

文章编号:1004-4213(2010)09-1553-4

不同粉料制备 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷及其性能*

陆神洲,杨秋红[†],张浩佳

(上海大学 材料科学与工程学院,上海 200072)

摘要:分别采用液相法和固相法制备的纳米粉,制得透明性良好的 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷,并测试了各样品的结构,光谱及光学性能.结果表明:该陶瓷具有相同的光谱性能;但液相法复合纳米粉制备的透明陶瓷光学性能优于固相反应法制备的透明陶瓷;固相反应法制备的透明陶瓷,由于有部分 La_2O_3 分布不均,易导致晶粒生长不均匀和残留少量气孔;长时间球磨混料,也不利于样品性能的提高.

关键词: $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷;纳米粉;显微结构;光学性能;光谱性能

中图分类号: TN244

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103909.1553

0 引言

自 1960 年第一台红宝石晶体激光器问世至今^[1],固体激光器一直是激光领域的研究前沿.激光基质材料作为固体激光器的主体,对它的开发和制备是固体激光技术发展的重要方向.立方相 Y_2O_3 无双折射现象、热导率高^[2],掺入 Nd^{3+} 后是一种理想的固体激光介质.但 Y_2O_3 的熔点高 (2 430 °C),且在 2 280 °C 时发生由立方相到六方相的相变,使它难于以单晶形态投入应用,因此制备 Y_2O_3 透明陶瓷就显得十分重要.实验发现 La_2O_3 的加入能改善 Y_2O_3 陶瓷的烧结性能,使其实现低温烧结^[3],进一步的研究表明钕掺杂氧化镧钇透明陶瓷有利于高效率、高增益激光输出的实现^[4].

目前国际上掺钕氧化物透明陶瓷以 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 最为成熟,其制备方法以 1995 年首次实现 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 陶瓷激光输出的固相法^[5],以及 Konoshima 公司的液相共沉淀法为代表^[6].本文以固相反应和液相法两种方法制得的纳米粉为原料,在无压还原气氛下分别制备出透明性良好的 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷,通过对两种样品显微结构和光学、光谱性能的分析,研究陶瓷粉料制备工艺对透明陶瓷性能的影响.

1 样品制备及光谱测试

本实验固相反应法 (Solid-State Reaction

Method, SSR) 以高纯 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 纳米粉为原料,按化学组成 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 称量配料, Nd^{3+} 的掺入量为 1 at. %, 在无水酒精中,用 ZrO_2 球混磨 5~24 h, 出料并烘干,粉料采用传统固相合成方法制备;液相法 (Wet-Chemical Composite Method, WCC) 制备的复合纳米粉的化学组成同上,两种粉料都在 1 000 °C~1 200 °C 煅烧 5~10 h, 再分别经球磨、烘干、造粒,在 2 T/cm² 的等静压下制成 $\phi 23 \times 8$ mm 的圆片,并在 1 600 °C~1 700 °C 的氢气氛中烧结 40~50 h.

烧结好的透明陶瓷样品经过粗磨、细磨和双面镜面抛光后,采用日本 Rigaku 的 D/max-2200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析粉料的物相组成.采用日立公司的 S-570 型扫描电镜 (SEM) 观察粉体样品的颗粒形貌.样品的体积密度根据 Archimedes 原理采用排水法测定.采用 OLYMPUS 公司的 BX60F 型金相显微镜,选取经化学腐蚀后的抛光样品观测表面显微形貌.样品的直线透过率和吸收光谱采用 JASCO 公司的 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测定,测试波长范围为 500~1 000 nm.采用法国 Jobin Yvon Spex 公司生产的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪测试荧光光谱,激光二极管 (LD) 泵浦的激发波长为 808 nm,测试的分辨率为 1~2 nm.

2 结果讨论

2.1 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 粉料的 XRD 物相表征

图 1 是本次实验中经抛光加工后的 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷照片,尺寸为 18.5×3.5 mm.从图中可见,采用两种不同粉体制得的陶瓷均具有较高的透明度.

