峰逐渐变强变锐; 随着温度的升高, 粉体的晶化程度相应提高, 衍射峰强度增强, 宽度减小, 说明粉体粒径逐渐长大。当灼烧温度达到 1000 °C 时, 得到了较纯  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  相; 继续升高温度至 1200 °C 时, 却出现了少量的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  相, 说明高温时引起了  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的挥

图 2 中由下往上依次分别为 500 °C, 700 °C,

发。表明在 1000 °C 时,就能合成理想的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$ 。可见溶胶-凝胶法合成  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  粉体的温度比固相法低了 300 °C 左右<sup>[14]</sup>。这对设备的要求和在能源的节约上都是有重要意义的。

图 3 中由下往上是同一灼烧温度下(1000 °C),不同灼烧时间(4 h, 8 h, 12 h)采用溶胶-凝胶法合成  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  纳米粉体的 X 射线衍射图谱。由图 3 可看出 4 h, 8 h 还有一些未反应的原料相,存在一些杂峰( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ),直到 12 h 时才形成较纯的 GGG 相。

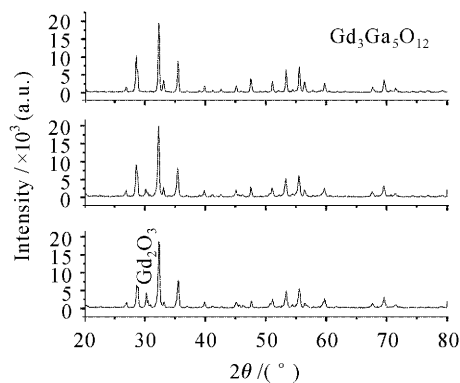


图 3 不同灼烧时间样品的 X 射线衍射图  
Fig. 3 XRD patterns of the samples at various sintering time

### 3.3 荧光光谱分析

实际上激光工作物质  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  中的  $\text{Nd}^{3+}$  有三条较强的荧光谱线,它们的波长及其对应的激光能级的跃迁分别为 1337.1 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ), 1062.7 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ) 和 937.5 nm ( ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ )。如图 4 所示,荧光发射的最强峰位于 1062.7 nm 处,是  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  能级跃迁导致的荧光发射。

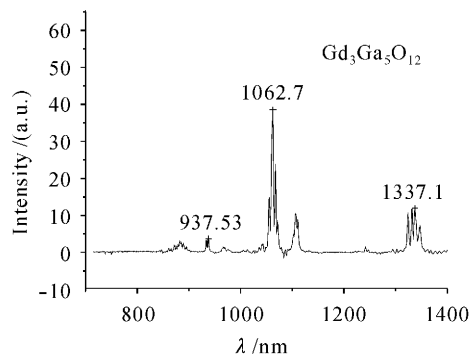


图 4  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  纳米粉体的荧光光谱  
Fig. 4 Fluorescence spectrum of  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  nanopowder

### 3.4 扫描电镜分析

对在 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C 下灼烧 12 h 的样品进行了扫描电子显微镜观察,各样品的扫描电镜图如图 5 所示。从图 5(a) 可看出, 900 °C

