

(Ca, Cr)共掺 YAG 陶瓷的红外辐射性能研究

布丛郝^{1,2}, 贺 刚², 李江涛²

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

摘 要: 通过高温固相反应合成工艺制备了(Ca, Cr)共掺 YAG 陶瓷, 研究了 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 离子掺杂对 YAG 陶瓷红外辐射性能的影响。X 射线衍射分析结果表明, Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 离子掺杂样品具有钇铝石榴石结构。红外性能测试表明: 掺杂前后样品在 0.75~2.5 μm 波段的红外吸收率由 0.03 提升至 0.90, 较之掺杂前提高了 29 倍。通过基于吸光度测试结果的计算发现, (Ca, Cr)共掺使得 YAG 陶瓷禁带宽度下降了 1.77 eV, 使得自由载流子吸收得以强化, 这可能是 (Ca, Cr)共掺 YAG 陶瓷在近红外波段具有高发射率的主要原因。

关 键 词: 共掺杂; 红外发射率; 近红外吸收; 禁带宽度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Infrared Emission Property of (Ca, Cr) Co-doped YAG Ceramics

BU Cong-Hao^{1,2}, HE Gang², LI Jiang-Tao²

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: (Ca, Cr) co-doped YAG ceramics were synthesized by high temperature solid state reaction. The effects of Ca^{2+} and Cr^{3+} ions doping on the infrared emission properties of YAG ceramics were investigated. X-ray diffraction results showed that the phase composition of the prepared samples were yttrium aluminum garnet, which indicated that the Ca^{2+} and Cr^{3+} ions were incorporated into the crystal lattice of yttrium-aluminate garnet structure. Infrared absorption results showed that the infrared absorptivity of the (Ca, Cr) co-doped samples was 0.90, which was 29 times higher than that of the pure YAG sample (0.03). The band gap of YAG ceramics were decreased 1.77 eV by Ca^{2+} and Cr^{3+} co-doping based on calculation of the absorbance test results. Therefore, the absorption of the free carrier was improved, which is the main reason why the (Ca, Cr) co-doping YAG ceramics have a high emissivity in near infrared wavelength.

Key words: co-doped; infrared emissivity; near-infrared absorption; the band gap

在热工窑炉内壁涂覆红外辐射陶瓷涂层, 可大幅度加强由窑炉内壁向工件的辐射传热, 从而实现炉窑的辐射节能^[1-2]。根据普朗克定律和维恩位移定律可知, 在 1000℃ 以上高温下服役的炉窑中, 80%

以上的热量是以辐射方式传递的, 且辐射能量主要集中在 1~5 μm 的近红外波段^[3-4]。因此, 研发近红外波段具有高发射率的陶瓷成为辐射节能陶瓷涂层材料研究的热点。

收稿日期: 2016-03-29; 收到修改稿日期: 2016-06-07

基金项目: 国际科技合作专项(2014DFR51010); 国家自然科学基金(51372255, 51422211, 51432004); 中国科学院国际合作局对外合作重点项目(GJHZ201310); 北京市自然科学基金(2131006)

International Science and Technology Cooperation Program of China (2014DFR51010); National Natural Science Foundation of China (51372255, 51422211, 51432004); External Cooperation Program of Chinese Academy of Sciences (GJHZ201310); Beijing Natural Science Foundation (2131006)

作者简介: 布丛郝(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: buconghao@126.com

通讯作者: 李江涛, 研究员. E-mail: lijiaogtao@mail.ipc.ac.cn

近红外陶瓷材料主要包括两大体系, 即非氧化物体系(碳化硅、硼化硅等)和氧化物体系(堇青石、尖晶石、钙钛矿等)。其中, 碳化硅和硼化硅陶瓷是非氧化物陶瓷体系中具有优异的红外辐射性能的材料体系, 它们在 1~5 μm 波段的发射率均在 0.9 以上, 但由于高温抗氧化性能的制约, 其应用领域受到很大限制^[5]。因此, 针对高温氧化气氛中服役的热工炉窑, 发挥红外辐射陶瓷涂层的节能作用, 研究开发在 1~5 μm 近红外波段具有高发射率的氧化物红外辐射陶瓷显得极为必要。

