

掺镱钇铝石榴石透明陶瓷制备及性能研究 (二号黑体)

作者¹, 作者¹, 作者¹, 作者², 作者² (四号楷体)

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 长春 130022;

2. 长春理工大学 化学与环境工程学院, 长春 130022) (小五号宋体)

摘要: 采用共沉淀法, 以聚乙二醇为分散剂, 制备Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂陶瓷粉体。通过X射线衍射和SEM测试分析, 研究不同pH、沉淀干燥时间对粉体制备的影响, 得到粉体的最佳制备工艺为: 煅烧温度1000°C, pH值为7, 煅烧时间2h, 干燥时间21h, 陶瓷粉体平均粒径约为100nm。采用冷等静压-真空烧结技术, 在1750°C烧结20h和在1450°C退火20h得到Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂透明陶瓷。制备的陶瓷样品尺寸为 ϕ 10mm×1mm, 晶粒的平均粒径为10 μ m, 平均透过率为43%, 入射光波长为1100nm时, 陶瓷样品的透过率为50%。(小五号楷体300-500字)

关键词: 共沉淀法; 冷等静压-真空烧结; Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂透明陶瓷; 透过率 (4-8个关键词)

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

Research on Fabrication and Properties of Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ Transparent Ceramic

ZUO Zhe¹, ZUO Zhe¹, ZUO Zhe¹, ZUO Zhe², ZUO Zhe² (姓前名后)

(1. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022;

2. School of Chemistry and Environment Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract: Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ laser ceramic powders were synthesized by co-precipitation method using polyethylene glycol as dispersing agent. The effects of different pH and sedimentation drying time on the preparation of powder were studied by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The optimum preparation conditions for powders were as follows: calcination temperature was 1000°C, pH=7, calcination time was 2 hours, sedimentation drying time was 21h and a grain size of about 100nm. Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ transparent ceramic was obtained by cold isostatic pressing vacuum sintering at 1750°C for 20h and annealing at 1400°C for 20h. The size of ceramic sample was ϕ 10mm×1mm, a grain size of about 10 μ m, with the average transmittance of 43%. When the wavelength of the incident light was 1100nm, the transmittance of the ceramic sample was 50%.

Key words: coprecipitation; cold isostatic pressing vacuum sintering; Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ transparent ceramic; transmittance

(5号宋体, 正文5000-8000字, 含图表) 激光材料发展迅速, 对于固体激光器有3种重要的激光介质: 单晶、玻璃和陶瓷。相比于玻璃和单晶材料, 激光陶瓷承受的平均辐射功率较高, 形状比较容易控制并且可以制备较大尺寸, 掺杂离子的浓度高且掺杂均匀, 可把不同功能材料有机结合^[1-4]。激光陶瓷是多孔的粉体颗粒逐渐凝结而形成的致密晶粒的结合体, 陶瓷中晶粒粒径较小, 约在几十微米数量级, 机械性能、导热性能和光学性能良好, 应用范围

十分广泛^[5]。掺镱的钇铝石榴石(Yb:YSAG)透明陶瓷可作为固体激光器工作物质, 应用于医疗、军事、通信等领域^[6]。

石榴石和倍半氧化物是比较典型的立方晶系氧化物陶瓷, 人工石榴石包括钇铝石榴石(YAG)、钆镓石榴石(GGG)、镱铝石榴石(YbAG)和钇钆铝石榴石(YSAG)等。目前已经实现了Nd³⁺, Er³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺, Cr³⁺等离子在YAG陶瓷材料中的掺杂和激光输出^[7], 其中Er:YAG激光陶瓷以其独特的输出波

基金项目: 吉林省科技厅项目 (20170204028GX; 20160414043GH)

作者简介: 第一作者 (1979-), 男, 博士研究生, 讲师, E-mail: *****@126.com

通讯作者: 作者 (1979-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: *****@cust.edu.cn (系第一作者导师)