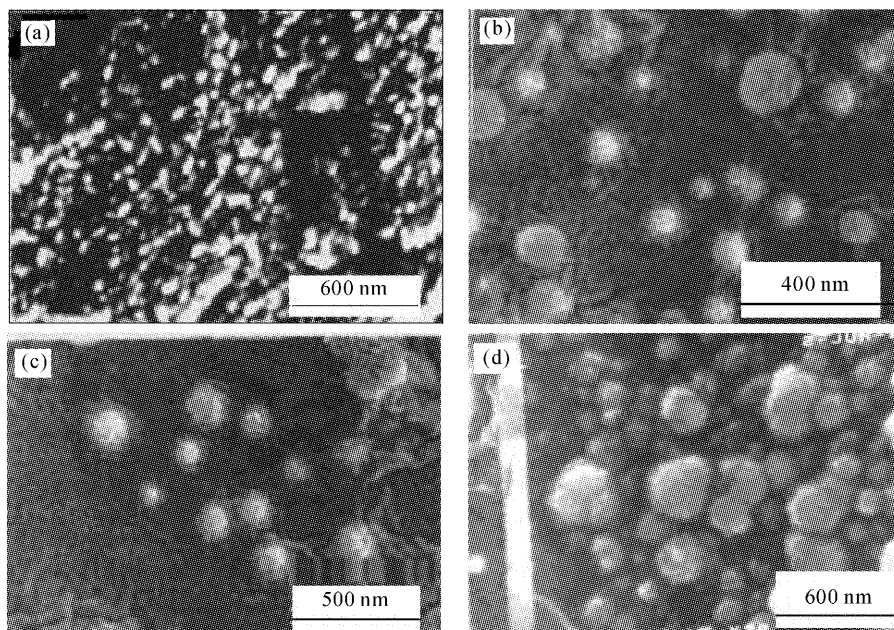


图 5 溶胶-凝胶法制备的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  粉体在不同灼烧温度的扫描电子显微镜像  
Fig. 5 SEM photos of  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  powder prepared by sol-gel method at various sintering temperature for 12 h  
(a) 900 °C; (b) 1000 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

时已得到非常密集的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  相,但形状还不能辨别。随着温度的升高,粉体逐渐晶化长大,在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧时可形成纯的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  相,晶粒明显长大,呈圆球形,大小为  $90\text{ nm}$  左右,颗粒之间的分界线开始明显化,表明粉体的分散性比较好,如图 5(b) 所示。温度升至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时颗粒之间的分界线更加明显化,并且粒度有所增大,如图 5(c) 所示。从图 5(d) 可看出,经  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧制得的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  粉体其晶粒更明显地长大(约  $180\text{ nm}$  左右)。

随着烧结温度的提高,前驱粉体粒度不断增加,这与 X 射线衍射分析结果是一致的,而且随着焙烧温度的升高,粉体颗粒形状逐渐趋于一致,有利于透明陶瓷的烧结。又考虑到,粉体粒度越细,活性越高,越易于烧结的进行,但太细的粉体,不仅会导致更多的气孔存在,还易导致二次结晶的发生。各个温度灼烧的样品相比较, $1000\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧制得的粒度在  $90\text{ nm}$  的  $\text{Nd}:\text{GGG}$  粉体是比较合适的透明陶瓷前驱体原料。

## 4 结 论

实验发现,当柠檬酸的摩尔数与金属无机化合物中金属离子的总摩尔比约为  $3:1$  时,pH 值调至  $2\sim 2.2$ ,能够形成理想的溶胶和凝胶。

采用溶胶-凝胶法合成了  $\text{Nd}:\text{GGG}$  透明陶瓷的多晶前驱粉体。X 射线衍射分析结果表明,所得样品的相为  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  相,属于体心立方的晶体结构,且随着温度的升高,粉体的晶化程度也相应提高,衍射峰强度增强,宽度减小,说明粉体粒径逐渐长大。温度为  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,烧结时间为  $12\text{ h}$  是获得理想纳米粉体较好的实验条件。

对溶胶-凝胶法合成的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  多晶前驱粉体进行了扫描电镜观察,结果发现,随着烧结温度的提高前驱粉体粒度不断增加, $1000\text{ }^\circ\text{C}$  是形成  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  纯相的较好温度,获得了均匀的、单分散、形状规则似球形的  $\text{GGG}$  纳米粉体,大小约  $90\text{ nm}$  左右,结果与 X 射线衍射的分析一致。

对用溶胶-凝胶法合成的  $\text{Nd}^{3+}:\text{GGG}$  纳米粉体进行了荧光光谱分析,荧光发射的最强峰位于  $1062.7\text{ nm}$  处,是  $\text{Nd}^{3+}$  的  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  能级跃迁导致的荧光发射。