研究表明, 陶瓷材料在近红外波段的辐射机制是由自由载流子吸收决定的。对具有合适晶体结构的氧化物陶瓷材料, 通过离子掺杂引入杂质能级, 降低其禁带宽度, 可以有效提高自由载流子浓度, 从而提高近红外波段的辐射率。韩召等^[6]研究工作表明, 通过对具有钙钛矿结构的 LaAlO_3 陶瓷进行 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 离子共掺杂, 在替代占据八面体间隙的 Al 位中, 部分 Cr^{3+} 离子会转变成 Cr^{4+} , 从而产生杂质能级, 使 LaAlO_3 禁带宽度由 3.35 eV 降低至 0.11 eV, 进而使其在 1~5 μm 红外波段的红外发射率由 0.08 提高至 0.92, 这表明掺杂是改善材料红外辐射性能的有效手段。

YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)是具有石榴石结构的高温氧化物陶瓷, 其中 Al^{3+} 占据四面体和八面体位置, Y^{3+} 占据十二面体位置, 这种结构特征决定了可以在较大范围对 YAG 陶瓷能够进行阳离子取代^[7]。同时, 由于 YAG 高熔点和抗氧化等性能优势^[8], 如果以离子掺杂的手段实现其红外辐射率的提升, 则有望发展一种可服役于高温氧化环境的新型红外辐射陶瓷材料。因此, 本工作尝试采用高温固相反应合成工艺制备离子掺杂型的 YAG 陶瓷, 对其组分和结构进行调控, 进而研究其近红外波段的辐射性能, 期望得到具有优异近红外辐射性能的 YAG 陶瓷。

1 实验方法

1.1 原料与过程

采用高温固相反应合成工艺制备 YAG 陶瓷、Cr 掺杂 YAG 陶瓷以及 (Ca, Cr) 共掺杂 YAG 陶瓷样品, 样品化学通式为 $\text{Y}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cr}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x=y=0$; $x=0.5$, $y=0$; $x=y=0.5$)。

实验采用的原料为氧化铝 ($\geq 99.99\%$, 150~200 nm, 国药集团化学试剂有限公司), 氧化钇 ($\geq 99.99\%$, 300 nm, 国药集团化学试剂有限公司), 氧化铬 ($\geq 99.99\%$, 300 nm, 西陇化工股份有限公司), 氧化钙

(分析纯, 400~500 nm, 国药集团化学试剂有限公司)。

按照分子式 $\text{Y}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cr}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x=y=0$; $x=0.5$, $y=0$; $x=y=0.5$) 不同元素比例称量原料后, 加入无水乙醇, 以原料: 乙醇=1:1 比例放入尼龙罐中以氧化锆球为球磨介质球磨 2 h。将浆料粉体放入 120℃ 烘箱干燥并进行 48 μm 过筛, 然后在 40 MPa 压力压制成 $\phi 40$ mm 圆片, 放入马弗炉中以 10℃/min 升温速度加热至 1600℃ 并保温 1 h, 随炉冷却, 制得样品。

1.2 样品的表征及性能测试

采用 X 射线衍射仪 (D8 Focus, Bruker, Germany) 对高温固相反应合成得到的样品物相组成进行表征, 采用扫描电子显微镜 (S-4300, Hitachi, Japan) 对样品的微观形貌进行分析, 另外为了在 SEM 下观察到清晰的样品晶粒和晶界形貌, 对样品进行 1500℃ 并保温 1 h 的热腐蚀处理。