长广泛应用于医疗领域^[8], YSAG 陶瓷作为一种新型激光陶瓷异军突起。2006 年, 施剑林^[9] 等用燃烧法制备出了 Eu:YAG 和 Eu:YSAG 粉体, 并且制备了 Eu:YSAG 透明陶瓷。通过测试发现, 当 Sc³⁺ 替换了 10at.%Al³⁺ 时, Eu³⁺ 有吸收并且有效的降低了峰分裂, 证明 Sc³⁺ 掺入 YAG 晶格内, 为 Eu³⁺ 提供了更大的晶格间隙, 具有更好的光学特性。2008 年, 冯涛^[10] 等成功制备了 Nd:YSAG 透明陶瓷, 经测试陶瓷的透过率在 80% 左右, 掺杂 Nd³⁺ 摩尔分数达到 6% 且有望更高; 对制备的陶瓷用钛宝石激光器作泵浦源进行了激光实验, 获得激光输出为 10mW。国内关于 Yb:YSAG 激光材料研究较少, 采用共沉淀法对于镱掺杂钇铝石榴石的研究将会丰富这一方面的成果。(引言中不能出现图表和公式, 文献引用按顺序标号)

1 实验 (四号黑体)

1.1 陶瓷粉体制备 (五号黑体)

主要原料: 纯度为 99.999% 的 Y₂O₃、Yb₂O₃、Sc₂O₃ 和分析纯的 Al(NO₃)₃·9H₂O、NH₄HCO₃、PEG (10000)、NH₃·H₂O。将 Yb₂O₃ 和 Y₂O₃ 溶解于 6mol/L 稀 HNO₃, Sc₂O₃ 溶解于 10mol/L HNO₃; Al(NO₃)₃·9H₂O 溶于少量的去离子水, 并置于 80℃ 水浴锅中加热, 待其完全溶解后, 在烧杯中混合, 同时加入分析纯的聚乙二醇 (PEG、分子量 10000, PEG 的量为金属硝酸盐的 1/9), 待 PEG 充分溶解后, 加入适量 NH₄HCO₃, 调节溶液的 pH 值为 7, 静置 1h 后, 用真空抽滤装置进行抽滤。

1.2 陶瓷样品制备

在陶瓷粉体中加入适量的 0.5% 正硅酸乙酯作为烧结助剂, 经充分搅拌、干燥、研磨后, 用压片磨具初制成型, 后在冷等静压机下压制成 φ 10mm×3mm 的陶瓷坯件。将陶瓷坯件置于真空烧结炉中在 1750℃ 下烧结 20h 得到陶瓷样品, 烧结工艺曲线如图 1 所示。

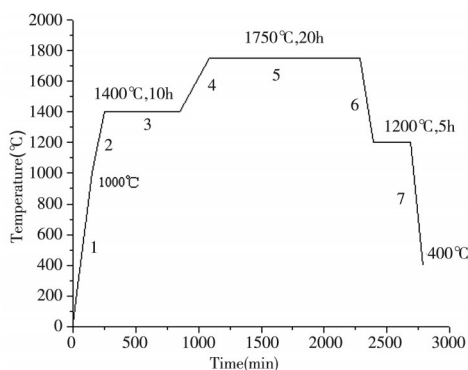


图 1 烧结曲线 (小五号黑体, 图字小五号, 图清晰)