* 国家自然科学基金 (60578041) 和上海市科委基础重点研究项目课题 (09JC1406500) 资助

[†] Tel: 021-56385387 Email: yangqiu hongcn@yahoo.com.cn

收稿日期: 2010-05-17

修回日期: 2010-07-13



图1 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷照片

Fig. 1 Photo of $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ transparent ceramics

图2是两种不同方法制备的 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 纳米粉经 $1100\text{ }^\circ\text{C}\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的XRD图谱。两条谱线的全部衍射峰都与立方相 Y_2O_3 的特征峰一一对应,表明两种粉料中只含 Y_2O_3 立方相, La_2O_3 、 Nd_2O_3 与 Y_2O_3 完全形成固溶体。利用Scherrer公式,取最强的(222)峰半高宽计算得出两者的平均颗粒尺寸均在 40 nm 左右,这与图3中SEM照片所显示的结果相一致,表明它们具有相同的结晶性能。

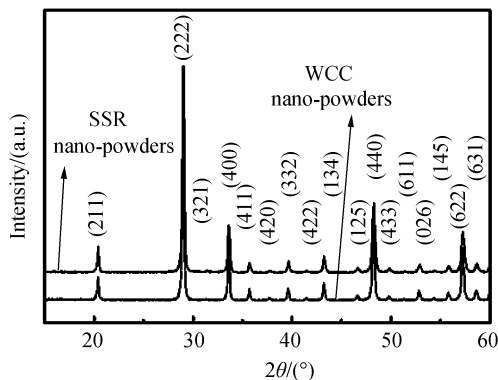


图2 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 纳米粉的XRD图

Fig. 2 XRD profiles of $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ nano-powders calcined at $1200\text{ }^\circ\text{C}$

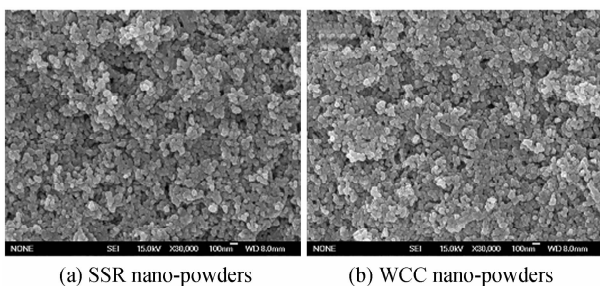


图3 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 纳米粉的SEM图

Fig. 3 SEM profiles of $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ nano-powders calcined at $1200\text{ }^\circ\text{C}$

2.2 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 陶瓷的显微结构

图4是不同粉料制备的 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的显微结构,其中图4(a)是液相复合纳米

粉制备的陶瓷内部的显微结构,晶粒均匀(平均尺寸约 $40\text{ }\mu\text{m}$),形状多呈理想的六边形,无明显气孔,其相对密度为 99.6% ;图4(b)和(c)分别是固相法经 5 h 和 24 h 球磨混料后制备的陶瓷内部显微结构照片,相比之下固相反应法制备的样品,晶粒形状及大小较不规则,在三晶粒交汇处有少量残余气孔存在,相对密度分别为 99.4% 和 99.2% 。由于作为烧结助剂加入的 La_2O_3 能与 Y_2O_3 形成固溶体,抑制晶粒的过分长大,有利于气孔排除,提高陶瓷的烧结性能。在液相法制备复合纳米粉的过程中,各种化学组成可按所需比例在溶液中实现分子水平上的均匀混合,然后沉淀下来形成复合纳米粉。而采用各种纯纳米粉以机械球磨混合,再经固相反应制备的原料,容易造成原料分散不充分,其中 La_2O_3 在混料过程可能由于分布不均,导致在烧结过程中该陶瓷样品的晶粒在不同区域,乃至同一晶粒的不同方向上的生长速率不一,故形状不规则,大小无序。由于此时 La_2O_3 的含量还未超出其固溶上限($20\text{ at. }%$),因而无 La_2O_3 相析出。