在高温红外领域中, 一般认为 1~5 μm 为近红外波段, 8~14 μm 为远红外波段。其中, 近红外波段按测试仪的适用范围分别测试近红外波段 I (NIR I: 0.76~2.5 μm) 和近红外波段 II (NIR II: 3~5 μm)。采用紫外-可见-近红外分光光度计 (Cary 5000, Varian, USA) 测试样品近红外波段 I 的吸收率和紫外-可见波段吸光度, 采用双波段红外发射率测量仪 (IR-2, 上海诚波光电技术有限公司, 中国) 对样品近红外波段 II 和远红外波段的发射率进行测定。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为通过固相反应合成得到的 (Ca, Cr) 共掺前后 YAG 样品的 XRD 图谱。由图 1 可知, 未掺杂样品烧结后得到 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 相, 具有石榴石结构。

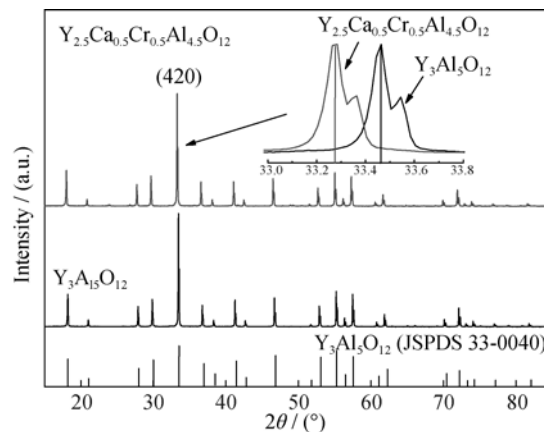


图 1 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ (a) 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (b) 陶瓷样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (b) ceramic samples

(Ca, Cr)共掺样品的衍射图谱与 YAG 相同, 没有出现其他物相的衍射峰。而且掺杂样品在(420)晶面的衍射峰由 33.46° 向低角度方向偏移至 33.28° , 说明 Ca、Cr 元素已经掺杂进入 YAG 晶格结构中。这是由于掺杂离子 Ca^{2+} 、 Cr^{3+} 离子的半径(0.112、0.0615 nm)分别大于 Y^{3+} 、 Al^{3+} 离子半径(0.1015、0.0530 nm), 掺杂离子进入 YAG 晶格后, 会导致晶面间距增大。

2.2 SEM 分析

图 2 为 1600°C 烧结得到的(Ca, Cr)掺杂前后的 YAG 陶瓷样品的微观结构照片。从图 2(a)未掺杂 YAG 样品的断口形貌可以看出, 样品疏松多孔, 气孔尺寸较大, 晶粒呈近球形, 粒径大小在 $1\ \mu\text{m}$ 左右。图 2(b)为(Ca, Cr)共掺 YAG 样品热蚀后的微观形貌, 可以看出样品表面致密, 孔隙较少, 气孔尺寸明显减小; 样品晶粒发育完全, 晶粒较未掺杂样品晶粒明显长大, 大小在 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 范围。掺杂后晶粒长大是由于(Ca, Cr)共掺产生晶格畸变以及较多氧空位, 促进了离子扩散所导致的^[9]。

2.3 近红外波段吸收光谱分析

采用紫外-可见-近红外分光光度计测试了(Ca, Cr)掺杂前后 YAG 陶瓷样品在 $0.25\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 的吸收光谱曲线, 如图 3 所示。从图 3 可以看出, 未掺杂样品

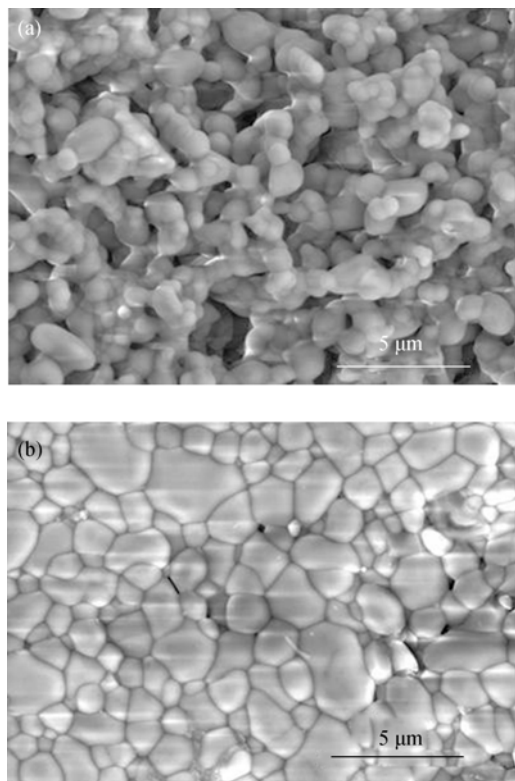


图 2 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a)与 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ (b)陶瓷样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (a) and $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ (b) ceramic samples

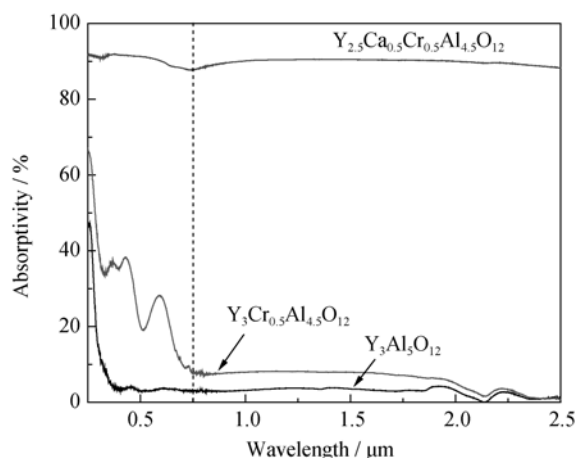


图 3 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ 和 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ 陶瓷样品的吸收光谱图

Fig. 3 Absorptivity spectra of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{O}_{12}$ ceramic samples

在 $0.75\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 近红外波段具有较低吸收率, 通过 Origin 软件对样品 $0.75\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 波段吸收率进行积分, 求得其平均吸收率约为 0.03; 单独掺杂 Cr^{3+} 离子 YAG 样品的吸收率在近红外波段提高不大, 平均吸收率为 0.11; (Ca, Cr)共掺 YAG 的样品在 $0.75\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 近红外波段具有优异的红外吸收性能, 其平均吸收率达到 0.90, 相比于未掺杂样品吸收率提高了 29 倍。这表明(Ca, Cr)共掺能够有效提高 YAG 在 $0.75\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 近红外波段的吸收能力。而根据基尔霍夫定律, 吸收率等于发射率。因此, (Ca, Cr)共掺 YAG 样品将具有优异的近红外辐射性能。

2.4 禁带宽度分析

图 4(a)为 1600°C 烧结得到的(Ca, Cr)掺杂 YAG 陶瓷样品的紫外-可见吸收图谱, 从图中可以看出, 与未掺杂和 Cr 单掺杂 YAG 样品相比, (Ca, Cr)共掺显著提高了样品在 $200\sim 800\ \text{nm}$ 波段的吸光度。

根据紫外-可见吸收图谱, 由公式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$ 可以计算得到样品的禁带宽度 E_g , 其中 α 为样品的吸光度, h 为普朗克常数, ν 为光子频率, A 为材料的相关常数, n 取决于能带跃迁方式(直接跃迁 $n=1$; 间接跃迁 $n=4$)^[10]。由于 YAG 材料属于直接跃迁材料^[11], 满足公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 。

$h\nu$ 与 $(\alpha h\nu)^2$ 的关系如图 4(b)所示, 可以看出未掺杂样品禁带宽度为 4.46 eV, 这比文献报道的 YAG 禁带宽度(4.71 eV)降低了 5%^[11], 这是由于吸光度光谱的测量误差导致的。单掺 Cr 样品禁带宽度为 4.11 eV, (Ca, Cr)共掺样品的禁带宽度为 2.69 eV。相比于未掺杂样品, (Ca, Cr)共掺使禁带宽度减小了 1.77 eV。这是由于(Ca, Cr)共掺过程中, 二价 Ca^{2+} 的掺杂代替等摩尔的三价 Y^{3+} 离子, 导致晶体中电

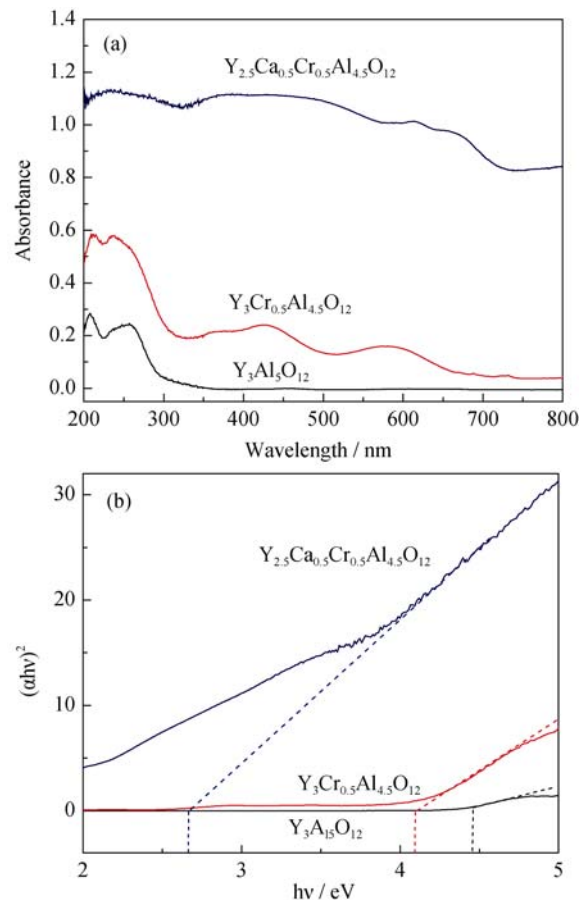


图 4 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_3Cr_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$ 和 $Y_{2.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$ 陶瓷样品的吸光度(a)与 $(ah\nu)^2\sim h\nu$ 关系(b)
Fig. 4 Absorbance spectra (a) and plot of $h\nu\sim (ah\nu)^2$ (b) of $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Cr_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$ and $Y_{2.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$ ceramic samples

荷的变化^[12-13]。为了保持电荷平衡,掺入占据 Al^{3+} 位置的部分三价 Cr^{3+} 离子需要转换为四价的 Cr^{4+} ^[14-15]。而 Cr^{4+} 的引入形成了一个杂质能级,降低了 YAG 陶瓷的禁带宽度,产生更多的自由载流子,促进电子的跃迁,强化 YAG 的自由载流子吸收,从而提高共掺样品红外短波段吸收(辐射)性能。

2.5 红外发射率

采用 IR-2 双波段红外发射率测量仪测量了(Ca, Cr)掺杂样品在近红外波段 II (3~5 μm)、远红外波段 (8~14 μm)的发射率,如表 1 所示。从表 1 可以看出,(Ca, Cr)共掺极大地提高了样品在 3~5 μm 波段的红

表 1 $Y_3Al_5O_{12}$ (E1)、 $Y_3Cr_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$ (E2)和 $Y_{2.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$ (E3) 陶瓷样品的红外发射率

Table1 Infrared emissivity of $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Cr_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$ and $Y_{2.5}Ca_{0.5}Cr_{0.5}Al_{4.5}O_{12}$ ceramic samples

Sample	3-5 μm	8-14 μm
E1	0.43	0.88
E2	0.61	0.89
E3	0.83	0.90

外发射率,相比于未掺杂样品该波段的红外发射率提高了 93%。这是由于(Ca, Cr)共掺产生杂质能级,强化自由载流子吸收,进而提高了样品近红外辐射性能。

此外,(Ca, Cr)共掺样品在远红外波段(8~14 μm)具有较高发射率(0.90),较未掺杂样品在同波段的发射率(0.88)提高了 2%,掺杂前后样品在 8~14 μm 波段发射率变化不大。这说明掺杂引起的载流子作用机制对提高 YAG 近红外波段发射率起主导作用,而对远红外波段发射率影响不大。

综上所述,结合图 3 和表 1 数据中样品的近红外波段 I、II (0.75~2.5 μm、3~5 μm)和远红外波段 (8~14 μm)的发射率可以得到,(Ca, Cr) 共掺 YAG 样品在 0.75~14 μm 所测红外全波段内具有优异的红外辐射性能,有望成为一种新型高温红外陶瓷材料。

3 结论

- 1) 高温固相反应合成工艺可以制备(Ca, Cr)共掺 YAG 陶瓷样品;共掺样品在近红外波段 0.75~2.5 μm 的平均发射率为 0.90,相比于未掺杂样品的平均发射率(0.03)提高了 29 倍;
- 2) (Ca, Cr)共掺显著提高 YAG 样品在 200~800 nm 紫外-可见波段的吸光度;(Ca, Cr)共掺引入了杂质能级,相比于未掺杂样品,其禁带宽度降低了 1.77 eV,从而强化自由载流子吸收,提高了样品近红外波段发射率;
- 3) (Ca, Cr)共掺 YAG 陶瓷在红外波段 0.75~2.5 μm、3~5 μm、8~14 μm 的发射率分别为 0.90、0.83、0.90。因此,该样品具有优异的红外辐射性能。

参考文献:

[1] IMRE B. High infrared emissivity coating for energy conservation and protection of inner surfaces in furnaces. *Global Energy Issues*, 2002, **17**(1/2): 60-67.

[2] GERALDINE J H, MASATSUGU N. High-emissivity coatings on reactor tubes and furnace walls in steamcracking furnaces. *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**(22): 5657-5662.

[3] PAUL C S. High Emissivity coatings for improved performance of electric arc furnaces. *Iron and Steel Technology*, 2006, **3**(2): 49-53.

[4] TOM K, BILL F. Fuel Savings with High Emissivity Coatings. 71st Conference on Glass Problems, 2011, **32**(1): 125-136.

[5] HE X D, LI Y B, WANG L D, et al. High emissivity coatings for high temperature application: progress and prospect. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(17): 5120-5129.

[6] HAN Z, LI X W, YE J K, et al. Significantly enhanced infrared

- emissivity of LaAlO_3 by co-doping with Ca^{2+} and Cr^{3+} for energy-saving applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(8): 2336–2339.
- [7] SUGIMOTO A, NOBE Y, YAMAGISHI K. Crystal growth and optical characterization of Cr, Ca: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Crystal Growth*, 1994, **140**(3/4): 349–354.
- [8] ZANETA D, PETRA S, NATALIHA G, *et al.* Study of ceramic pigments based on cobalt doped $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, **116**(2): 647–654.
- [9] XU X D, ZHAO Z W, SONG P X, *et al.* Effects of growth atmosphere, annealing temperature, Cr content, and Ca/Cr ratio on the Cr^{4+} absorption of Cr, Yb: YAG crystals. *Journal of the Optical Society of America B*, 2004, **21**(7): 1289–1293.
- [10] BUTLER M A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO_2 . *Journal of Applied Physics*, 1977, **48**(5): 1914–1920.
- [11] XU Y N, CHING W Y. Electronic structure of yttrium aluminum garnet $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *Physical Review B*, 1999, **59**(16): 530–535.
- [12] ZHOU T, ZHANG L, YANG H, *et al.* Effects of sintering aids on the transparency and conversion efficiency of Cr^{4+} ions in Cr: YAG transparent ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98**(8): 2459–2464.
- [13] FELDMAN R, SHIMONY Y, BURSHEIN Z, *et al.* Dynamics of chromium ion valence transformations in Cr, Ca: YAG crystals used as laser gain and passive Q-switching media. *Optical Materials*, 2003, **24**(1/2): 333–344.
- [14] ISHIBASHI S, NAGANUMA K, YOKOHAMA I. Cr, Ca: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, laser crystal grown by the laser-heated pedestal growth method. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **183**(4): 614–621.
- [15] WANG F, QIAN X Q, LI X W, *et al.* Optical-thermal properties of reduced TiO_2 microspheres prepared by flame spraying. *Materials Letters*, 2015, **151**(6A): 82–84.