对制备出的陶瓷进行退火处理: 1450℃ 流动大气气氛下恒温 20h, 退火工艺曲线如图 2 所示。经抛光后得到 Yb:YSAG 透明陶瓷。

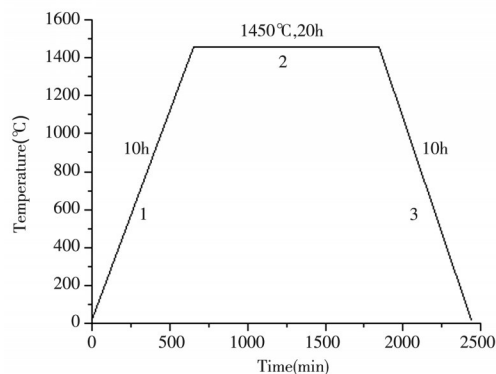


图 2 Yb:YSAG 陶瓷退火曲线

1.3 样品表征

采用日本理学 D/max-II B 型 X 射线衍射仪测试粉体的结构, 其辐射源为 λ=0.15406nm 的 Cu 靶 K_α 射线。采用日立 S-4800 型场发射电子扫描显微镜观察样品的微观形貌及能谱测试。采用美国 Varian 公司生产的 Cary 5000 型紫外-可见-近红外光谱仪测试所制备的 Yb:YSAG 陶瓷的透过率。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对样品的影响

图 3 为煅烧温度 1000℃, 煅烧时间 2h, 不同的 pH 值时粉体样品的 XRD 谱图。由图可知, 样品的衍射峰强度随溶液的 pH 值增加产生先升高后降低的趋势, 当 pH 值为 7 时 XRD 的衍射峰最强。

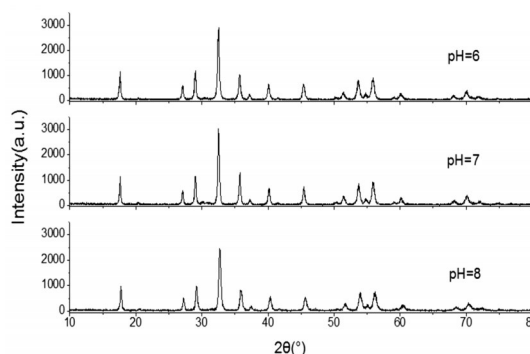


图 3 不同 pH 值下 Yb:YSAG 粉体的 XRD 谱图

图 4 为煅烧温度 1000℃, 煅烧时间 2h, 不同的 pH 值条件下样品的 SEM 照片。由图可知, 当 pH 值为 6 时样品为块状结构, 仅有少量小球结构生成, 当 pH 值处于中性条件时样品颗粒趋于球形, 高分散性, 颗粒尺寸在 100nm 左右, 当 pH 为 8 时, 样品颗粒

出现了异化,变大,相互联结。

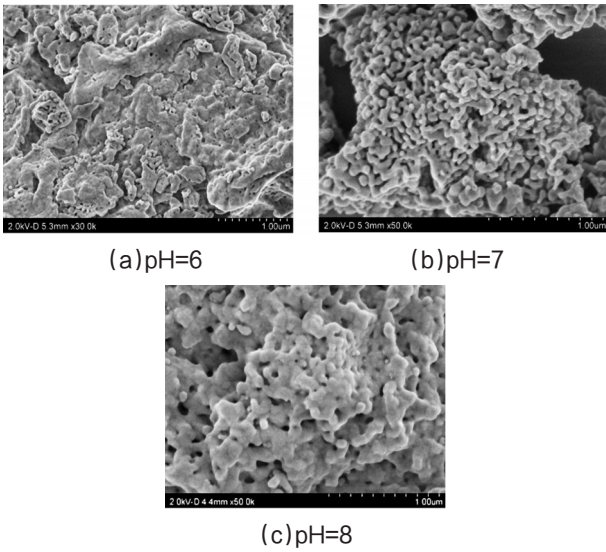


图4 不同pH值下Yb:YSAG粉体的SEM照片

2.2 沉淀干燥时间对样品的影响

图5为煅烧温度为1000°C,煅烧时间为2h,沉淀pH=7,不同沉淀干燥时间下样品的XRD谱图。由图可知,三种不同干燥时间下都形成了YSAG相,沉淀干燥21h时粉体的XRD衍射峰相对强度最大。结合实验现象发现,干燥18h的沉淀没有干燥完全,沉淀团聚且较粘,在用玛瑙研钵研磨过程中出现困难,并且造成原料的浪费;干燥21h的沉淀较为松散,好研磨,为白色粉末;干燥24h的沉淀有部分变黄的现象,并且在研磨的过程中粉体较硬,甚至有颗粒状物质。