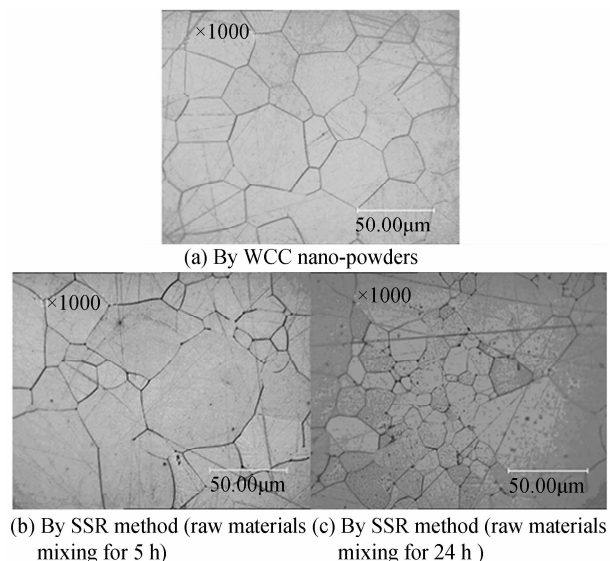


图4 不同粉料制备的 $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的显微结构图

Fig. 4 Microstructures of $\text{Nd}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ transparent ceramics fabricated by different kinds of nano-powders

为使纳米粉混合均匀,将球磨混料时间从 5 h 延长至 24 h ,但从图4(c)中可见经长时间球磨的样品,其晶粒反而更不均匀,残余气孔数增多。其原因在于随着球磨混料时间的延长,粉体变形大,表面效应增大,易形成团聚。陶瓷在烧结过程中最终结构具有继承最初结构的特点,由团聚所引起的初始粉体结构不均匀必然会导致烧成体晶粒的不均匀,这在制备 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 透明陶瓷时也有发生^[7]。此外实验中采用的 ZrO_2 球磨子与塑料罐也会因长时间球磨而有一部分进入粉料中, ZrO_2 具有与 La_2O_3 类似的抑

制晶粒长大的作用. 塑料则能在高温下烧掉,但会在晶粒处留下空洞,造成陶瓷样品内部的气孔数增加.

2.3 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 陶瓷的透过率

图 5 是采用不同粉料制备的 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 陶瓷的直线透过率曲线. 图中 a, b, c 分别为液相复合纳米粉制备的样品, 固相法制备的样品(球磨 5 h), 固相法制备的样品(球磨 24 h). 其中用液相复合纳米粉制备的透明陶瓷的透过率最高, 在 1 000 nm 处透过率接近 80%. 而由固相反应法制备样品的透过率曲线最高值仅为 60%. 从对样品 XRD 图谱的分析可知, 所有样品中均不存在第二相, 因此三种样品透过率的差异主要来自于它们内部残余气孔的多少. 这些气孔的尺寸分布在几百纳米到 1 μm 的范围内, 散射机理以米氏散射为主, 因而对与其尺寸相近波长的入射光造成了散射, 从而使这部分光的透过率降低. 图中经 24 h 球磨混料固相反应法制备的陶瓷最高透过率只有 45%, 与球磨混料 5 h 的样品相比, 透过率最大差值达到 15%. 这与其显微结构中存在的孔隙有关, 表明延长球磨时间并不能提高固相法制备陶瓷样品的光学性能. 目前国际上采用固相反应法已成功制备出高光学质量的激光透明陶瓷, 因此本文采用固相反应法来制备透明陶瓷, 还需对烧结工艺进一步改善, 达到用液相法复合纳米粉制备的透明陶瓷的水平.

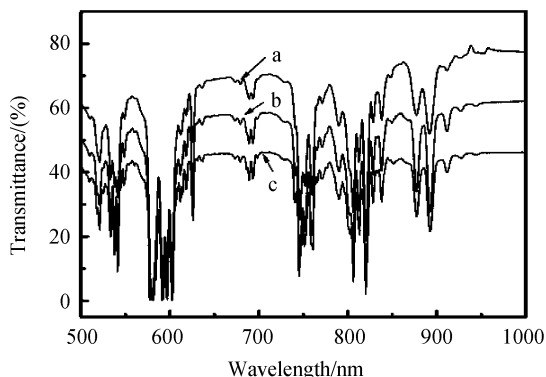


图 5 不同粉料制得的 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 陶瓷的透过率曲线

Fig. 5 In-line transmission of Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ transparent ceramics fabricated by different kinds of nano-powders

2.4 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 陶瓷的光谱性能

图 6 为不同纳米粉料制备的 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 透明陶瓷的室温吸收光谱. 图中两种样品吸收峰的位置、谱线形状都基本一致. 采用高斯拟合的方法计算得到陶瓷在 LD 泵浦波长 806 nm 处的吸收带宽均为 9 nm 左右, 而 Nd:Y₂O₃ 在此波长处的半高宽只有约 4 nm^[8], Nd:YAG 的仅为 1 nm^[9]. 这是由于在 Y₂O₃ 中添加 La₂O₃ 后, 半径较

大的 La³⁺ 代替了半径较小的 Y³⁺, Y₂O₃ 基质的晶格常量增大, 晶体场强度变弱, 并且形成的固溶体使晶格有序度下降, 导致氧化钬钇陶瓷发生“类玻璃化”^[10], 引起吸收带宽增大. 大的吸收带宽可以使 LD 泵浦时不需要复杂的温度控制系统, 有利于实现 LD 泵浦装置小型化.

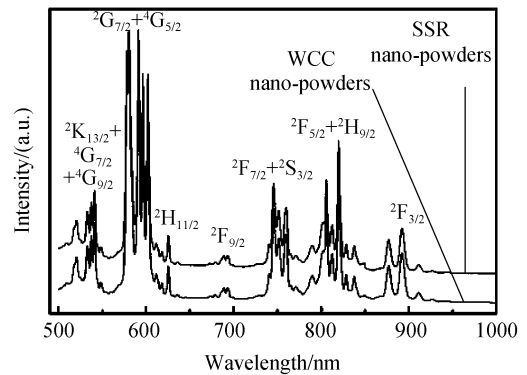


图 6 不同粉体制备的 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 样品的室温吸收光谱

Fig. 6 Room temperature absorption spectra of Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ ceramics fabricated by different kinds of nano-powders

图 7 为以液相复合纳米粉制备的 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 透明陶瓷的荧光光谱. 从图中可以明显观察到三组发射带, 分别对应于⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2-13/2}的跃迁. 其中⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}跃迁的发射峰最强, 最强峰位于 1 079 nm, 是最容易实现激光输出的波段. 这与 Nd:Y₂O₃ 单晶的发射光谱基本一致^[11].

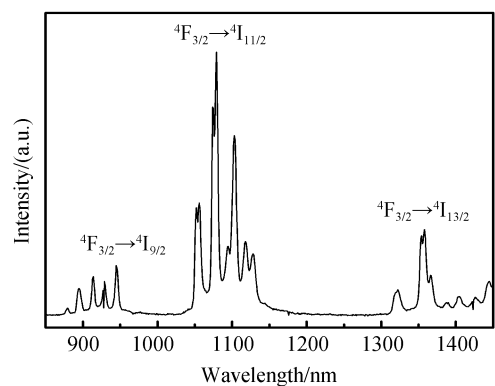


图 7 采用液相复合纳米粉制备的 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 陶瓷的室温荧光光谱

Fig. 7 Room-temperature fluorescence spectrum of Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ ceramics fabricated by WCC nano-powders

4 结论

分别采用液相法和固相反应法制备的纳米粉制得透明性良好的 Nd:(Y_{0.9}La_{0.1})₂O₃ 透明陶瓷, 并测试了各样品的结构、光谱及光学性能, 结果表明: 两种粉料的颗粒尺寸均为 40 nm, 不含第二相. 其中液相复合纳米粉制备的透明陶瓷样品的光学性能高

于固相反应法制备的样品. 其原因在于液相复合纳米粉可在分子水平上实现原料均匀混合, 制备的陶瓷晶粒均匀; 固相反应法采用机械球磨混料, 烧结添加剂 La_2O_3 分散不充分, 引起晶粒生长速率不一, 部分气孔残留. 延长球磨混料时间, 会使纳米粉的颗粒发生团聚并有杂质混入, 导致烧成体光学性能下降.