## 参 考 文 献

- 1 Mark D. Rotter, Brent Dane. Measuring the stimulated-emission cross-section: a case study in  $\text{Nd}:\text{GGG}$  [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **198**(1-3):155~161
- 2 Bruno Labranche, Wu Qun, Pierre Galarneau. Diode-pumped CW and quasi-CW  $\text{Nd}:\text{GGG}$  (Ca, Mg, Zr) laser [C]. *SPIE*, 1998, **2041**:326~331
- 3 S. J. Barrington, T. Bhutta, D. P. Shepherd *et al.*. The effect of particulate density on performance of  $\text{Nd}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  waveguide lasers grown by pulsed laser deposition [J]. *Opt. Commun.*, 2000, **185**(1-3):145~152
- 4 O. A. Petrenko, G. Balakrishnan, D. McK Paul *et al.*. Field-induced transitions in the highly frustrated magnet gadolinium gallium garnet-long- or short-range order? [J]. *Appl. Phys. A*, 2002, **74**(Suppl.):S760~S762
- 5 R. Gerhardt, J. Kleine-Borger, L. Beilschmidt *et al.*. Efficient channel-waveguide laser in  $\text{Nd}:\text{GGG}$  at  $1.062\text{ }\mu\text{m}$  wavelength [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(9):1210~1212
- 6 T. T. Basiev, A. V. Fedin, V. V. Osiko *et al.*. Efficient  $\text{Nd}:\text{GGG}$  laser with self-phase conjugation [J]. *Laser Physics*, 2001, **11**(1):807~809
- 7 A. V. Fedin, T. T. Basiev, A. V. Rulev *et al.*. Perspective  $\text{Nd}:\text{GGG}$  laser with phase conjugation in active medium [C]. *SPIE*, 2002, **4644**:293~296
- 8 Xu Xiaodong, Zhao Zhiwei, Song Pingxin *et al.*. Growth of high doping  $\text{Yb}:\text{YAG}$  crystal and its spectral performance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(8):955~958  
徐晓东,赵志伟,宋平新等.高浓度掺杂  $\text{Yb}:\text{YAG}$  晶体的生长及光谱性能[J]. *中国激光*, 2004, **31**(8):955~958
- 9 Qiu Hongwei, Zhong Heyu, Li Hongjun *et al.*. Thermal properties of  $\text{Yb}:\text{YAG}$  laser crystal [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(2):173~175  
邱宏伟,钟鹤裕,李红军等.  $\text{Yb}:\text{YAG}$  晶体的热学性质[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(2):173~175
- 10 Guo Jingkun, Feng Chude. The recent progress on nanoceramics [J]. *Chinese J. Materials Research*, 1995, **9**(5):412~419  
郭景坤,冯楚德. 纳米陶瓷的最近进展[J]. *材料研究学报*, 1995, **9**(5):412~419
- 11 Masami Sekita, Hajime Haneda, Shinichi Shirasaki. Optical spectra of undoped and rare-earth (Pr, Nd, Eu and Er) doped transparent  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ceramic [J]. *Appl. Phys.*, 1991, **69**(6):3709~3718
- 12 Jiang Benxue, Zhao Zhiwei, Xu Jun *et al.*. Growth and spectral properties of high average power solid state laser (HAPSSL) crystal  $\text{Nd}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  [J]. *Chinese J. Laser*, 2004, **31**(12):1465~1468  
姜本学,赵志伟,徐军等.高功率固体激光晶体  $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  的生长和光谱性能的研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(12):1465~1468
- 13 Jiang Benxue, Zhao Zhiwei, Xu Jun *et al.*. Room temperature absorption and emission spectra of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  crystal [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2004, **33**(4):581~585  
姜本学,赵志伟,徐军等.  $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  晶体的室温吸收光谱和荧光光谱[J]. *人工晶体学报*, 2004, **33**(4):581~585
- 14 Sun Jing, Liu Jinghe, Guan Xiaoxian *et al.*. Study on synthesis of polycrystalline raw materials and single crystal growth of  $\text{Nd}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  [J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(5):585~589  
孙晶,刘景和,关效贤等.  $\text{Nd}:\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  多晶原料合成及单晶生长研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, **32**(5):585~589