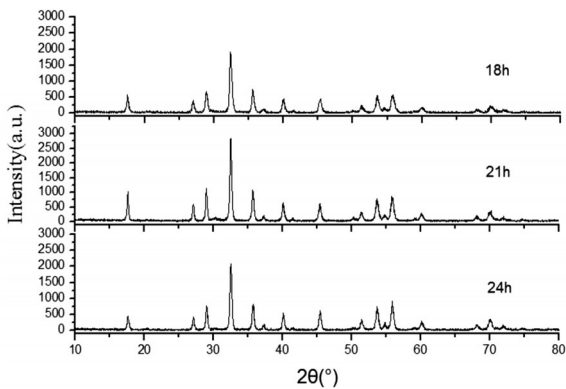


图5 不同沉淀干燥时间Yb:YSAG粉体的XRD谱图

2.3 能谱分析

图6为所制备Yb:YSAG样品的EDS谱图,表1为Yb:YSAG中元素的EDS数据。由谱图可以看出,几种元素的物质的量之比接近YSAG的组成, Yb^{3+} 由于掺杂量很少导致峰值很低,能谱中的Si峰来自于载体硅片。根据表1计算可以得出,Y、Al、

Sc、O的质量分数和原子量分数比例接近YSAG的组成。

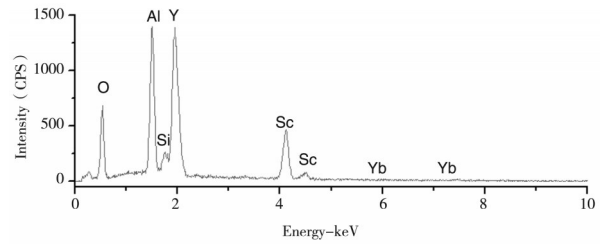


图6 Yb:YSAG样品的能谱

表1 Yb:YSAG中元素EDS数据 (小五号黑体)

元素	质量分数%	原子量分数%
O	30.37	60.05
Al	12.59	14.79
Y	41.11	14.66
Sc	14.19	10.02
Yb	1.74	0.48

(三线表格, 宽度不超过80mm)

2.4 烧结温度对陶瓷质量的影响

图7所示为不同烧结温度下,经退火处理得到的Yb:YSAG样品的实物照片。从照片中可以看出,随着烧结终温的提高,样品的透明性逐渐升高。1450°C烧结的样品为白色不透明;1550°C烧结的样品透明性增强,隐约看到下面字体;1650°C烧结样品的透明性已经较好,可以看到下面文字;1750°C烧结样品下面的文字清晰可见。

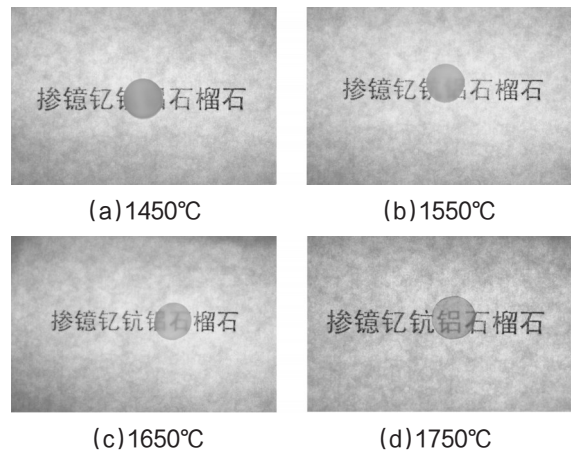


图7 不同烧结温度下Yb:YSAG样品的实物照片

2.5 透过率

为所制备的Yb:YSAG透明陶瓷在300nm~2000nm范围内的透过率曲线。由图可得,陶瓷样品在此范围内有较好的透明性,平均透过率在43%左右,随着入射波长的增大,样品的透过率逐渐增强。

