

# 不同沉淀剂对 $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 纳米粉体性能的影响

周鼎, 施鹰, 云平, 谢建军

(上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系, 上海 200072)

**摘要:** 采用湿化学共沉淀法合成了  $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的氧化镨纳米晶粉体, 研究了三种不同沉淀剂 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) 对  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  纳米晶粉体性能的影响. 采用  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$  混合溶液作复合沉淀剂所得粉体具有比表面积高 ( $13.37\text{m}^2/\text{g}$ )、颗粒尺寸小 ( $\sim 30\text{nm}$ )、粒度分布窄 ( $60 \sim 160\text{nm}$ ) 的优点. 该粉体经过干压和等静压成型后, 素坯从室温至  $1400^\circ\text{C}$  获得的线性收缩率可达 17%, 其烧结活性明显高于其它两种沉淀剂所得的粉体. 在流动  $\text{H}_2$  气氛下, 经  $1880^\circ\text{C}/8\text{h}$  烧结可获得具有优良光学透明性的  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  透明陶瓷, 在  $1080\text{nm}$  波长处的直线透过率超过 75%.

**关键词:** 共沉淀法;  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ; 粉体性能; 透明陶瓷

中图分类号: TB383

文献标识码: A

## Effects of Precipitants on the Properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ Nano-powders

ZHOU Ding, SHI Ying, YUN Ping, XIE Jian-Jun

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

**Abstract:** Neodymium doped lutetia nanocrystalline powders were synthesized by a wet chemical processing using three different precipitants, *i. e.* ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), ammonium hydrogen carbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) and the mixed solution of  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , respectively. Compared with the other two precipitants, the Nd-doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  powder synthesized by mixed solution of  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$  had the advantages of higher specific surface area, smaller particle size ( $30\text{nm}$ ) and narrower particle size distribution (from  $60\text{nm}$  to  $160\text{nm}$ ). Green compacts were formed from as-synthesized  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  powders by dry-pressing followed by a cold isostatic pressing. The green compact made from powders synthesized by mixed precipitants achieved the highest linear thermal shrinkage of about 17% at  $1400^\circ\text{C}$ , demonstrating more superior sinterability than the other two powders. Highly transparent samples were obtained after being sintered in flowing  $\text{H}_2$  atmosphere at  $1880^\circ\text{C}$  for 8h. The linear optical transmittance of the polished transparent samples reached 75.5% at the wavelength of  $1080\text{nm}$ .

**Key words:**  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ ; co-precipitation processing; powder characteristics; transparent ceramic

自 1995 年 Ikesue 等报道了高光学质量的  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  透明陶瓷以来, 激光陶瓷材料引起了人们广泛的关注. 与单晶材料相比, 透明陶瓷具有良好的化学均匀性、掺杂浓度高、烧结温度低和易于实现大尺寸批量生产等方面的优势<sup>[1-3]</sup>. 在诸多氧化物材料体系中,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  具有立方相晶体结构、稳定的物理化学性能、很高的热导率、很低的有效声子能量, 是一种极有前途的倍半氧化物透明陶瓷材料, 可以用作

为陶瓷闪烁体和激光增益介质<sup>[4-5]</sup>. 研究表明: 分散性良好、粒度分布窄、颗粒尺寸小于  $100\text{nm}$  的球形颗粒的粉体是制备高质量透明陶瓷的关键<sup>[6]</sup>.

迄今为止, 用于合成不同稀土离子掺杂  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  粉体的方法主要有燃烧法<sup>[7]</sup>、融盐法<sup>[8]</sup>、固相反应法<sup>[1-2]</sup>及水热法<sup>[9-10]</sup>等. Zych 等<sup>[11-13]</sup>采用燃烧合成方法对  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  荧光粉体的合成做了一系列研究. 由于燃烧反应过程中瞬间产生的高温使所得粉体团聚严

重,所得素坯经真空 1700℃/5h 烧结只能得到半透明样品. 2002 年, Lu 等<sup>[4]</sup>采用尿素均相沉淀法制备了 0.15at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体,在采用真空烧结获得高光学质量透明氧化镨陶瓷的基础上实现了激光输出.

本工作研究了化学共沉淀法制备 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体过程中,三种不同的沉淀剂(NH<sub>4</sub>OH、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>)对所得粉体性能的影响,在素坯热收缩曲线表征的基础上讨论了三种粉体的烧结性能的差异,最终通过流动 H<sub>2</sub> 气氛下无压烧结的方法制备了光学性能优良的 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷材料.

1 实验部分

1.1 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的共沉淀法制备

选取碳酸氢铵(NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>)、氨水(NH<sub>4</sub>OH)及摩尔比为 4:1 的碳酸氢铵(1mol/L)和氨水(1mol/L)混合溶液的三种不同沉淀剂,分别以 3mL/min 的速度滴加到 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的混合溶液中, Nd<sup>3+</sup> 与 Lu<sup>3+</sup> 离子的摩尔比为 3:97,分别用 AH、AHC 和 AH + AHC 三种缩写表示.

在沉淀过程中采用磁力搅拌器搅拌以保证稀土离子均匀沉淀,直到最终溶液的 pH 值控制在 8~9 之间. 陈化 24h 后用布氏漏斗抽滤所得沉淀前驱体,用去离子水滤洗数遍以洗净所含杂质离子,再用无水乙醇洗涤 2 次以去除前驱物中的水分,以避免粉体煅烧过程中产生氢键造成颗粒间的硬团聚. 将滤饼置于 90℃ 烘箱中干燥 24h,所得沉淀前驱体在马弗炉中 1000℃ 煅烧 2h 后获得 3at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶粉体.

1.2 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的成型和烧结

将三种不同的沉淀剂所得粉体置于尺寸为 5mm×5mm×50mm 的方形钢模和 φ20mm 的圆形钢模中干压成型,成型压强为 20MPa,然后经 200MPa 等静压处理后获得素坯. 为评价不同粉体的形貌对热收缩性能的影响,长条状素坯样品在德国 NETZSCH DIL402C 热膨胀仪上测定其热收缩曲线.

升温速率为 10℃/min,测试温度范围为室温至 1400℃. 圆片素坯样品置于流动氢气中进行致密化烧结,在 1880℃ 温度下保温 8h 可获得 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷.

1.3 性能测试

采用日本 JEOL 公司的场发射扫描电镜(JSM-6700F)对 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米晶粉体的形貌进行观察. 粒度分布采用英国马尔文公司 Zetasizer 3000HS 粒度仪进行表征. 粉体的比表面积采用 BET 氮吸附法在美国 Micromeritics 公司 Tristar 3000 比表面积仪上进行测试. 双面抛光的 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷样品采用美国 PE 公司 Lambda 2 型紫外可见分光光度计测量其光学直线透过率,测试波长的范围为 190~1100nm,样品厚度为 1.4mm.

2 结果和讨论

2.1 不同沉淀剂对 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体性能的影响

2.1.1 SEM 观察

图 1 为采用三种不同沉淀剂获得的沉淀前驱体经 1000℃ 煅烧 2h 后所得 3at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的场发射扫描电镜图片. 从图中可见,这三种粉体的一次颗粒均呈球形,尺寸约为 50nm 左右,但团聚状态和整体粉体形貌存在较大的差异. 其中,用 AH + AHC 法制备的 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体基本没有团聚,一次颗粒清晰可辨,显示出良好的分散性. 而图 1(b)显示用 AH 法制备的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体中存在相当数量的团聚体,部分团聚体尺寸达到几百纳米. 而以 AHC 作为沉淀剂制备的粉体一次颗粒大小均匀,但整体呈现出片层状结构,如图 1(c)所示. 陈启伟等<sup>[14]</sup>对 Eu<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的制备研究表明:在共沉淀法过程中最终粉体良好分散性和团聚状态可能与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子的引入密切相关. 由于碳酸根离子的引入使得沉淀前驱体为一种碱式碳酸盐,在煅烧过程中分解产生的 CO<sub>2</sub> 对防止纳米 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒之间团聚有重要的作用.

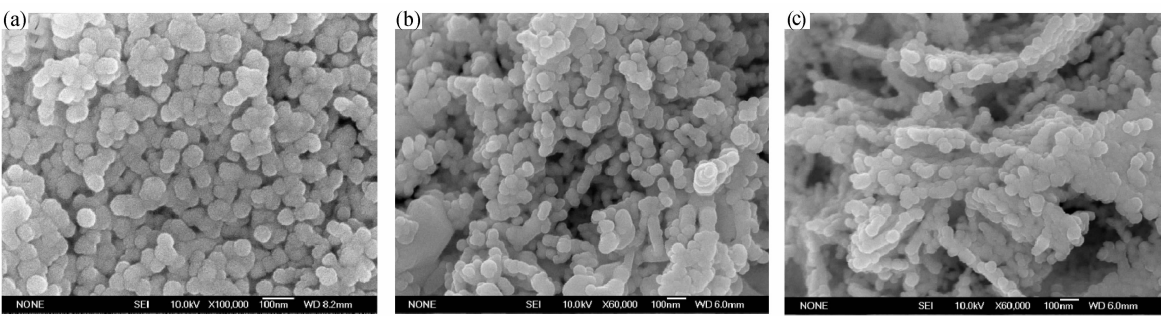


图 1 采用(a)AH + AHC、(b)AH、(c)AHC 三种沉淀剂制备的 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM micrographs of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared with (a) AH + AHC, (b) AH, (c) AHC as precipitants, respectively

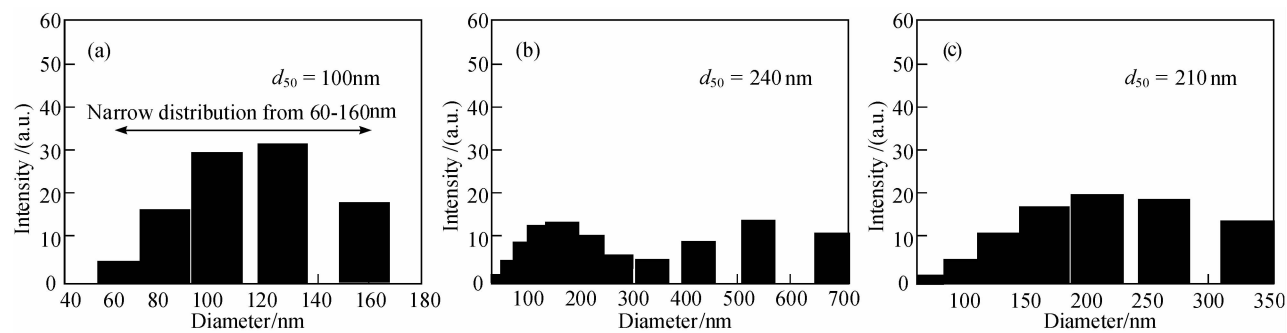


图 2 采用(a) AH + AHC、(b) AH、(c) AHC 作沉淀剂所得 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体的粒度分布比较

Fig. 2 Comparison of particle size distributions of the Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared with (a) AH + AHC; (b) AH; (c) AHC as precipitants

2.1.2 粒度分布和比表面积

为进一步对所得粉体的团聚情况进行定量表征,对三种沉淀剂所得粉体的粒度分布进行了测试.从图 2 的结果中可以看出:采用 AH + AHC 法制备的 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体其粒度主要分布在 60 ~ 160nm 之间,而单独采用 AH 和 AHC 合成的粉体虽然其一次颗粒也在 50nm 左右,但其粒度分布区间分别位于 50 ~ 700nm 和 100 ~ 350nm 之间,颗粒分布区间明显大于复合沉淀法合成的粉体,表明其粉体中团聚情况较严重,粒度分布特性劣于复合沉淀法.图 2(b) 所示采用 AH 法制备的粉体在 150 和 550nm 处存在两个分布峰,这与图 1(b) 中扫描电镜的结果吻合,进一步证实了 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子的引入对防止粉体团聚的形成有一定作用.从粉体的中位径(*d*<sub>50</sub>)的数据来看,采用复合沉淀粉体的中位粒径明显低于其它两种沉淀法,说明该粉体的一次颗粒间的团聚状态不明显,有利于透明陶瓷的致密化.

采用三种沉淀剂所得粉体经 1000℃ 煅烧 2h 后比表面积(*S*<sub>BET</sub>)及颗粒尺寸(*d*<sub>BET</sub>)的对比结果见表 1.其中 AH + AHC 法制备的粉体的比表面积最高,达到 13.37m<sup>2</sup>/g,分别较 AH 和 AHC 的高出 77% 和 14%.经比表面积计算得到 AH + AHC 法的粉体颗粒尺寸为 47.6nm,与图 1(a) 中 SEM 观察得到的结果基本吻合,而另外两种粉体 *d*<sub>BET</sub> 明显变大,表明其团聚情况较为严重.

2.2 不同沉淀剂所得 Nd³⁺:Lu₂O₃ 粉体的烧结性能

表 1 三种沉淀剂所得 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的  
比表面积及颗粒尺寸

Table 1 Specific surface areas and corresponding particle sizes of Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared with three different precipitants

Precipitants	AH + AHC	AH	AHC
<i>S</i> <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	13.37	7.54	11.71
<i>d</i> <sub>BET</sub> /nm	47.6	84.4	54.4

图 3 中曲线(a)(b)(c)分别为采用 AH、AHC 及 AH + AHC 沉淀剂合成 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体素坯的热收缩曲线.从图中可见三种粉体素坯表现出大致类似的热收缩行为,在 900℃ 以下温度区间,样品尺寸均保持基本稳定,说明粉体颗粒之间没有明显烧结现象发生.当温度超过 900℃ 时,三种粉体相继发生了明显的收缩.所不同的是起始收缩温度随着沉淀剂的不同而不同. AH 作沉淀剂所得粉体的起始收缩温度最高,约 1050℃. AH + AHC 法所得粉体最低,约为 900℃.这一差别源于三种粉体不同的团聚状态.在一次晶粒尺寸相当的情况下,团聚越少越有利于粉体致密化的进行.反之,则不利于粉体颗粒之间的物质扩散和烧结的进行.从室温至 1400℃,三种不同素坯的线性收缩率表现出相当大的差异:采用 AH + AHC 法所得粉体的线性收缩率可达 17%,是采用 AH 法所得 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 收缩率(5%) 的 3 倍以上,说明二者之间的烧结活性存在巨大差异.

为进一步比较三类粉体的烧结活性,根据图 3 中不同温度下素坯线收缩率数据,采用公式(1) [15]

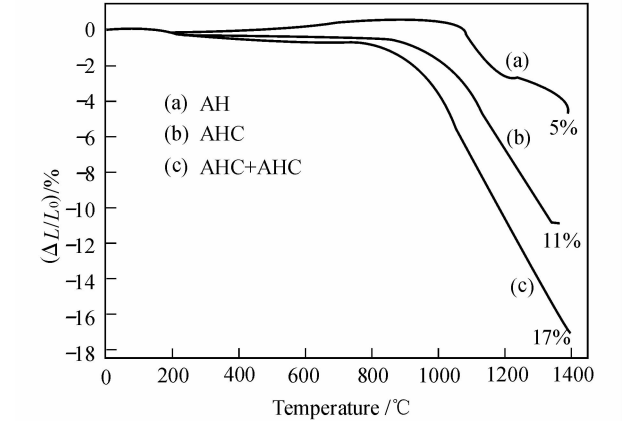


图 3 三种不同沉淀剂所得 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的素坯线性热收缩曲线(室温至 1400℃)

Fig. 3 Linear thermal shrinkage curves of three kinds of Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> green compacts from room temperature to 1400℃

计算了升温过程中不同温度条件下素坯的相对密度.

$$\rho(\%) = \frac{\rho_0}{(1 - \Delta L/L_0)^3 \cdot \rho'} \tag{1}$$

其中  $\rho$  为烧结过程中不同温度下素坯的相对密度,  $\rho_0$  (4.7g/cm<sup>3</sup>) 是等静压后素坯在烧结前的真密度,  $\Delta L/L_0$  为样品在不同温度下的线收缩率,  $\rho'$  (9.32g/cm<sup>3</sup>) 是 3at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的理论密度. 如图 4 中结果可见, 在 1000℃ 之前三种素坯的密度基本没有变化, 维持在 50% 左右的相对密度. 当温度超过 900℃, 采用 AH + AHC 法所得素坯密度开始迅速上升, 在 1400℃ 温度下达到接近 90% 的理论密度. 相比较而言, 采用 AHC 和 AH 法制得的素坯其相对密度提高的起始温度明显滞后, 且致密化速率也大大低于 AH + AHC 法所得粉体. 最终在 1400℃, 其它两种粉体素坯的相对密度仅为 72% 和 58%. 这种烧结活性的差异将对透明陶瓷的致密化影响巨大.

2.3 3at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷的制备

在对粉体显微结构和烧结性能综合考察的基础上, 实验采用复合沉淀法制备了 3at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体, 对其透明陶瓷的烧结条件进行了研究. 将成型后的素坯在流动氢气气氛条件下, 于 1880℃ 保温 8h 后获得了 3at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷. 图 5 为所得氧化镨透明陶瓷新鲜断口的扫描电镜照片. 透明样品具有很好的致密度, 晶粒和晶界间基本无气孔. 断口形貌中没有明显的异常长大, 晶粒尺寸约为 10μm. 断口形貌主要以沿晶断裂为主, 伴有少量穿晶断裂发生.

图 6(a) 为经 1880℃/8h 氢气氛下烧结获得的 3at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷样品 (φ14mm × 1.4mm). 可以看出样品具有良好的透明度. 采用阿基米德排

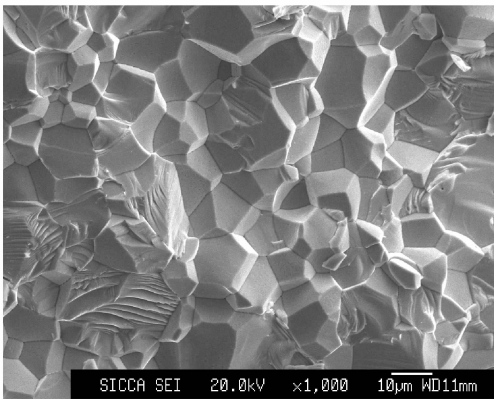


图 5 透明氧化镨样品的 SEM 断口形貌  
Fig. 5 SEM micrograph of fracture surface of Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics

水法测得的样品密度达到理论密度的 99.7%. 图 6(b) 为双面抛光后 1.4mm 厚的样品在紫外可见波段透过率随波长的变化曲线. 经与纯氧化镨陶瓷样品的透过率曲线比较后发现, 曲线中样品的吸收峰均是由 Nd<sup>3+</sup> 离子的吸收引起. 在 400 ~ 800nm 可见光波段其透过率在 60% 以上, 在主发射峰 1080nm 波长处的直线透过率达到 75.5%, 达到了氧化镨材料在 1080nm 波长处理论光学透过率 (81.6%) 的 92.5%.

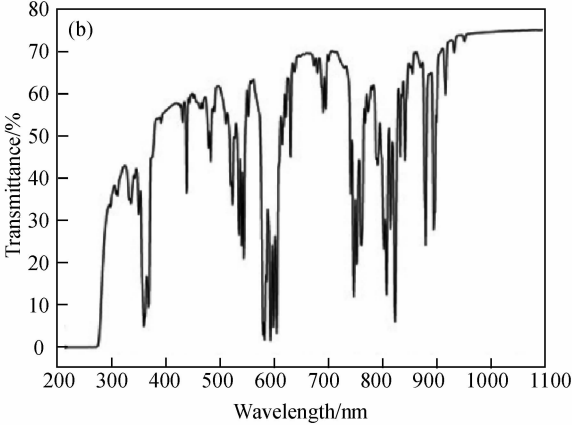
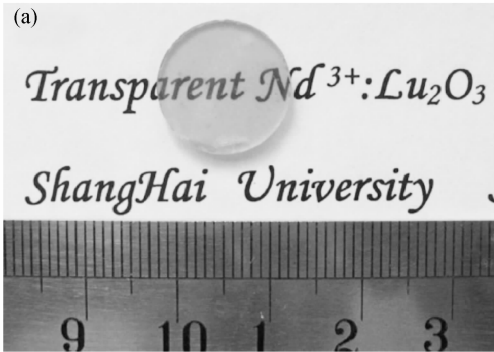


图 6 (a) 3at% Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透明陶瓷样品 (厚度 1.4mm); (b) 该样品的光学透过率曲线  
Fig. 6 (a) Sample of Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramic (1.4mm thick); (b) Inline optical transmittance of the sample

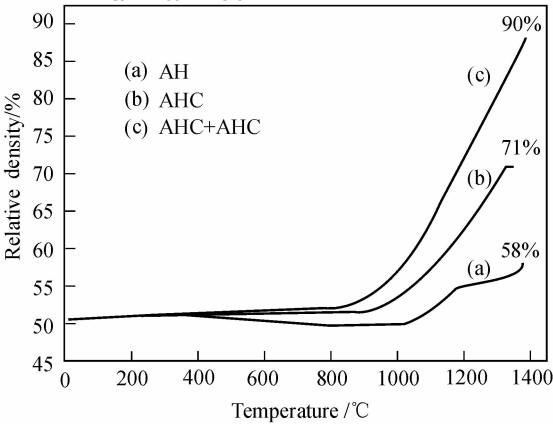


图 4 三种不同沉淀剂所制备 Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 素坯的相对密度和温度的关系曲线 (室温至 1400℃)  
Fig. 4 Relationship between temperature and relative densities of Nd<sup>3+</sup>:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> green compacts obtained from three different precipitant

### 3 结论

1) 湿化学沉淀法中沉淀剂对于最终获得的  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  粉体的显微结构影响巨大. 氨水和碳酸氢铵复合沉淀剂所得  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  粉体的粒度分布窄、中位粒径小、比表面积明显高于单独采用氨水和碳酸氢铵沉淀剂所得粉体.

2) 采用复合沉淀法制备的  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  粉体具有良好的烧结活性, 经干压成型和等静压成型后素坯相对密度达 50% 以上, 在 1400℃ 时素坯的线收缩率可达 17%, 大大高于采用氨水和碳酸氢铵为沉淀剂所得粉体的线收缩率.

3) 采用复合沉淀法制备的粉体在流动氢气氛中于 1880℃ 保温 8h 后, 获得了接近理论密度的  $\text{Nd}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$  透明陶瓷. 双面抛光厚度为 1.4mm 的透明样品在 1080nm 处光学透过率达 75.5%.

#### 参考文献:

[1] Ikesue A, Furusato I, Kamata K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**

(1): 225-228.

[2] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(4): 1033-1040.

[3] Ikesue A, Kamata K, Yoshida K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(7): 1921-1926.

[4] Lu J, Takaichi K, Uematsu T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(23): 4324-4326.

[5] Takaichi K, Yagi H, Shirakawa A, *et al.* *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2005, **202**(1): R1-R3.

[6] Kopylov Y L, Kravchenko V B, Komarov A A, *et al.* *Opt. Mater.*, 2007, **29**(10): 1236-1239.

[7] Zych E, Hreniak D, Strek W, *et al.* *J. Alloys Compd.*, 2002, **341**(1/2): 391-394.

[8] Piegza J, Zych E. *J. Alloys Compd.*, 2004, **380**(1/2): 118-122.

[9] Wang J C, Liu Q, Liu Q F. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(38): 4141-4146.

[10] Wang J C, Liu Q, Liu Q F. *Opt. Mater.*, 2007, **29**(6): 593-597.

[11] Zych E. *Opt. Mater.*, 2001, **16**(4): 445-452.

[12] Zych E, Hreniak D, Strek W. *J. Alloys Compd.*, 2002, **341**(1/2): 385-390.

[13] Zych E, Piegza J. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(8): 2194-2199.

[14] Chen Q W, Shi Y, An L Q, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(1): 191-197.

[15] Li J G, Ikegami T, Mori T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(4): 817-821.