参考文献

- [1] MAIMAN T H. Stimulated optical radiation in ruby laser[J]. *Nature*, 1960, **187**(4736): 493-494.
- [2] LAVERSENNE L, GUYOT Y, GOUTAUDIER C, *et al.* Optimization of spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped refractory sesquioxides: cubic Y_2O_3 , Lu_2O_3 and monoclinic Gd_2O_3 [J]. *Opt Mater*, 2001, **16**(4): 475-483.
- [3] 杨秋红. 掺 Nd^{3+} 的氧化镧钇激光陶瓷的制备方法: 中国, ZL200510025859.9[P]. 2005-11-23.
- [4] DING Jun, YANG Qiu-hong, TANG Zai-feng, *et al.* Judd-ofelt parameterization analysis of Nd^{3+} doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramics [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(8): 1453-1456.
丁君, 杨秋红, 唐在峰, 等. 用 Judd-Ofelt 理论计算 Nd^{3+} 掺杂氧化镧钇透明陶瓷的光谱参量[J]. 光子学报, 2007, **36**(8): 1453-1456.
- [5] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, *et al.* Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline $\text{Nd} : \text{YAG}$ ceramics for solid-state lasers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, **78**(4): 1033-1040.
- [6] LU J, UEDA K, YAGI H, *et al.* Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) nanocrystalline ceramics-a new generation of solid state laser and optical materials[J]. *J Alloys Compd*, 2002, **341**(1-2): 220-225.
- [7] MENG Qing-xin, LIANG Bao-yan, LI Hai-yun, *et al.* Effect of ball milling time on sintering densification of $\text{Nd} : \text{YAG}$ ceramic[J]. *Hot Working Technology*, 2007, **36**(14): 11-14.
孟庆新, 梁宝岩, 李海云, 等. 球磨时间对 $\text{Nd} : \text{YAG}$ 烧结致密化的影响[J]. 热加工工艺, 2007, **36**(14): 11-14.
- [8] KUMAR G A, Lu J, KAMINSKII A A, *et al.* Spectroscopic and stimulated emission characteristics of Nd^{3+} in transparent Y_2O_3 ceramics[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 2006, **42**(7): 643-650.
- [9] MA Hai-xia, LOU Qi-hong, QI Yun-feng, *et al.* Spectrum characteristics of the polycrystalline transparent ceramic[J]. *Laser Technol*, 2004, **28**(5): 488-490.
马海霞, 楼祺洪, 漆云凤, 等. $\text{Nd} : \text{YAG}$ 多晶透明陶瓷的光谱性质[J]. 激光技术, 2004, **28**(5): 488-490.
- [10] YANG Qiu-hong, XU Jun, DOU Chuan-Guo, *et al.* Effect of La_2O_3 doping on the spectroscopic properties of transparent $\text{Yb} : \text{Y}_2\text{O}_3$ laser ceramics[J]. *Acta Phys Sin*, 2007, **56**(7): 3961-3965.
杨秋红, 徐军, 豆传国, 等. La_2O_3 对 $\text{Yb} : \text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷光谱性能的影响[J]. 物理学报, 2007, **56**(7): 3961-3965.
- [11] WALSH B M, MCMAHON J M, EDWARDS W C, *et al.* Spectroscopic characterization of $\text{Nd} : \text{Y}_2\text{O}_3$: application toward a differential absorption lidar system for remote sensing of ozone[J]. *JOSA B*, 2002, **19**(12): 2893-2903.

Fabrication and Characterization of $\text{Nd} : (\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ Transparent Ceramics Fabricated with Nano-powders by Different Preparation Methods

LU Shen-zhou, YANG Qiu-hong, ZHANG Hao-jia

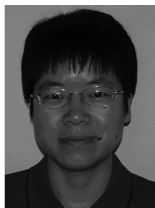
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: $\text{Nd} : (\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ transparent ceramics are fabricated with wet-chemical composite nano-powders and solid-state reaction nano-powders, respectively. Their microstructure, optical and spectral properties are investigated. The experimental results show that both samples own the same spectroscopic properties, while the samples fabricated by wet-chemical composite nano-powders have better optical properties due to the uniform mixing of the raw materials. The worse performances of the samples fabricated with solid-state reaction nano-powders are ascribed to the inhomogeneous dispersion of La_2O_3 in the processing of mechanical ball-milling, which cause unevenly grains and few left pores. Long time ball-milling will deteriorate the optical properties of the samples prepared by solid-state reaction method.

Key words: $\text{Nd} : (\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ transparent ceramics; Nanopowders; Microstructure; Optical property; Spectral property



LU Shen-zhou was born in 1986. Now he is pursuing the M. S. degree at Shanghai University, and his research interests focus on the fabrication of transparent laser ceramic and optical function materials.



YANG Qiu-hong was born in 1963. She received her Ph. D. degree from Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences in 1994. Now she is a professor of Shanghai University, and her research interests focus on transparent laser ceramics and optic-electronics functional materials.