400nm处样品的透过率在48%,700nm处样品的透过率在48%,1100nm处样品的透过率在50%。导致透过率随波长增大而增强的原因是:由于陶瓷中气孔尺寸小于入射光波长,光线通过陶瓷时发生散射,根据Rayleigh方程:

$$S = \frac{128\pi^5 d^6}{3\lambda^4} \left[\frac{(n_2/n_1 - 1)}{(n_2/n_1 + 2)} \right]^2 \quad (1)$$

(公式用公式编辑器输入,注意正、斜体)

其中, S —散射强度, d —散射颗粒半径, λ —入射波长, n_1 —散射颗粒折射率, n_2 —基质折射率。可以得出,样品的散射强度 S 与入射波长 λ^4 成反比,所以随着波长增大,样品散射变小,透过率增强。由图8还可以看出,样品在900nm~1030nm范围内存在较宽的吸收谱带,在940nm左右存在最强吸收峰,与980nmLD泵浦源相匹配。(所有变量用公式编辑器输入,上下角标注准确。)

3 结论

(1)采用共沉淀法,以聚乙二醇为分散剂,煅烧温度1000°C的条件下制备得到Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂陶瓷粉体,平均粒径约为100nm,且粒径分布均匀。

(2)采用冷等静压—真空烧结技术制备了Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂透明陶瓷。最佳烧结温度和烧结时间分别为在1750°C和20h,退火处理的温度和时间分别为1450°C和20h。

(3)陶瓷样品的平均透过率为43%。入射光波长为1100nm时,陶瓷样品的透过率为50%。

参考文献 (要求近两年文献不少于一半,并有本刊文献,所有文献与正文标注相对应)

- [1] 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.
- [2] Kopylov Y. L., Kravchenko V. B., Bagayev S. N., et al. Development of Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ laser ceramics by high-pressure colloidal slip-casting (HPCSC) method[J]. Optical Materials,2009,31(5):707-710.
- [3] Kupp ER, Messing GL, Merkle LD, et al. Efficient resonantly pumped tape cast composite ceramic Er:YAG laser at 1065 nm[J]. Optics Letters,2010,35(7):922-924.
- [4] 刘亚东,姚志健.YAG陶瓷激光器的研究进展[J].激光技术,2013,37(3):326-329.
- [5] 张晓娟,朱长军,贺俊芳.激光透明陶瓷的研究进展[J].材料导报,2010,24(11):20-24.
- [6] 张红伟,杨秋红,徐军.掺Yb³⁺的氧化镧钇透明激光陶瓷的光谱特性[J].硅酸盐学报,2006,34(6):675-678.
- [7] 古奇,仲净贤,陈泽坤,等.溶胶—凝胶燃烧法制备Yb:YSAG纳米粉体及光谱性能[J].长春理工大学学报:自然科学版,2017,40(5):87-91.
- [8] Pécora JD, Cussioli AL, Guerisoli DM, et al. Evaluation of Er:YAG laser and EDTAC on dentin adhesion of six endodontic sealers [J]. Braz. Dent. J., 2001,12(1):27-30.
- [9] Feng T, Shi JL, Jiang DY. Preparation and optical properties of transparent Eu³⁺:Y₃Al_{5(1-x)}Sc_{5x}O₁₂ Ceramics [J].The American Ceramic Society, 2006, 89(5):1590-1593.
- [10] 冯涛,姜本学,蒋丹宇,等.Nd:YSAG透明陶瓷的制备及激光实验[J].硅酸盐学报,2008,36(6):811-815.

重要信息,认真填写。

通讯地址:

邮政编码:

姓名:

联系电话: