

摘 要

YAG (钇铝石榴石: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 粉体作为当前广泛应用的、最重要的光学基质材料, Nd:YAG 激光陶瓷粉体作为 Nd:YAG 单晶的优良替代品, Ce:YAG 作为光转换白光的优异的发光物质, 它们均受到科技界与工业应用领域的青睐, 但它们的制备方法与粉体的性能有待进一步的改善。

在综合比较各种纳米粉体的制备方法和考虑实验室实验条件的基础上, 采用共沉淀法, 在较固相反应低 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 的较低温度, 900°C 条件下煅烧制得了尺寸小、团聚程度轻、单分散、貌似球形、比表面积为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 左右, 颗粒尺寸为 30nm 左右的 YAG 纳米粉体。借助 IR、TG-DTA、XRD、BET 和 SEM 等测试手段考察了沉淀剂、滴加方式、反应溶液 pH、共沉淀温度、洗涤方式、煅烧温度及时间和分散剂对粉体制备的影响。结果表明:

①采用碳酸氢铵为沉淀剂, 聚乙二醇为分散剂, 反滴, 控制反应溶液 pH 为 8 左右, 20°C 共沉淀, 多次水洗醇洗沉淀物, 900°C 煅烧前驱体 2h 为合适的 YAG 纳米粉体的制备条件;

②共沉淀前驱体的煅烧, 经历了一个由钙钛矿结构的 YAP 到立方晶系 YAG 的转化过程。

参考制备 YAG 粉体的制备条件, 成功制备出了 Nd:YAG 与 Ce:YAG 粉体。对粉体进行了粒度分析和结构分析, 并对其荧光性质分别做了检测与分析。结果表明:

①所制备的稀土掺杂 YAG 粉体的粒度分布均匀;

②晶胞参数的计算结果与理论相符;

③激活离子 Nd^{3+} 的存在使得 Nd:YAG 纳米粉体具有较好的荧光性能, 荧光光谱很好地体现了其四能级的跃迁性质; Ce^{3+} 的掺杂浓度的提高, 使 Ce:YAG 粉体的波谱强度有所增强, 晶体场强度的增加也致使激发与发射光谱均有微弱的红移; 其激发光谱说明制备的粉体能被 460nm 蓝光有效激发而发射黄光, 由于高效蓝光 LED 芯片的发射峰值波长 $450\sim 470\text{nm}$, 从而说明制备的粉体可与蓝光 LED 芯片匹配并产生白光;

④两种粉体所表现出来的与理论相符合的荧光性质也从另一方面证明了掺杂的成功。

在采用共沉淀法成功制备出以上三种纯相粉体的基础上, 本论文对水 (醇) 热法制备 YAG 做了一定的研究, 但由于实验条件的限制, 没能制备出纯相的 YAG 粉体。

关键词: 共沉淀法, 水 (醇) 热法, YAG, Nd:YAG, Ce:YAG

ABSTRACT

YAG((polycrystalline aluminum-yttrium garnet: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) powder and Nd:YAG laser ceramic powders , as the most promising and important optical substrate and transforming material , have received great attention in both academia and industrial area. However, the preparation and properties of these powders are expected further improvement.

In this paper,the spherical and mono-disperse YAG nanopowders with small particle size,slight agglomeration were obtained by co-precipitation at calcination temperature 900°C , and the specific surface area of the powder obtained is $40\text{m}^2/\text{g}$ and particle size is 30 nm.IR, TG-DTA,XRD,BET and SEM were used to investigate the effects of precipitant and the way of adding it,pH value of reaction,co-precipitation temperature, calcination temperature,calcination time,dispersant and cleaning procedure on the property of powders. The results indicate:

① Co-precipitation is taken place at temperature 20°C with ammonium bicarbonate as precipitant and polyethylene glycol as dispersant in a reverse-drop way when pH is 8.The precursor was washed repeatedly with water and ethanol, and then calcined at 900°C for 2h.

②Through calcination,the precursor has been transformed from YAP with perovskite structure to YAG with cubic structure .

Nd:YAG and Ce:YAG powders were successfully prepared and analysis for particle size and structure of the powders especially for the fluorescence property were performed.The results shows that:

①The rare-earth doped YAG powder obtained has a uniform size distribution;

②The calculation results of cell parameter agree well with the theory;

③The Nd:YAG nanopowders have obtained good fluorescence property due to the existence of activation Nd^{3+} ,and the four-level transition properties are fully illustrated in fluorescence spectra.The spectrum intensity of Ce:YAG powder will increase as the doping concentration of Ce^{3+} increases.The increase of crystal field strength results in the faint red shift of excitation spectrum and emission spectrum.The former spectrum shows that the powders obtained will give yellow light when excited by 460 nm blue light;and the powders obtained match well with the emission peak wavelength of efficient blue light LED chip and generate white light;

④The fluorescence property of the two kinds of powders proves the ion doping has been successfully performed according to the great match with the theory data.

Based on the work of preparing three kinds of pure powder above mentioned by co-precipitation, hydrothermal method of preparing YAG powder has also been studied. No pure YAG powders were obtained due to the limitation of experimental conditons.

Key words: Co-precipitation method, Hydrothermal (alcohol-thermal) method, YAG, Nd:YAG, Ce:YAG

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名：_____ 日期：_____年____月____日

关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名：_____ 导师签名_____ 日期：_____年____月____日

第一章 绪论

钇铝石榴石(polycrystalline aluminum-yttrium garnet,YAG)的化学式为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$,属于立方晶系,具有石榴石型结构。钇铝石榴石因具有硬度高、热导率高、光学质量好、高折射、光学各向同性的立方结构有利于产生窄的荧光谱线等光学性能而被广泛用作光学基质材料。

钇铝石榴石中Y-O键的长度为 $2.45\text{\AA}$,而 Y^{3+} 离子和稀土离子的半径比较接近,因此可以在十二面体晶格位中掺入一定数目的任何三价稀土离子作为激活离子,如 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ce^{3+} , Al^{3+} 离子的半径小,不易被稀土离子取代实现掺杂。目前,在上述的掺杂中以Nd:YAG和Ce:YAG最为普遍。

20世纪90年代中期,日本科学家成功地制出高度透明的掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)陶瓷并实现了激光运转。因为Nd:YAG具有较高的热导率和抗光阈值,同时三价钕离子取代YAG的钇离子无须电荷补偿而提高激光输出效率,其性能可同单晶相比,从而将透明陶瓷的应用领域扩展到激光材料领域。

自1973年世界发生能源危机以来,各国纷纷致力于研制节能发光材料,于是利用稀土三基色荧光材料制作荧光灯的研究应运而生。1979年荷兰飞利浦公司首先研制成功稀土基色荧光灯,随后各种规格的稀土三基色荧光灯先后问世。随着人类生活水平的不断提高,彩电已开始向大屏幕和高清晰度方向发展,稀土荧光粉在这些方面显示出十分优越的性能,是理想的发光材料。稀土荧光材料与相应的非稀土荧光材料相比,其发光效率及光色等性能都更胜一筹,因此近几年稀土荧光材料的用途越来越广泛。尤其是掺铈钇铝石榴石(Ce:YAG)荧光粉体因其优越性而更加受到重视。

1.1 YAG 概述

1.1.1 YAG 的结构与组成

钇铝石榴石空间群为 $\text{O}_h(10)-I_a3d$,属立方晶系^[1],其晶格常数 $a_0=1.2008\text{nm}$,它的分子式结构又可写成: $\text{L}_3\text{B}_2(\text{AO}_4)_3$,其中L,A,B分别代表三种格位。在单位晶胞中有8个 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 分子,一共有24个钇离子,40个铝离子,96个氧离子。其中每个钇离子各处于由8个氧离子配位的十二面体的L格位,16个铝离子各处于由6个氧离子配位的八面体的B格位,另外24个铝离子各处于由4个氧离子配位的四面体的A格位。八面体的铝离子形成体心立方结构,四面体的铝离子和十二面体的钇离子处于立方体的面等分线上,八面体和四面体都是变形的,其结构模型见

图1-1。

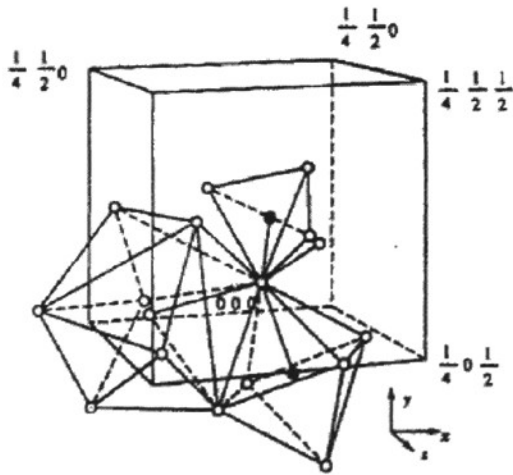


图 1-1 石榴石晶体单胞的八分之一结构模型

因此可以认为，YAG 结构是由一些互相连接着的八面体和四面体所组成的，这些正四面体和正八面体的角上都是 O^{2-} ，而中心都是 Al^{3+} ，这些四面体和八面体连接起来构成较大的空隙，这些空隙成畸变的立方形，其中心由 Y^{3+} 占据着。表 1-1 是 YAG 的结晶学特征参数。

表 1-1 YAG 的结晶学特征参数

原子	空间群位置	对 O 离子的配位数	多面体形式	离子半径 (nm)
Y	24c	8	十二面体畸变立方	0.102
Al(1)	16a	6	正八面体	0.054
Al(2)	24d	4	正四面体	0.039
O	96h	—	—	0.132

根据 YAG 的特征参数，可以绘制 YAG 的晶体结构，见图 1-2；图 1-3 为沿 Z 轴看这些四面体和八面体在空间互相连接的状况。

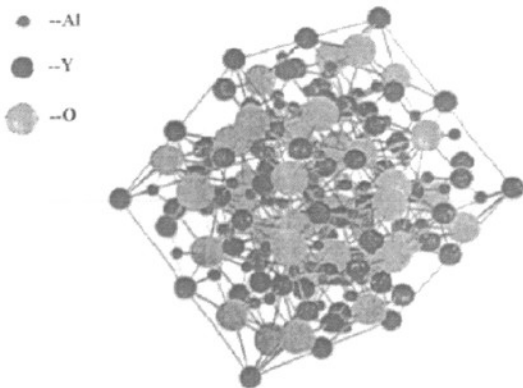


图 1-2 钇铝石榴石的晶体结构

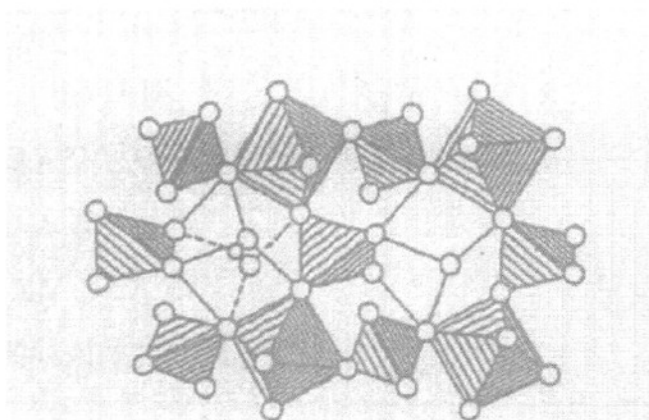


图 1-3 石榴石的结构可以看作十二面体、八面体和四面体的连接网

图 1-4 是 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 二元系统相图。在 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 的二元体系中除了 $Y_3Al_5O_{12}$ 之外, 还存在 $YAlO_3$ 和 $Y_4Al_2O_9$ 两种化合物。 $YAlO_3$, 简称 YAP(yttrium aluminum perovskite), 属斜方晶系; $Y_4Al_2O_9$, 简称 YAM(yttrium aluminum monoclinic), 属单斜晶系。

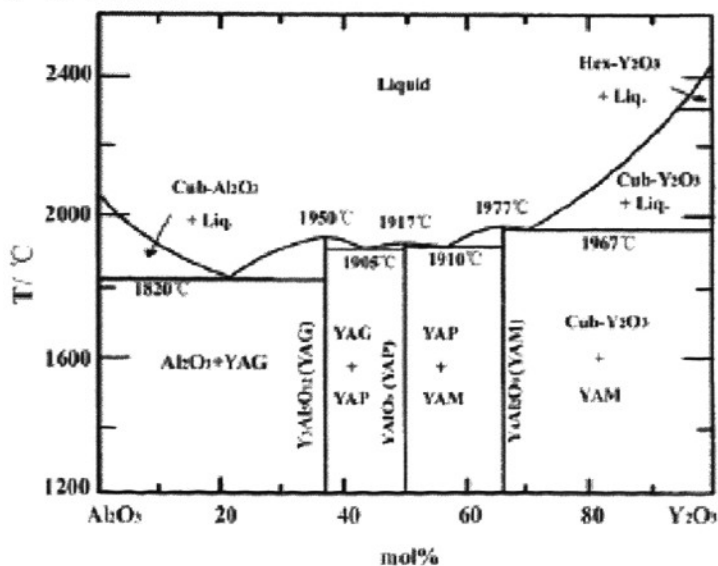


图 1-4 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 二元系统相图

1.1.2 YAG 的基本性质及其应用

表 1-2 为 YAG 的基本物理化学性质, 表 1-3 为 YAG 的热学性质。YAG 晶体的化学性质非常稳定, 不溶于水, 不易被强酸强碱腐蚀, 在较高温度下(约 2500°C)可被磷酸溶液腐蚀, YAG 晶体的莫氏硬度为 8~8.5, 具有非常好的机械性能。

表 1-2 YAG 的基本物理化学性质

性质	数值
分子式	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
分子量	593.7
晶体结构	立方晶系，空间群 Ia3d,a ₀ =1.2008nm
莫氏硬度	8-8.5
折射率	1.82
熔点	1950℃
密度	4.55g/cm ³
色泽	无色
化学性质	不溶于 H ₂ SO ₄ 、HCl、HNO ₃ 、HF； 溶于 H ₃ PO ₄ ，>250℃；PbO-PbF ₂ ，>550℃

表 1-3 YAG 的热学性质^[2]

温度 (K)	比热 (kJ/K)	热扩速率 (10 ⁻⁴ m ² /s)	热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /K)
100	19.4	0.92	4.25
200	64.7	0.10	5.80

YAG 无论是作为结构材料还是作为功能材料，它都以其优良的物理及光学性能而被广泛的应用。由于 YAG 的机械性能良好，抗光照性能强及本身的光学特性而成为理想的激光基质晶体。YAG 陶瓷具有蠕变小，高温抗氧化，热导率低等优点，可用于绝缘和耐火材料等领域。YAG 属等轴晶系，不存在双折射效应，可制成具有优异光学性能的透明陶瓷，作为固体激光材料可以取代 YAG 单晶，具有重要的潜在应用前景。掺杂其它离子(主要是稀土元素离子和过渡金属离子)的 YAG 粉体可以作为超短余辉材料，用于阴极射线管屏幕、固体激光器和显示器等领域。

1.2 稀土离子的光学特性

激活离子作为发光中心占据基质晶体一定的格位，使之有较好的能级差和跃迁截面以及较长的荧光寿命。因而，激光晶体的激光性能与晶体基质和激活离子的特性关系极大。目前已知的约 320 种激光晶体中，约 290 种是掺入稀土离子作为激活离子的。

稀土元素的电子结构都是 N 壳层的 4f 支壳层没有被电子填满，而 O 壳层的 5s、5p 支壳层都是填满的，因此，稀土材料表现出丰富的光谱特性。

由于稀土元素处于元素周期表的 IIIB 族, 按其电子结构, 稀土元素离子在紫外与可见光区的吸收光谱属于电子的 f-f 轨道、f-d 轨道跃迁光谱。稀土离子的全空、半充满和全充满 4f 电子层的+3 价稀土离子或靠近这些的+3 价稀土离子都具有较稳定的电子结构, 这些稀土离子表现出光谱吸收带处于紫外光区, 如: La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 。其他稀土离子的吸收带在可见或近红外区。稀土离子的荧光光谱与吸收光谱一样, 也来自 f-f 轨道、f-d 轨道跃迁, Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 和 Lu^{3+} 没有 f-f 跃迁, 故无荧光; Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 能产生荧光; Gd^{3+} 的最低激发态能级较高, 不易产生可见荧光。

1.3 Nd:YAG 与 Ce:YAG 概述

1.3.1 Nd:YAG 的性质及其应用

固体激光工作物质是由基质材料和少量掺杂离子(激活离子)两部分组成。工作物质的物理性能主要取决于基质材料, 而它的光谱特性主要由激活离子内的能级结构所决定。激光工作物质中的发光中心是激活离子, 在这些离子的电子组态中, 未满内壳层的电子可以处于不同轨道运动状态, 形成一系列的能级。激光工作能级是这些离子的未满内壳层电子能级。

钕(Nd^{3+})在三价稀土离子中被首先用于激光且应用最广。目前, 至少有 100 种不同的基质材料用钕离子掺杂获得受激发射, 而且从钕激光器获得的功率较高, 大于任何其它四能级材料。这是由于钕的这些跃迁终态与基态较远的缘故。

以 YAG 单晶作为基质材料, 掺入适量的三价稀土离子 Nd^{3+} , 便构成了掺钕钇铝石榴石晶体(Nd:YAG)。它的结晶点阵上 Y^{3+} 、 Nd^{3+} 和 O^{2-} 按一定规律排列。当掺入作为激活剂的 Nd_2O_3 后, 则点阵上 Y^{3+} 部分被 Nd^{3+} 代替, 而形成淡紫色的 Nd:YAG 晶体。一般掺杂浓度用晶格上的 Nd 原子百分比表示约为 1%(相当于重量百分比 0.725%, 即在 100 个钇离子中有一个被钕离子所取代。其化学式组成 $\text{Y}_{2.97}\text{Nd}_{0.03}\text{Al}_3\text{O}_{12}$, 按上述钕含量, 钕离子密度 $n=1.386 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [3]。

当以 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{13/2}$ 作为激光下能级时, Nd:YAG 为四能级系统, 若以 $^4\text{I}_{9/2}$ 作为激光下能级时, 则 Nd:YAG 为三能级系统。图 1-5 为 Nd:YAG 的简化能级图。

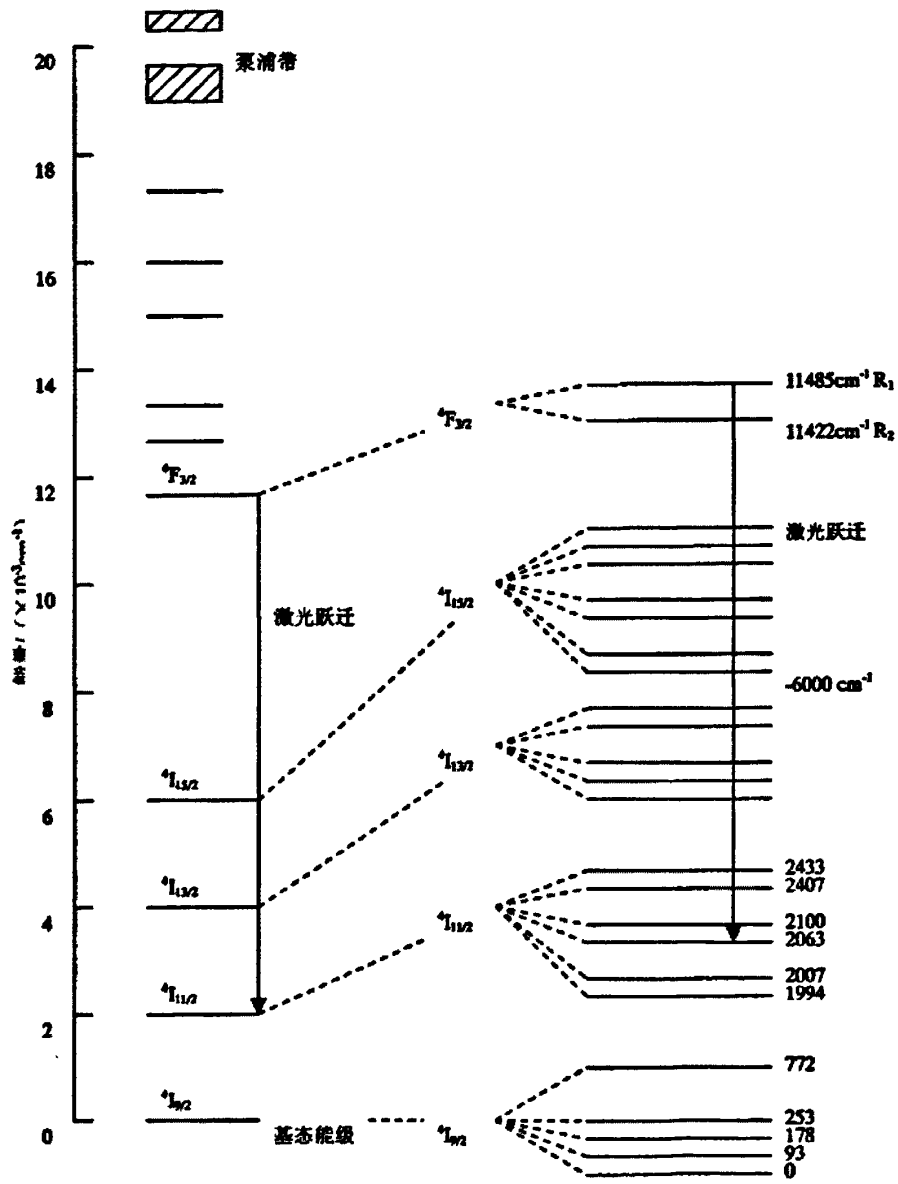


图 1-5 Nd:YAG 的简化能级图

Nd:YAG 激光器是目前最常用的一类固体激光器，其掺量特别有利于激光的产生。这主要是因为 YAG 基质硬度较高、光学质量好、热导率高，此外 YAG 的立方结构也有利于产生窄的荧光谱线，从而产生高增益、低阈值的激光作用。在 Nd:YAG 中， Nd^{3+} 替代了 Y^{3+} ，因此不需要补偿电荷。

Nd:YAG 除了非常优越的光谱和激光特性外，其基质材料的晶格引起非常有吸引力的物理、化学和机械特性而倍受关注。表 1-4 为 Nd:YAG 的物理性能，表 1-5 为 Nd:YAG 的热性能。

表 1-4 Nd:YAG 的物理性能^[4]

化学式	Nd:YAG
熔点	1970℃
努普硬度	1215
密度	4.56g/cm ³
断裂应力	(1.3~2.6) × 10 ⁶ kg/cm ²
弹性模量	3 × 10 ⁶ kg/cm ²
热膨胀系数[100]方向	8.2 × 10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹ , 0~250℃
[110] 方向	7.7 × 10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹ , 10~250℃

表 1-5 Nd:YAG 的热性能

特性	单位	300K	200K	100K
热导率	Wcm ⁻¹ K ⁻¹	0.14	0.21	0.58
比热	Jg ⁻¹ K ⁻¹	0.59	0.43	0.13
热漫射率	cm ² s ⁻¹	0.046	0.10	0.92
热膨胀系数	K ⁻¹ ×10 ⁻⁶	7.5	5.8	4.25
∂n/∂T	K ⁻¹	7.3×10 ⁻⁶	-	-

正是由于 Nd:YAG 单晶具有增益高^[5,6]、热学特性和机械性能优良的特点，特别是其优异的光学和激光性能而成为当前最重要的固体激光材料。从科学研究到工业生产，从军用到民用，应用范围广泛，主要应用方面有：材料加工、激光医疗、激光测距和目标指示器等等。高平均功率固体激光器在材料加工、军事、医学和科研上有更为迫切的需求。

1. 3. 2 Ce³⁺的发光机理及荧光粉体 Ce:YAG 的应用

在铈原子中有两个 4f 电子，但 Ce 原子将失去三个电子，成为三价 Ce³⁺，失去的三个电子分别是最外层 6s 电子和一个 4f 电子。失去一个 4f 电子，这个 4f 电子有两个能态，一个是 ²F_{7/2}(量子数: S=1/2, L=3, J=7/2)，一个是 ²F_{6/2}(量子数: S=1/2, L=1/3, J=5/2)，两个能级的能量差为 2000cm⁻¹。当电子从 4f 态被激发到 5d 态后，由于 5d 态的寿命很短，一般只有几个纳秒，因此，很快电子就会从 5d 跃迁回 4f 态，三价铈不同于其他三价稀土离子(Eu³⁺, Tb³⁺)，三价铈离子从 5d 到 4f 的跃迁是允许的电偶极跃迁，因此这个跃迁能够发光。铈离子的能级图如图 1-6 所示。

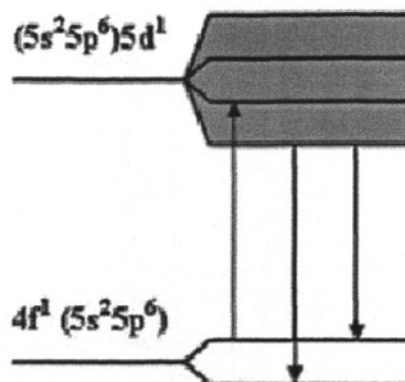


图 1-6 铥离子能级图

蓝光激发黄色荧光粉是目前制备白光 LED 的主要技术，而荧光材料的选择主要有两个必须满足的条件，一个是荧光材料的激发光谱必须与所选择的蓝光 LED 的发射光谱相匹配，这样可以确保获得更高的光转换效率；另一个是荧光材料的发射光谱与蓝光 LED 的发射光谱能够匹配成白光。

白光 LED 主要是利用波长为 460nm~470nm 的 GaN 基蓝光 LED 作为基础光源，利用其所发出的一部分蓝光激发荧光粉，使荧光粉发出黄光，一部分透过荧光粉发射出来，荧光粉发出的黄光与 GaN 基蓝光 LED 发出的透射光部分混合形成白光。其结构如图 1-7 所示，首先将 LED 芯片放置在导线结构中用金线焊接，然后在芯片周围涂少量荧光粉，最后用环氧树脂封接，树脂既起到保护芯片的作用又起到聚光棱镜的作用。光最初从蓝光 LED 芯片发出，入射到周围的荧光粉层内，经多重散乱地反射、吸收，最后向外部发射出光。

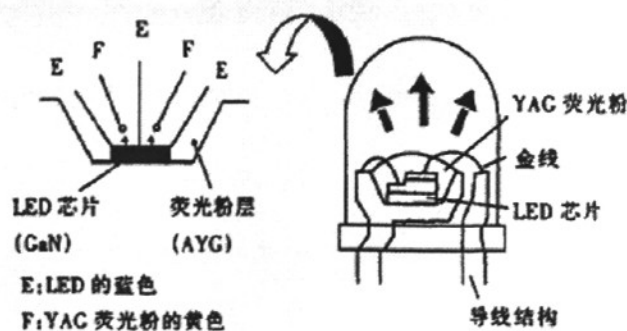


图 1-7 光转换白光 LED 的结构

目前国际上通常采用波长为 460nm~470nm 的 GaN 基蓝光 LED 作为基础光源，这就要求荧光材料的激发光谱在 460nm~470nm。同时，从色坐标图中得出，要想配成白光，荧光材料的发射光谱要在 570nm 附近。Ce³⁺激活的稀土石榴石体系因能较好的匹配蓝光 InGaN 芯片，具有发光效率高、性能稳定等优点，是封

装白光 LED 首选的黄色荧光材料。

1.4 YAG 粉体的制备方法

相对于单晶,多晶YAG陶瓷同样具有优异的物理化学性能,并且成本较低正日渐成为替代YAG单晶的材料。固体激光器对光学材料要求很严格^[7],因此YAG陶瓷必须是纯晶相且高度透明。烧结是制备性能优良的YAG陶瓷的决定性因素。采用粒度小的粉体可以使烧结驱动力剧增、增大反应离子扩散速度、缩短离子扩散路径从而加速烧结过程^[8]。因此,获得高纯、粒度可控、高分散性的YAG纳米粉体就成为制备YAG透明陶瓷的关键^[9]。

目前国内外制备YAG粉体的方法主要有固相反应法及机械化学法、燃烧法、溶胶-凝胶法、喷雾热解法、水(溶剂)热合成法和共沉淀法等。其中共沉淀法与水(溶剂)热法是两种工艺简单、成本低廉、易于控制的无机体系法。

1.4.1 固相反应法及机械化学法

固相反应法^[10-12]是将高纯 Al_2O_3 、 Y_2O_3 粉料按 YAG 的化学计量比(3:5)配料、混合、磨细,经煅烧后再次研磨到一定的粒度获得最终粉体。固相法具有工艺简单、成本低、效率高的优点,但是烧结温度较高、局部组织不均匀且易含有杂质等缺点限制了其在工业生产中的应用。

机械化学法的实质是将在常温下不发生反应的几种超细粉体,通过外加的机械作用力,使得粒子间发生化学作用,即将机械能转变为化学能,因而称之为机械化学效应。机械化学技术是典型的固相法^[13]。使用高频或小振幅的振动能够获得高能球磨力,用于小批量的粉体的振动磨是高能的,而且发生化学反应,在连续的严重的塑性形变中,粉末粒子的内部结构可连续的细化到纳米级尺寸^[14]。机械化学法可用于有机-无机、有机-有机、无机-无机复合粒子的制备。该方法工艺简单、效率高,能制备出用常规方法难以获得的高熔点金属与合金、金属间化合物、金属陶瓷等纳米粉体。研究表明,影响复合的因素很多,使用不同的球磨机以及球磨强度、球料比、球磨温度、球磨介质等参数可以得到不同的产物。因为碰撞过程使粉末产生形变,形成复合粉的同时也会导致温度升高;同时伴随产生空位、位错、晶界及成分的浓度梯度,进一步发生了溶质的快速输运和再分散,为形成新相创造条件。此法制备陶瓷前驱粉体具有处理时间短,反应过程易控制,可连接批量生产的优点,但是也容易造成无机粒子的晶型破坏,在制备过程中易引入杂质,粉末纯度不高等缺点。

闻雷等人以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料,并在 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中添加少量

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，采用沉淀法制备出化学组成为 $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的先驱沉淀物，先驱沉淀物在 1100°C 下煅烧4h，得到了平均粒径为60nm的氧化钇原料粉体，将 Y_2O_3 粉体与 Al_2O_3 及 Nd_2O_3 超细粉球磨混合后，采用固相反应工艺，经 1700°C 真空烧结5h，制备出透明的Nd:YAG陶瓷^[15]。

1.4.2 燃烧法

燃烧法利用有机燃料和金属盐溶液之间的放热反应，其释放出大量的热能可使反应体系很快升温到 1600°C 以上，由于升温迅速，不同于传统的固相反应，可能不经过YAM及YAP中间相，直接生成YAG相^[16]。既节能又省时，更重要的是反应物在合成过程中处于高度均匀分散状态，反应时原子只需短程扩散即可进入晶格位点，加之反应速度快，前驱物的形成和氧化物的分解温度又很低，因此，使得产物的粒度小、粒径分布均匀^[17]。影响反应的因素包括燃料类型、燃料与金属盐的摩尔比以及燃烧的温度等。燃烧过程中发生的化学反应包括：溶液的燃烧和溶液的分解。

张华山等人以 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氨水和柠檬酸为原材料，采用低温燃烧法合成出分散均匀、团聚轻的掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)纳米粉末，该方法有效地解决了固相合成的高反应温度以及化学沉淀法的颗粒团聚问题。其研究表明：YAG晶相的形成温度为 850°C ，在煅烧过程中出现YAP中间相，并于 1050°C 完全转化为YAG晶相^[18]。

1.4.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备纳米粒子的一种湿化学法^[19-22]。基本原理是：以易于水解的金属结合物(无机盐或金属醇盐)为原料使之在某种溶剂中与水发生反应，经水解与缩聚过程逐渐凝胶化，再经煅烧和干燥到所需氧化物纳米粉末。此外，溶胶-凝胶法也是制备薄膜和涂层的有效方法。从溶胶到凝胶再到粉末，组分的均匀性和分散性基本上得以保留，加之煅烧温度低，因此，所得粉末的粒度一般为几十个纳米。与固相法合成相比，溶胶-凝胶法降低了合成温度，在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 即可得到YAG粉体颗粒，说明溶胶-凝胶法合成的前驱体化学均匀性较高；但是溶胶-凝胶法所用的有机原料成本高，反应过程不易控制，且制备的YAG前驱体凝胶洗涤困难，干燥时易形成二次颗粒，前驱体在热处理时会引起粉体颗粒的硬团聚。

杨隼等人采用以硝酸盐为原料、柠檬酸为络合剂的溶胶-凝胶法，合成了YAG:Ce³⁺纳米荧光粉，最低合成温度为1000℃。随烧结温度的升高，样品结晶程度越来越好，并且颗粒尺寸随温度的升高而增大^[23]。

1.4.4 喷雾热解法

喷雾热解法^[24,25]是近年来新兴的合成无机功能材料的方法，使用这种方法制备的发光材料一般具有均匀的球形形貌，粒子的粒度分布窄等特点。

喷雾热解法所用的装置主要包括雾化器、压力喷嘴、石英管和加热炉等。

采用喷雾热解法制备材料的过程为^[26]：先以水、乙醇或其他溶剂将反应原料配成溶液，再通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中，在那里将前驱体溶液的雾流干燥，反应物发生热分解或燃烧等化学反应，从而得到与初始反应物完全不同的具有全新化学组成的超微粒产物。喷雾热解过程一般分为两个阶段：第一个阶段是从液滴表面进行蒸发，类似于直接加热蒸发。随着溶剂的蒸发，溶质出现过饱和状态，从而在液滴底部析出细微的固相，再逐渐扩展到液滴的四周，最后覆盖液滴的整个表面，形成一层固相壳层；液滴干燥的第二个阶段比较复杂，包括形成气孔、断裂、膨胀、皱缩和晶粒“发毛”生长。

戚发鑫等人用Y₂O₃，Ce(NO₃)₃·6H₂O等原料，采用喷雾热解法制备了无团聚的球形YAG:Ce³⁺荧光粉。通过比较喷雾热解法与固相煅烧法所制备的荧光粉，表明喷雾热解法制备的荧光粉具有发光强度高、形貌好、粒径分布窄等优点^[27]。图1-8为喷雾热解示意图。

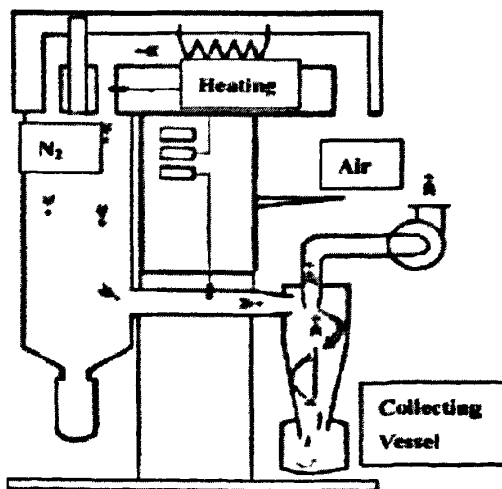


图 1-8 喷雾热解装置示意图

1.4.5 水(溶剂)热合成法

水(溶剂)热合成是指在高温、高压下,在原料以水(溶剂)作为反应介质的体系中进行有关反应,从而合成新物质的方法。

水(溶剂)热条件能加速离子反应和促进分解反应。此法既可制备单组分微小晶体,又可制备多组分的特殊化合物粉末,由于克服了某些高温制备不可克服的晶形转变、分解、挥发等,其粉末可达纳米级,具有纯度高、分散性好、分布窄、无团聚等优点。该方法的最大优点是由于避开了前驱体的煅烧过程,因而粉末中不含硬团聚,故所得粉末的烧结性较好。

水(溶剂)热合成技术特别是在一些骨架结构材料、三维结构磷酸盐型分子筛、二维层状化合物、一维链状结构等人工材料的合成方面取得了巨大的成功。在此基础上又发展出溶剂热合成低维纳米材料的新技术^[28]。它是近年来无机化学与材料化学领域中涌现出来的非常有发展前景的合成方法之一,对探索合成新材料具有重要意义^[29]。

张旭东等人^[30]利用 $Y(NO_3)_3$ 和 $Al(NO_3)_3$ 为起始原料制备前驱体,用乙醇作溶剂,280℃保温 4h 合成了球形 YAG 晶粒。在溶剂热反应过程中,溶剂中反应前驱物通过溶解、脱水、析晶及生长的过程直接形成 YAG 晶粒,无中间相形成,晶粒平均尺寸约为 80nm,基本无团聚。

1.4.6 共沉淀法

共沉淀法是沉淀法的其中一种,是在含有两种或两种以上的金属离子的混合溶液中加入沉淀剂,发生沉淀反应生成组成均匀的前驱体沉淀,干燥后煅烧前驱体沉淀后得到高纯的超细粉体材料^[31]。影响反应的因素包括沉淀的种类、反应物的浓度、反应温度、pH 值的大小及反应物加到溶液中的顺序等。

共沉淀法合成 YAG 的焙烧温度控制在 900℃~1000℃左右即可得到纯相的 YAG,远远低于固相法;而且与溶胶-凝胶法相比共沉淀法所生成的沉淀体,可以通过水洗和醇洗去除多余的杂质离子,易于干燥,缩短了前驱体的制备时间;并且,共沉淀法合成的 YAG 粉体材料的烧结活性也比其他方法理想。共沉淀法合成粉体存在的少量团聚和粉体颗粒的分布的缺点可以通过选择合适的沉淀剂及表面活性剂实现对粉体分散性及形貌的控制。

沉淀法可在分子水平上进行物质控制,化学均匀性好,是目前常用的制备纳米粉体的方法。

王宏志和高濂以 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Y(NO_3)_3$ 等原料采用共沉淀方法,在 900℃煅烧,获得了粒度为 20~30nm,比表面积为 $68m^2/g$ 的纯相的 YAG 粉体^[32]。

本论文在综合比较各种制备方法和针对实验室具备的试验条件的基础上,选择了共沉淀法和水热法作为粉体的制备方法。

1.5 选题依据

YAG 无论是作为结构材料还是作为功能材料,它都以其优良的物理光学性能而被广泛的应用,由于 YAG 的机械性能良好,抗光照性能强及本身的光学特性而成为理想的激光基质晶体。但单晶的掺杂浓度低,生长周期长,成本高,难以生长大尺寸晶体限制了 YAG 晶体的应用范围和性能发挥。近年来,随着粉体制备技术和烧结技术的发展, YAG 陶瓷材料逐渐成为研究的热点,由于其具有蠕变小,高温抗氧化,热导率低等优点,因此可用于绝缘和耐火材料等领域;又由于其属于等轴晶系,不存在双折射效应,可制成具有优异光学性能的透明陶瓷,作为固体激光基质材料可以取代 YAG 单晶,具有重要的潜在应用前景。研究流程相对简单且制备的粉体能达到优良效果的制备方法由此显得颇具意义。

激光材料是激光技术发展的核心和基础,具有里程碑的意义和作用。“一代材料,一代器件”:二十世纪六十年代第一台红宝石晶体激光器问世,激光诞生;七十年代掺钕钇铝石榴石制备成功,固体激光开始大力发展;激光材料经历了六十年代的起步,七十年代的探索,八十年代的发展,九十年代的飞跃等过程。进入新世纪,上世纪 60 年代初出现的激光和激光科学技术,正以其强大的生命力推动着光电子技术和产业的发展,激光材料也在单晶、玻璃、光纤、陶瓷等四方面全方位迅猛展开,是受到各国政府、科学界乃至企业界高度重视的领域^[33]。随着光电产业的兴起, LD 抽运的固体激光器越来越趋于结构简单化、小型化、高效化, Nd:YAG 单晶因其增益高、热特性和机械特性良好,对 YAG 的需求量在不断的增加,而 YAG 生产工艺的复杂性使其造价十分昂贵,生长周期长,掺杂浓度低且掺杂不均匀等因素使它的应用受到一定的限制。因而研究如何采用更经济的生产工艺具有重要意义。

二十世纪九十年代以来,高效、低能耗的 LED 成为一种非常有前景的无污染的绿色固体普通照明光源引起各国科研机构的高度重视,我国也将此列入“863”计划资助项目。白光 LED 的制作方法通常是用高效 InGaN/GaN 基蓝色 LED 发出蓝光激发 YAG:Ce³⁺稀土荧光粉, YAG 被激发而发出黄光与剩余蓝光混合形成白光。荧光粉的合成方法将直接影响荧光粉的发光特性,目前工业上一般采用高温固相反应法生产 YAG 荧光粉。而高温固相反应法由于灼烧温度高、灼烧时间长、产物粒径较大,很难制得均一粒度分布的粉体,并且在研磨过程中容易引入杂质且晶形破坏使得发光亮度减小。因此研究一种更合适的制备方法具有很强的现实意义。

1.6 本论文的主要研究内容

1. 采用共沉淀方法，考察沉淀剂、滴加方式、反应溶液 pH、分散剂、共沉淀温度和煅烧温度和时间等因素对制备粉体的影响，研究合适的制备条件；
2. 探讨 YAG 生成过程的物相变化及煅烧过程中粉体比表面积的变化；
3. 参照制备 YAG 粉体的条件制备 Nd:YAG 和 Ce:YAG 粉体，并检测分析其荧光性质；
4. 探索水（醇）热法制备 YAG 的合适条件。

第二章 共沉淀法制备 YAG 纳米粉体及表征与分析

本章主要介绍了采用共沉淀法制备 YAG 粉体的实验过程，对合成机理进行了探讨，考察了不同的制备因素的影响，并对合成产物进行了相关的表征和分析。

2.1 实验过程

2.1.1 化学试剂

实验所用化学试剂如表 2-1 所示。

表 2-1 实验所用化学试剂

试剂名称/分子式	分子量	纯度	产地
十八水硫酸铝 $/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	664.41	AR	国药集团化学试剂有限公司
氧化钇/ Y_2O_3	225.81	99.99%	国药集团化学试剂有限公司
碳酸氢铵/ NH_4HCO_3	79.06	AR	上海试四赫维化工有限公司
聚乙二醇/ $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$	6000-8500	AR	天津天泰精细化学品有限公司
无水乙醇/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	AR	天津市大茂化学试剂厂
硝酸/ HNO_3	63.01	AR	株洲石英化玻有限公司
氨水/ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.05	AR	株洲石英化玻有限公司

2.1.2 实验仪器

实验所用主要仪器如表 2-2 所示。

表 2-2 实验所用主要仪器

仪器	型号	生产厂家
电子天平	TD6001B	余姚市金诺天平仪器有限公司
分析天平	AY220	SHIMADZU 公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9076A 型	上海精密试验设备有限公司
循环多用水真空泵	SHB-3	郑州杜甫仪器厂
恒温水浴锅	XMT	浙江省余姚市检测仪表厂
电子恒速搅拌器	JHS-1/90	杭州仪表电机厂
精密 pH 计	PHS-37	上海精密仪器科技有限公司
电阻炉	SX-4-13	长城电炉厂
标准检验筛	55 目	辽宁省辽阳市金属制品厂

2.1.3 粉体制备

将 Y_2O_3 溶解于 HNO_3 中， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中，根据YAG理论组成将上述溶液按 $3\text{Y}^{3+} : 5\text{Al}^{3+}$ 比例混合，然后将混合溶液匀速滴加到沉淀剂溶液中，匀速搅拌反应溶液，同步滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 控制反应溶液的pH值，滴加完毕，继续搅拌，静置陈化，抽滤，洗涤，至不再有 SO_4^{2-} 检出，将沉淀于 120°C 烘箱中干燥得到前驱体，研磨过筛，将得到的前驱体煅烧研磨获得粉体。

具体的实验流程如图2-1所示：

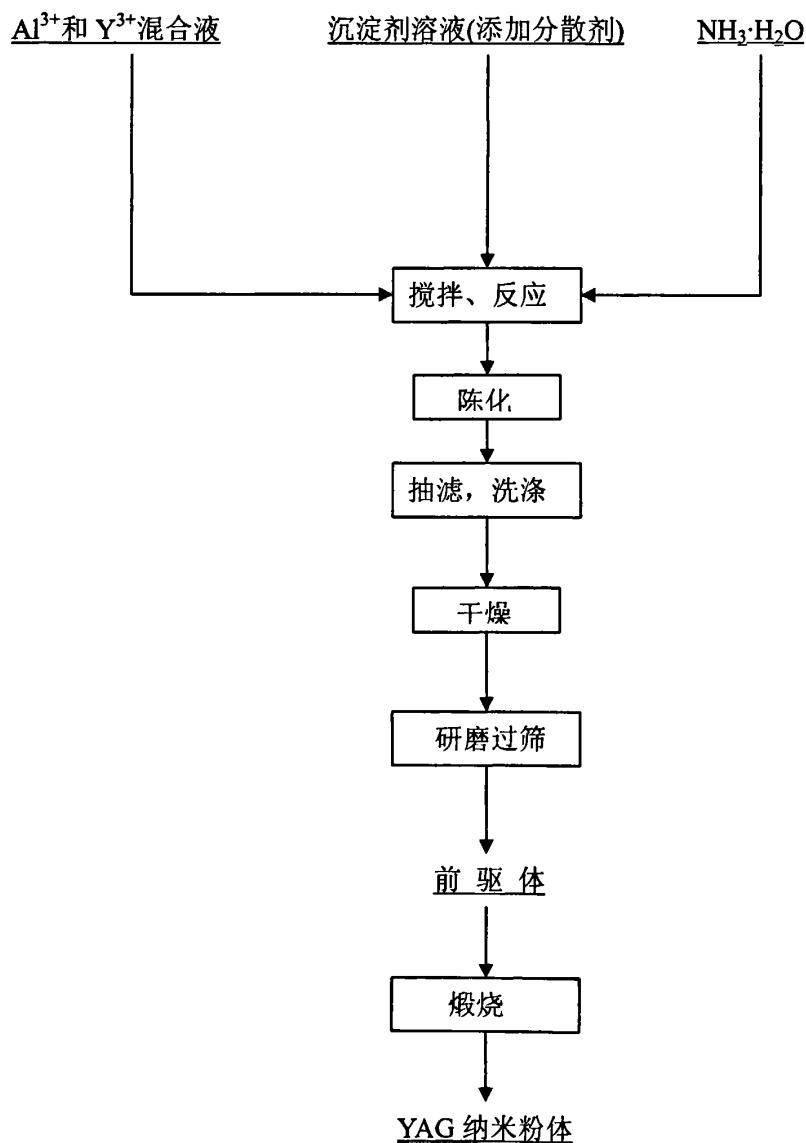


图 2-1 YAG 粉体制备实验流程图

2.1.4 表征分析方法

本论文采用了如下的检测方法对样品进行表征与检测：

1. 红外光谱分析(IR)

当红外光照射样品时，分子振动或转动发生能级跃迁所需的能量与辐射光子的能量相等，就会吸收红外光子而产生红外吸收光谱。利用红外光谱就可以对样品的化学组成和分子结构进行定性分析。

本论文采用美国 Licolet 公司产 AVATAR-360 傅立叶红外光谱仪对前驱体和粉体的化学组成和分子结构进行定性分析。

2. TG-DTA 分析

用差热分析仪测量样品的差热-热重曲线，可以了解热处理过程中样品的吸放热情况和质量的变化，从而为焙烧温度的设定提供参考。

本论文采用 NETZSCH STA449C 型热重 - 差热分析仪，空气气氛， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参照物，升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

3. 粒度分析

用粒度分析仪可以检测到粉体的粒度分布情况。

本论文采用济南润之科技有限公司产 RISE 2008 型激光粒度分析仪对粉体进行检测。

4. X 射线衍射分析(XRD)

XRD 是表征晶相组成的重要手段，通过分析 X 射线衍射峰的位置和强度，能够确定物质的组成和晶型的完整程度。

本论文采用日本 Rigaku 公司产 D/Max2500X 射线衍射仪对粉体进行晶体结构分析。X 光管是 $\text{Cu K}\alpha$ 线，衍射仪所需要电流、电压为 250mA，40KV。

5. 扫描电子显微镜分析(SEM)

扫描电子显微镜是研究材料的微观组织、形貌及其成分分析的重要工具，其原理是通过电子束在一定范围内对试样表面进行扫描，在其表层产生二次电子、背散射带电子、俄歇电子和特征 x 射线，通过探测这些信号，可获得相关试样的微观组织、形貌和化学成分的信息。

本论文采用日本电子公司产 JSM-6360LV 型扫描电镜检测粉体的晶体形貌。

6. 比表面积分析(BET)

比表面积：单位重量的颗粒的表面积之和。比表面积的单位为 m^2/kg 或 cm^2/g 。比表面积与粒度有一定的关系，粒度越细，比表面积越大。BET 分析可以直观地反应颗粒的粒度大小。

本论文采用美国 Micromeritics 公司产 Tristar3000 对粉体的比表面积进行分析。

7. 荧光光谱分析(FS)

物质的发光源于其电子在不同能级之间的跃迁,发射光子的能量直接反映了原子的能级结构。通过对发光现象的研究可以揭示出物质的组成和光谱性质。

本论文采用日本 HITACHI 公司产 F-2500 荧光分析仪检测粉体的荧光光谱,波长范围: 200~850nm; 波长精度: $\pm 1.2\text{nm}$; 发射狭缝: 2.5~20nm; 激发狭缝: 2.5~15nm; 发射滤光片: 290nm, 350nm, 390nm, 430nm, 530nm(通过计算机选择); 样品池: 1cm; 荧光池信噪比: 62: 1。

2.2 结果与讨论

2.2.1 沉淀剂选择和滴加方式的选择

考虑到所选的沉淀剂要性质温和、价格便宜且杂质离子容易洗去和分解,故常选用: 尿素, 碳酸氢铵和氨水为沉淀剂。不同沉淀剂在水溶液中发生的水解反应不同, 因此产生了不同的阴离子。这样与阳离子结合就会产生不同的前驱物。其水解反应分别如下^[34]:

尿素: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CNO}^-$

$\text{CNO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$

碳酸氢铵: $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3$

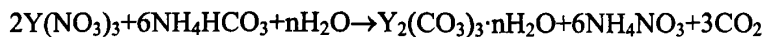
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$

氨水: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Y 的碳酸盐有两种形式, 正盐 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或者碱式盐 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$, 如果选用 NH_4HCO_3 做沉淀剂, 则溶液中 CO_3^{2-} 离子浓度较高, 生成的应该为正盐, 反应方程式如下:



根据化学水解的原理, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中的 Al^{3+} 在碱性环境下发生水解生成 $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ 。碳酸氢铵与 Al^{3+} 在不同的反应条件下则有可能生成两种反应产物: 勃姆石($\text{Y}-\text{AlOOH}$)^[35]或碳酸铝铵($\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$, AACH)。

得到何种反应产物关键的是溶液中 NH_4^+ , HCO_3^- , $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ 离子的浓度, 足够大的 HCO_3^- 浓度能使 AACH 首先沉淀下来。因此滴加方式和速度对产物的组成非常关键。如果向 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中滴加碳酸氢铵时, 溶液的 pH 逐渐提高, 当达到一定值(pH=6), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 发生水解生成勃姆石凝胶。

而将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液滴入碳酸氢铵溶液中时, 虽然 Al^{3+} 周围的 pH 值也会提

高, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 也有发生水解生成勃姆石凝胶的可能, 但此时的产物还与滴定的速度有关, 只要 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的滴加速度较慢, Al^{3+} 周围便会存在大量的碳酸氢铵, 此时 Al^{3+} 首先与 NH_4HCO_3 作用生成碳酸铝铵($\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$), 而不是发生水解生成勃姆石($\gamma\text{-AlOOH}$)。

而对于尿素, 其水解产生大量的 OH^- , 则生成物可能是碱式盐, 其 YAG 形成机理与固相反应相同, 但钇铝两种成分局部很不均匀, 导致其处理温度要比碳酸氢铵法高。同样, 由于氨水水解产生大量的 OH^- , 而导致 $\gamma\text{-AlOOH}$ 凝胶的生成, 并同时吸附大量杂质, 导致颗粒团聚较严重, 会导致陶瓷烧结后微晶结构不均匀而影响其性能。

基于以上分析, 本论文采用碳酸氢铵作为沉淀剂, 同时滴加氨水来控制反应溶液的 pH, 采取反滴的方式(将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶液滴入 NH_4HCO_3 溶液中)滴加, 并且滴加的速度很慢(2ml/min), 所以可以认为前驱体的化学组成为 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ 的混合物。红外图谱很好的证明了以上理论分析的结果。

图2-2为前驱体与YAG粉体的红外图谱。据图分析可知, 前驱体的图谱中: 在 3444 、 1525cm^{-1} 附近的谱带分别由吸附水的O—H的伸缩振动和弯曲振动引起; 在 1417cm^{-1} 附近出现的吸收谱带是由于 CO_3^{2-} 的存在引起的; 对多数无机硝酸盐而言, 由 NO_3^- 引起的红外光谱谱带在 $1400\sim 1370\text{cm}^{-1}$ 及 $840\sim 820\text{cm}^{-1}$ 范围^[36], 由此分析, 846cm^{-1} 附近的谱带可能由 NO_3^- 引起。前驱体经 900°C 煅烧后得到的YAG粉体的红外图谱谱带主要集中在低频谱区, 在 814 、 791 、 692 、 515 、 471cm^{-1} 等附近出现的谱带为金属原子与氧原子间特征M—O振动谱峰, 这标志着金属氧化物的形成^[37]。

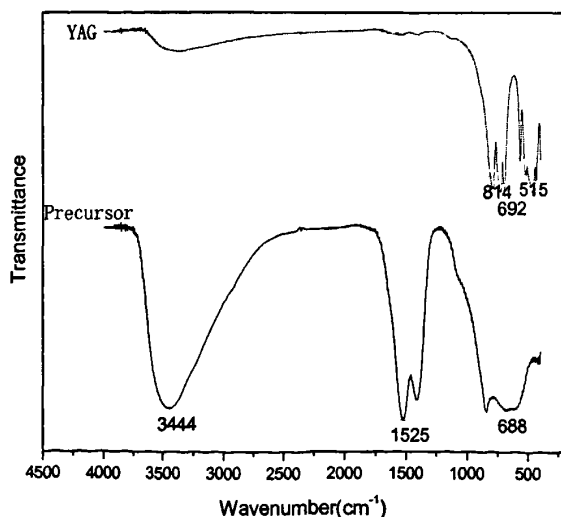


图 2-2 前驱体及 YAG 粉体的红外图谱

2.2.2 共沉淀 pH 的选择

离子的共沉淀过程是非常复杂的,溶液中不同种类的阳离子不能同时沉淀,各种离子沉淀的先后与溶液的 pH 值密切相关。为了获得沉淀的均匀性,通常是将含有多种阳离子的盐溶液,慢慢加到过量的沉淀剂中并进行搅拌,使所有沉淀离子的浓度大大超过沉淀的平衡浓度,尽量使各组分按比例同时沉析出来,从而得到较均匀的沉淀物。

有关研究^[38]表明, Y^{3+} 的沉降点在 pH=8 附近, $Y(OH)_3$ 和 $Al(OH)_3$ 的 K_{sp} 分别为 8.0×10^{-23} , 和 3.0×10^{-33} , 当 pH=8 时, 溶液中 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的饱和浓度分别为 8.0×10^{-5} 和 3.0×10^{-15} , 由于较低的溶液浓度和剧烈的搅拌分散作用, 当混合溶液滴入沉淀剂溶液中时, 无法达到 $Y(OH)_3$ 成核所需过饱和度, 难以单独沉淀下来。 $Al(OH)_3$ 沉淀的成核则不成问题, 同时由于是稀溶液反应, $Al(OH)_3$ 沉淀成核后无法生长, 这就为无法成核的 $Y(OH)_3$ 提供了一个异相生长的机会, 而产生独特的包裹型沉淀。另外随着盐溶液的滴加, 虽然溶液体系中有包裹型沉淀为核, 但在滴加溶液的局部区域, 仍然以 $Al(OH)_3$ 沉淀成核占绝对优势, 所以沉淀物基本上以均匀的包裹型为主。这样的沉淀方式有利于焙烧过程中形成纯相的 YAG 粉体。

当沉淀过程中溶液的 pH 超过这个范围时, Y^{3+} 的过饱和浓度会降低, $Y(OH)_3$ 会单独成核从而产生沉淀, 导致在随后的干燥及煅烧过程中, 产生严重团聚。同时, 如果 Y^{3+} 、 Al^{3+} 非均相沉淀, 将无法获得包裹结构, 这样在局部的区域 Y^{3+}/Al^{3+} 之比例将不符合 YAG 的化学计量比, 因此在煅烧后将得不到纯相的 YAG 粉体。

本课题采用同步滴加氨水的方式来控制反应溶液的 pH 在 8 附近。

2.2.3 共沉淀温度的选择

在共沉淀的过程中, Al^{3+} 首先沉淀析出, Y^{3+} 则以 Al^{3+} 的析出物为核在其外层析出, 当沉淀物中 Y 和 Al 离子均匀分布时, 局部区域的 Y^{3+} 和 Al^{3+} 离子的配比符合 3:5, 在随后的煅烧过程中将直接形成 YAG, 如果沉淀物中的 Y^{3+} 和 Al^{3+} 离子分布不均匀时, 局部区域的 Y^{3+} 和 Al^{3+} 离子的配比偏离 3:5, 在煅烧过程中将出现一些过渡相和杂相, 随着温度升高, 固相的扩散加强, 过渡相将逐渐转变成 YAG 相, 因此烧结过程中的物相变化暗示着前驱体中 Y 和 Al 两组分均匀性的不同。

研究发现, 共沉淀温度对产物的物相有较大影响, 较低的共沉淀温度更有利于纯相 YAG 粉体的生成。这是由于当共沉淀温度升高时, 溶液中的 Y^{3+} 和 Al^{3+} 离子的运动加剧, 但其加剧程度不同, 这就造成了部分沉淀的 Y^{3+} 和 Al^{3+} 离子的配比不符合 3:5, 经过随后的煅烧过程会出现过渡相和杂相。

由图2-3可知,在其他试验条件相同的情况下,当共沉淀温度为50℃时,800℃煅烧得到的产物结晶性较差,出现了很多杂相,只有少量的YAG晶体生成;经1000℃煅烧后,产物的结晶性明显提高,但仍为由YAG、 Al_2O_3 、 $\text{YO}_{1.401}$ 、 $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ 等组成的混合物。

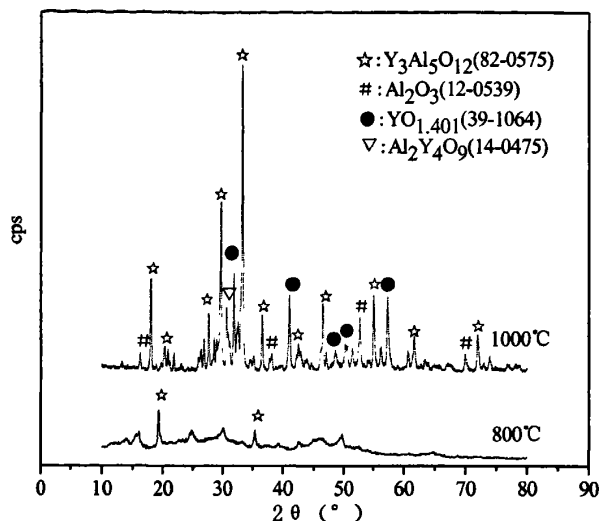


图 2-3 共沉淀温度为 50℃时粉体的 XRD 图谱

考虑到温度的变化对离子运动的影响,同时考虑到共沉淀过程是沉淀和溶解相互竞争的过程:溶解是吸热过程,沉淀是放热过程。所以在共沉淀的过程中,控制较低的反应温度更有利于目标共沉淀产物的生成。从图2-4可见,当共沉淀温度控制在20℃时,800℃煅烧后得到的粉体主要为过渡态YAP;但当煅烧温度上升到900℃后,即生成了纯相的YAG晶体。

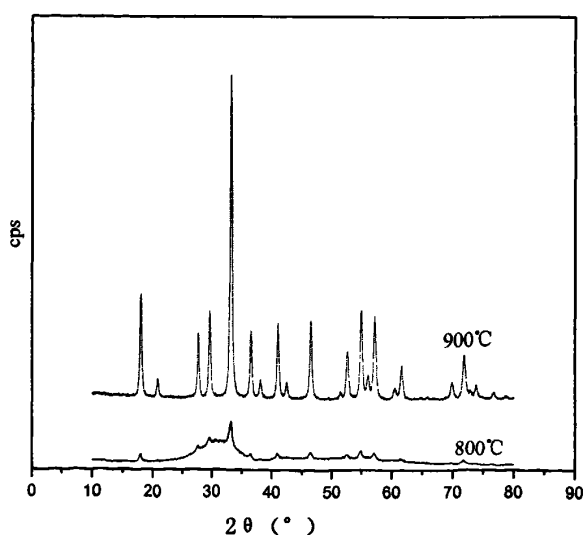


图 2-4 共沉淀温度为 20℃时粉体的 XRD 图谱

2.2.4 前驱体洗涤方式的选择

按颗粒间的作用力,粉体的团聚一般分为两种:硬团聚和软团聚。粉体的软团聚主要是由于颗粒间的范德华力和库仑力所引起的,这种团聚可以通过一些化学的作用或者施加机械作用的方法来消除。粉体的硬团聚体内除了颗粒之间的范德华力和库仑力之外,还有化学键作用,因此硬团聚结构不易被破坏。团聚现象是纳米粉体制备过程中需要着重解决的问题。

目前通常采用真空干燥和有机物洗涤法克服粉体干燥过程中的团聚。有机物洗涤法是比较常用的一种方法,通常是采用无水乙醇等有机试剂多次洗涤沉淀体系,烘干后得到分散性较好的粉体。由于乙醇等有机溶剂表面张力比水小,因而用有机物取代胶体体系中的液体可以降低附加压力,减少硬团聚的发生。有机官能团取代胶粒表面部分的非架桥羟基,还可起到一定的空间位阻作用,从而消除硬团聚。

本论文在对共沉淀产物进行抽滤的过程中,采用多次水洗加醇洗。用去离子水洗涤,能洗去沉淀物中可溶性杂质离子,但同时会使得沉淀物中含有的结构水增加,表面羟基的增加会致使前驱体干燥过程中的团聚现象发生的可能性增大;水洗后的多次醇洗能够减少硬团聚的发生。采用这样的方法洗涤后杂质离子得以去除,同时无水乙醇取代了沉淀物中的大部分水又减少了前驱体干燥过程中团聚的发生,此外,乙醇与水组成二元体系,其共沸点也会低于水的沸点,在干燥时,也有利于剩余水份的脱除,也有利于减少前驱体干燥中团聚的发生。

从图 2-5 可见,经过水洗加多次醇洗后的前驱物其羟基峰强度比单纯水洗的前驱物要弱,说明用乙醇洗涤沉淀对减少表面羟基的含量起到了一定的作用。

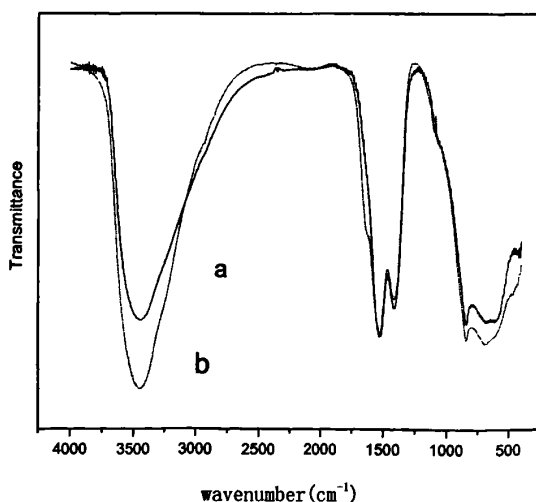


图 2-5 前驱体红外光谱图 (a: 水洗+多次醇洗; b: 水洗)

2.2.5 前驱体的热稳定性分析

为了研究前驱体粉末的分解与合成性能,并为煅烧温度的设定提供参考,对制得的前驱体进行差热和热重分析,如图 2-6 所示。

从 TG 曲线可以看出,在 600℃ 以前,失重大约为 25%,这可能是由于前驱体本身所吸收水分和结晶水的挥发以及部分-OH 的脱除造成,对应 DTA 曲线上在 200~600℃ 有一个宽的吸热峰。随着温度升高至 1000℃,前驱体失重总数达到 45%,并对应于 850℃ 附近有一明显的放热峰。可能是因为碳酸盐前驱体开始分解释放 CO_2 , YAG 晶相开始形成所导致。考虑到差热分析的滞后效应,在 800℃ 左右就应当有 YAG 相的出现,不同温度煅烧样品的 XRD 分析结果也证明了这一点,这也说明了由碳酸氢铵做沉淀剂制备的前驱体粉末具有较高的反应活性,在 800℃ 低温下(相对于固相反应 1600℃)开始有 YAG 相形成。

前驱体的热稳定性分析为煅烧阶段设定 800℃ 为起始考察温度选择提供了依据。

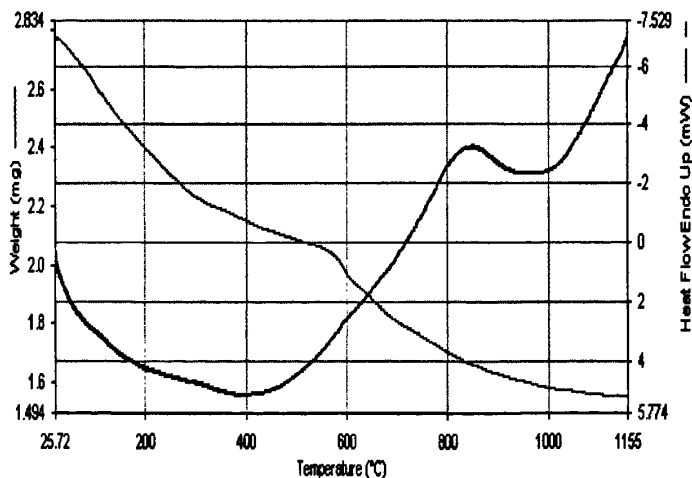


图 2-6 前驱体的 TG/DTA 曲线

2.2.6 煅烧温度及时间的选择

研究发现,煅烧温度及时间对粉体的物相有较大影响。因为在共沉淀的过程中 Y^{3+} 和 Al^{3+} 以盐的形式共同沉淀下来,保持了原子级别的混合,在煅烧前期,前驱体主要分解为 Y_2O_3 和 Al_2O_3 ,随着温度的升高, Y^{3+} 和 Al^{3+} 由于浓度梯度的存在而发生互相扩散,生成了 YAM,而生成的 YAM 将 Y_2O_3 与 Al_2O_3 隔开, YAM 与 Al_2O_3 进一步反应生成了 YAP, YAP 中的 Y^{3+} 与 Al_2O_3 中的 Al^{3+} 进一步反应生成了 YAG,生成的 YAM、YAP 和 YAG 将 Y_2O_3 与 Al_2O_3 隔开,也即在 YAG 生成过程中存在理论上的五相四界面,若要使 Y_2O_3 与 Al_2O_3 进一步通过扩散来继续反应,则

需要 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的扩散必须通过反应层，在扩散过程中各区域保持电中性，没有电子迁移，因此YAG的形成速度主要受 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的扩散速度控制，这就需要较高的反应温度和较长的反应时间来提供足够的能量。

反应过程由以下三个步骤组成^[39]：

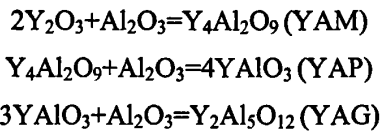


图2-7为YAG的形成过程中的五相四界面示意图。

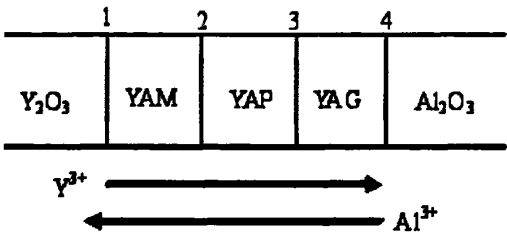


图 2-7 YAG 形成示意图

图2-8为经不同温度煅烧2h后所得粉体的XRD图谱。由图可见，前驱体800℃煅烧后得到的粉体主要为YAP($YAlO_3$ ，PDF卡号：38-0222)；经900℃煅烧后，则转变为纯相的YAG（PDF卡号：82-0507）；而经1000℃煅烧后，产物同样是纯相的YAG，但相比900℃煅烧后粉体的图谱可以发现，晶体的衍射峰变得尖锐，峰面积变小，这说明随着煅烧温度升高，粉体颗粒长大，晶形更加完整，这一点从SEM和BET数据中得到了很好的证实。由此确定煅烧温度为900℃。

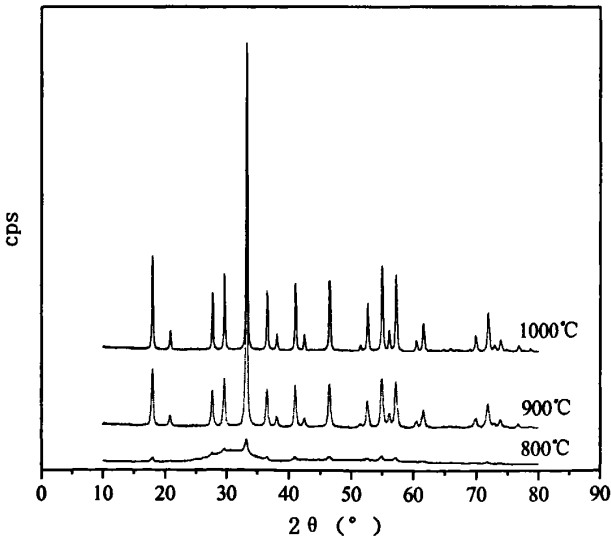


图 2-8 不同温度下煅烧 2h 后粉体的 XRD 图谱

图2-9为经900℃不同时间煅烧后所得粉体的XRD图谱。由图可见，前驱体经900℃煅烧1h后，只有极少量的YAG生成，主要为 Y_2O_3 和 Al_2O_3 ；而在相同温度

下将煅烧时间延长至2h，则得到纯相的YAG粉体。

图 2-10 为在 900℃煅烧温度下，采用不同的煅烧方式煅烧后粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出，将前驱体放入马弗炉中，从室温上升到 900℃并在此温度下煅烧 1h 和将前驱体从 100℃烘箱直接转入 900℃马弗炉煅烧 2h 后的粉体均只有少量的 YAG 相生成，主要为 Y_2O_3 和 Al_2O_3 相；通过对比图谱发现两个样品的 XRD 图谱很相似，这也说明煅烧样品不一定要经过缓慢的升温过程，这对于工业化生产中煅烧方式的选择具有一定的参考意义。

以上结果说明制备纯相的 YAG 粉体需要足够的煅烧时间。

由以上分析可知，制备纯相的YAG粉体的合适煅烧方式为从室温上升到900℃并在此温度下煅烧2h。

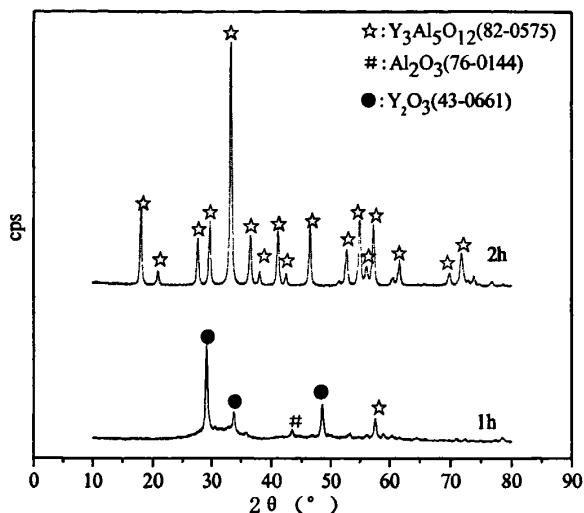


图 2-9 900℃不同时间煅烧后粉体的 XRD 图谱

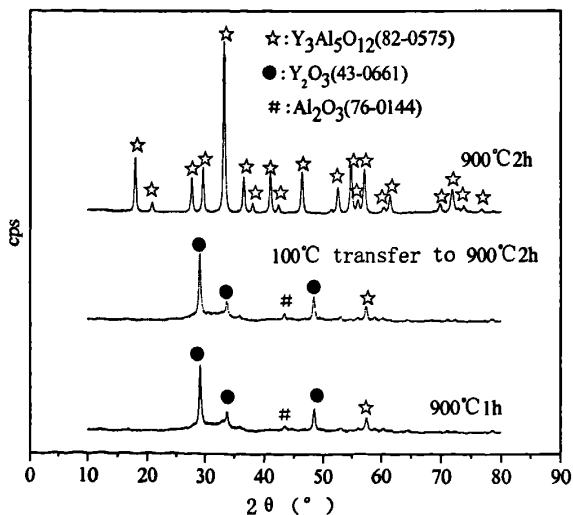


图 2-10 900℃不同方式煅烧后粉体的 XRD 图谱

2.2.7 分散剂的考察

共沉淀过程中原料在溶液中呈分子级分散, 由于布朗运动、范德华引力和原子间键合作用, 使得溶液中的粒子容易出现硬团聚^[40], 该过程如图 2-11 所示。

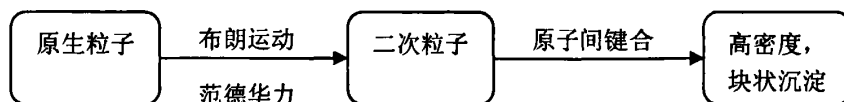


图 2-11 纳米粒子产生硬团聚过程

在颗粒成核和生长的过程中, 为得到单分散的纳米颗粒, 需要加快成核的速率, 使整个液相体系同步均匀成核, 同时限制纳米粒子长大的速度。表面活性剂可以降低粒子的表面张力, 常被用于合成过程中制备分散粒子。表面活性剂通常可分为非离子型、离子型两种, 以表面活性剂吸附或者键合在颗粒表面, 有效降低颗粒的表面能, 减少颗粒碰撞复合的几率, 降低表面羟基的作用力, 消除颗粒间的氢键作用, 阻止氧桥键的形成而防止硬团聚。

水溶性高分子聚合物作为高效分散剂, 相对于小分子的表面活性剂, 有更高的改性效率。在制备纳米粉体的过程中引入高分子, 不仅可以吸附在粒子上, 而且高分子的体积效应限制粒子的运动, 粒子的布朗运动位移越小, 沉降速度也就越慢, 相互碰撞长大的几率就越低。同时高分子的有机聚合链能缠绕在粒子外围, 形成一层壳, 在粒子相互接近时发生两类情况: (1) 吸附层被压缩而不互相渗透; (2) 吸附层互相渗透、互相重叠。这两种情况都导致体系能量升高, 自由能增大。第一种情况是由于高分子失去结构熵而产生熵斥力位能; 第二种则是由于重叠区域浓度升高而导致产生渗透斥力位能和混合斥力位能, 因而有效吸附高分子的原生粒子再团聚是十分困难的。

聚乙二醇(PEG)是一种非离子表面活性剂, 其分子式为 $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, 其中的桥氧原子-O-亲水, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 亲油。文献报道^[41], 在通常情况下, 聚乙二醇分子呈锯齿型的长链, 当溶于水时, 长链成为曲折型, 如图 2-12 所示。PEG 作为一种非离子表面活性剂, 其在不同的材料制备中所起的作用不同。如应皆荣^[42]和 Moriya^[43]等人分别采用溶胶-凝胶法, 结合聚乙二醇的增溶作用, 制得均匀性很高的陶瓷材料和 SiO_2 -PEG 聚合杂化材料; 李蔚^[44]、许珂敬^[45]等人利用聚乙二醇的空间位阻效应作为分散剂, 制得了超细的球形 ZrO_2 粉体。

本论文选择非离子表面活性剂 PEG-6000 作为分散剂, 在滴加反应溶液前将其添加到沉淀剂中, 添加量约为混合溶液质量的 1%。

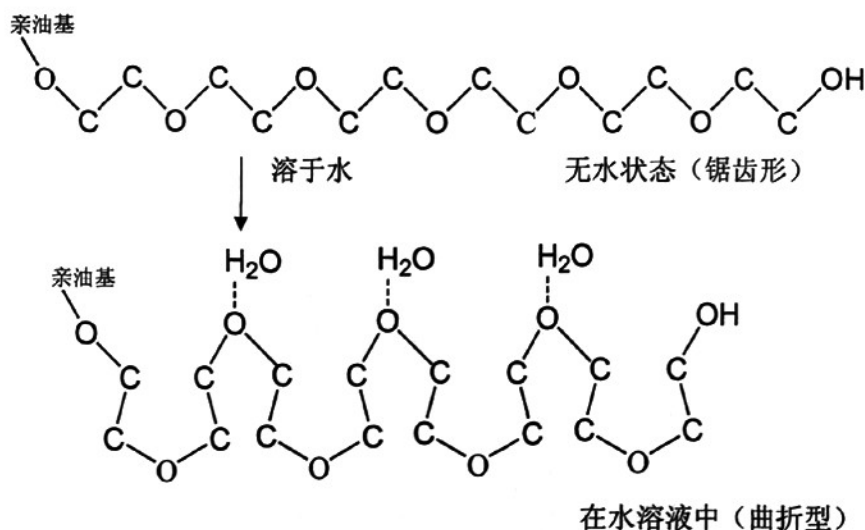


图 2-12 聚乙二醇表面活性剂的链型变化

图2-13为所制得的YAG粉体的扫描电镜图。从图中可以看出煅烧得到的粉体都是纳米级的，且颗粒形貌较均匀；由图2-13-a可见，由于没有添加分散剂，粉体团聚现象比较严重，图2-13-b则表明分散剂聚乙二醇的添加达到了较好的分散效果。

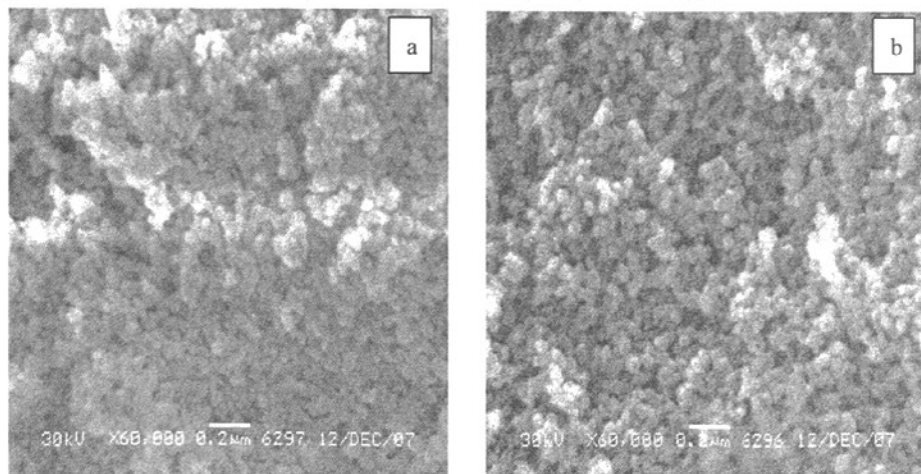


图 2-13 YAG 粉体的 SEM 图谱

(a: 没添加聚乙二醇, b: 添加聚乙二醇)

2.2.8 不同煅烧条件制备的粉体的比表面积及形貌分析

粉体的比表面积是颗粒形状、大小、表面粗糙度以及孔隙度的综合指标。无定形的粉体颗粒是杂乱无章排列的，其暴露在外的一面较多，孔隙度也大，因而比表面积会较大；而晶型完整的颗粒是按一定的晶体结构有规律的排列，相对来说其形状规则、暴露在外的一面少、孔隙度小，因此比表面积会较小^[46]。

前驱体经不同条件煅烧后所得 YAG 粉体的比表面积 S_w 和根据 S_w 与颗粒当量直径 d 的关系^[47]

$$S_w = \frac{6}{\rho \cdot d}$$

计算所得的数据列于表 2-3。

表 2-3 YAG 纳米粉体的比表面积和当量直径分析结果

煅烧温度/℃	煅烧时间/h	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	当量直径/nm
800	2	45.81	28.79
900	2	43.22	30.51
900	4	39.24	33.61
1000	2	31.66	41.65
1000	4	28.53	46.22

从表2-3的结果可见：①当煅烧时间为2h，煅烧温度由800℃上升到900℃时，粉体的比表面积下降很少，这是由于在这个温度阶段，粉体主要进行由钙钛矿结构的YAP到立方晶系YAG的转化，晶粒个体增长较少；而煅烧温度由900℃上升到1000℃时，粉体的比表面积下降多，说明在这个过程中，晶型转化已经完成，粉体颗粒有较大增长；②在900℃或1000℃条件下，煅烧时间由2h延长为4h时，粉体的比表面积均有所下降，但相对与温度升高所带来的变化来说要小。这说明晶型转化完全后煅烧温度的升高比煅烧时间的延长对粉体比表面积的影响更大。

经不同温度煅烧后所得的YAG粉体的扫描电镜图如图2-14所示。900℃煅烧后的粉体颗粒类似球形，1000℃煅烧后粉体颗粒较900℃煅烧后的粉体颗粒有较大增长，呈长条形，这也进一步说明了当晶型转化完成后，随着煅烧温度的升高，晶体颗粒会进一步长大。

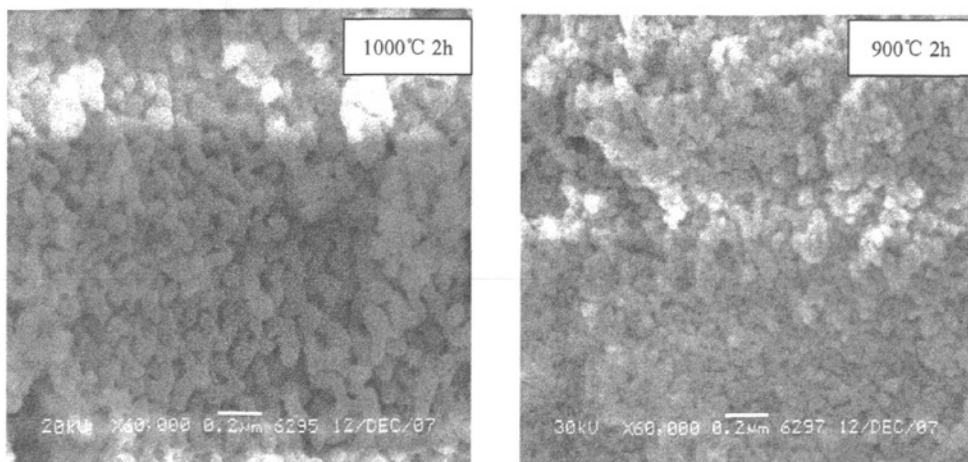


图 2-14 不同煅烧温度制备的 YAG 粉体的 SEM 图谱

2.3 小结

1. 采用碳酸氢铵为沉淀剂，反应溶液的 pH 控制在 8 左右，以聚乙二醇为分散剂，20℃共沉淀，900℃煅烧 2h 为合适的 YAG 纳米粉体制备条件；
2. YAG 的形成，经历了由钙钛矿结构的 YAP 到立方晶系 YAG 的转化过程；
3. 制备的 YAG 粉体粒度分布均匀，分散性良好，属于纯相的立方晶系，粉体颗粒尺寸为 30nm 左右，比表面积为 $40\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。

第三章 Nd:YAG 与 Ce:YAG 粉体的制备及其荧光光谱分析

本论文在确定了合适的制备条件并成功制备出纯相的 YAG 纳米粉体的基础上制备出 Nd:YAG 及 Ce:YAG 纳米粉体, 并对其性质进行了表征与分析。

3.1 粉体的制备

以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (A.R)、 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 (4N) 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R) 为原料, NH_4HCO_3 (AR) 为沉淀剂, 聚乙二醇 (CR) 为分散剂。将 Nd_2O_3 与 Y_2O_3 溶解于 HNO_3 中, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于去离子水中, 均配制成 0.1mol/L 的溶液。根据 YAG 理论组成及掺杂原子浓度, 将上述溶液按 $x\text{Ce}^{3+}/\text{Nd}^{3+} : (3-x)\text{Y}^{3+} : 5\text{Al}^{3+}$ 比例混合, 取 $x=0.03$ 或 0.06 , 以获得不同掺杂浓度的 Nd:YAG 及 Ce:YAG, 然后将混合溶液匀速滴加到添加了聚乙二醇 (约占混合溶液质量的 1%) 的 NH_4HCO_3 (2mol/L) 溶液中, 匀速搅拌反应溶液, 同步滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 控制反应溶液的 pH 值在 8.0 左右, 滴加完毕, 继续搅拌 2h, 静置陈化 12h, 抽滤, 将沉淀依次用水和乙醇洗涤, 至不再有 SO_4^{2-} 检出, 将沉淀于 120°C 烘箱中干燥 3h, 得到前驱体, 研磨过筛, 将得到的前驱体于 900°C 煅烧 2h, 碾磨即获得所需粉体。

3.2 粉体的粒度分析

激光衍射粒度仪的基本原理是: 颗粒在激光束的照射下, 其散射光的角度与颗粒的直径成反比关系, 即小粒子对激光的散射角大, 大粒子对激光的散射角小。通过接收和测量散射光的能量分布即可得出颗粒的粒度分布特征。

制备的 Ce:YAG 荧光粉的粒度分布结果如图 3-1 所示。可以看出, 所制备的荧光粉的粒度分布较窄, 主要分布在 $0.7 \sim 10\mu\text{m}$ 范围内, 而扫描电镜观察表明, 制备的荧光粉的粒径一般在 30nm 左右, 如图 3-2 所示。两者之间有所差异的原因在于荧光粉的颗粒越小, 其在水分散介质中越易于团聚。粒度测量的结果更多的反映了制备的荧光粉的分散特性, 图中粒度百分含量的类似正态分布及 SEM 图表明所制备粉体的粒度分布较均匀。

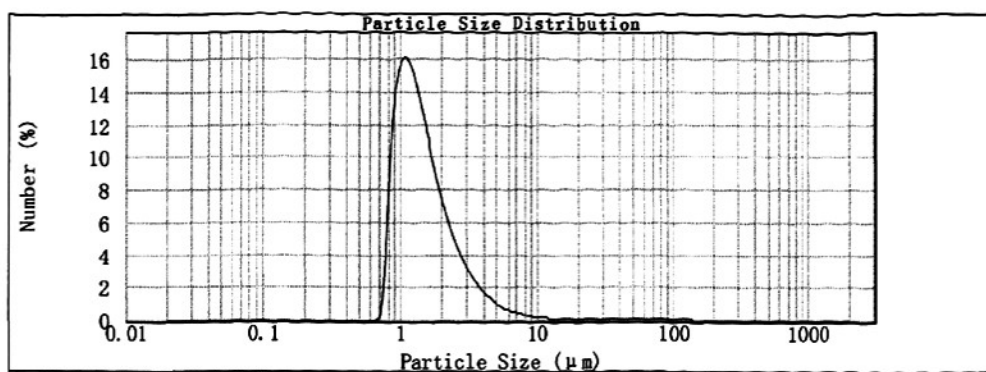


图 3-1 Ce:YAG 荧光粉体的粒度分布

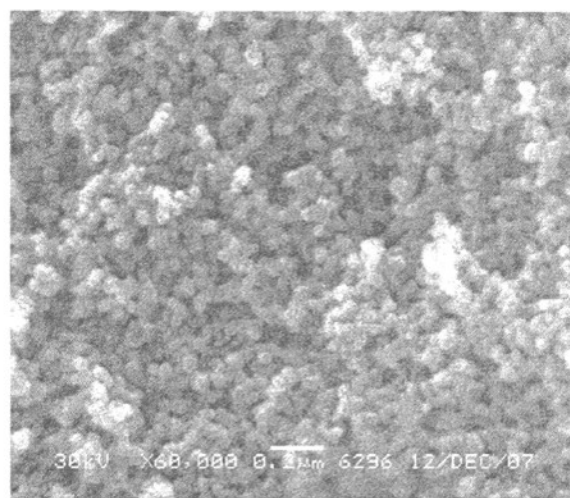


图 3-2 Ce:YAG 荧光粉体的 SEM 图

3.3 粉体的结构分析

对煅烧后粉体进行的 X 射线衍射分析可以用来测定物质的晶体结构，晶胞参数及显微畸变等。如图 3-3 所示，由于 Ce^{3+} 掺杂量较少，所以 Ce:YAG 粉体的 XRD 图谱与 YAG 的 XRD 图谱基本相似。

从考察粉体的晶面间距 d_{hkl} 、晶面指数(hkl)及晶胞参数 a 来考察粉体的晶体结构，同时也可以考察出掺杂粉体与纯 YAG 粉体的平均晶胞参数的差别。

根据布拉格定律 $2d\sin\theta=n\lambda$ ，以及立方晶系中晶面间距 d_{hkl} 和它的晶面指数(hkl)及晶胞参数 a 之间如下的关系

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3-1)$$

可以得到下式：

$$\sin^2\theta = \frac{(n\lambda)^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3-2)$$

对于相同物质的衍射图像, $(n\lambda)^2/4a^2=K$ 为一常数, 因此有 $\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2:\dots:\sin^2\theta_n=(h_1^2+k_1^2+l_1^2):(h_2^2+k_2^2+l_2^2):\dots:(h_n^2+k_n^2+l_n^2)=m_1:m_2:\dots:m_3$ 。因此根据样品的 XRD 数据中的 θ 值可计算出相应的 m 值, 从而得到样品的晶面指数。

根据样品 XRD 谱图每根衍射线的 $\sin\theta$ 值, 就可求出这些线条指数平方和的比值, 找出其比值的最简单整数比, 即 $m_1:m_2:\dots:m_n$ 。根据算出的 m 值的特点, 可知所制得的 YAG 晶体为体心立方晶体。将 m 值化为三个整数的平方和, 即可得到相应的晶面指数, 这就是衍射花样的晶面指数标定。表 3-1 为 900℃ 下所得 Ce:YAG 粉体的部分 XRD 实验数据。

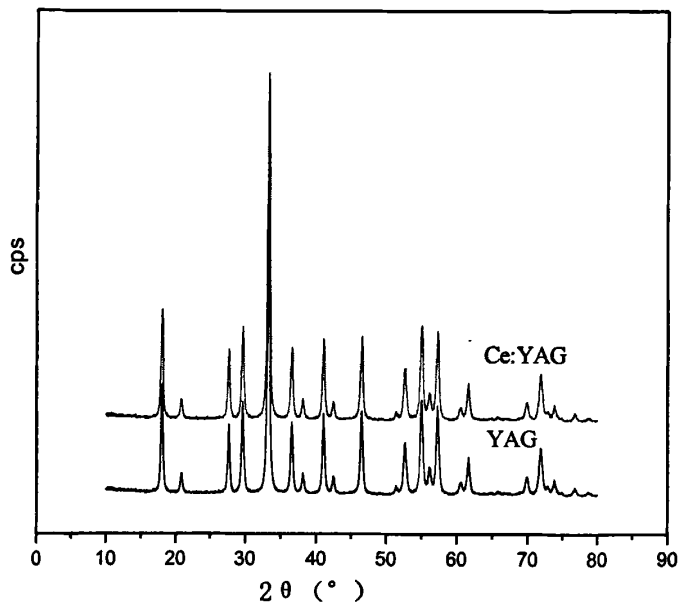


图3-3 Ce:YAG与YAG粉体的XRD图

表 3-1 Ce:YAG 粉体的晶面指数

序号	2θ(°)	晶面指数 (hkl)	m 值	晶面间距 d (Å)
1	20.858	220	8	4.2553
2	27.702	321	14	3.2176
3	29.700	400	16	3.0055
4	33.280	420	20	2.6900
5	36.561	422	24	2.4557
6	38.100	431	26	2.3600
7	41.601	521	30	2.1964
8	42.481	440	32	2.1262
9	46.520	532	38	1.9506
10	52.718	444	48	1.7394
11	55.040	640	52	1.6671
12	57.302	642	56	1.6065
13	74.866	754	90	1.2672
14	76.856	932	94	1.2393
15	78.677	853	98	1.2151

因为是纯立方晶系，晶胞参数就只有一个。由晶体学中立方晶系点阵中 (hkl) 晶面族的晶面间距 d 与晶胞参数 a 的关系式：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{3-3}$$

就可以根据表 3-1 中给出的晶面指数求出样品的晶胞参数值。在高角度计算的晶胞参数，其值比较准确，能减少试验的误差。表 3-2 给出了在高角度下计算出的晶胞参数值。

表 3-2 Ce:YAG 粉体在 900℃ 下的晶胞参数

序号	2θ(°)	晶面间距 d (Å)	晶胞参数 a(nm)
1	74.866	1.2672	1.2022
2	76.856	1.2393	1.2015
3	78.677	1.2151	1.2029

由以上计算结果可以看出，计算出的平均晶胞参数 $a_0=1.2022\text{nm}$ ，略大于纯相 YAG 的晶胞参数 1.2008nm 。这是由于在 Ce:YAG 中，稀土离子取代了 Y^{3+} 的位置，而 Ce^{3+} 半径略大于 Y^{3+} 的半径，因此 Ce:YAG 的晶胞参数略大于纯相 YAG。这也从一方面证明了 Ce^{3+} 掺杂的成功。

3. 4 Nd:YAG 与 Ce:YAG 粉体的荧光性质

发射光谱是指在某一波长光的激发下，发射的荧光强度随发射光波长的变化曲线。用最强的发射峰波长监控和最强激发峰波长激发，测得的激发和发射光谱

为发光材料的特征光谱。

激发光谱是指在某一发射波长监控下,某一谱带或谱线的发光强度随激发光波长改变而变化的曲线。它反映了发光材料所吸收的激发光波长中,哪些波长的光对材料的发光更为有效。激发光谱常用平面坐标表示,横轴代表激发光的波长,纵轴代表发光的强弱(可以用相对强度来表示)^[48]。

3.4.1 Nd:YAG 粉体的荧光图谱分析

Nd³⁺电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6$, Nd³⁺的特点是:

(1)跃迁谱线呈尖锐的线状谱。这是由于处于内层的 4f 电子受到 5s²、5p⁶ 电子良好的屏蔽,因此受环境的影响较小,所以自由离子光谱是类原子的线状光谱,这一性质在低温下尤为明显;

(2)发光谱线数目较多,使能量分散,故降低了有用成分的荧光分支比;

(3)4f 电子比 5s², 5p⁶ 电子的能量都高,所以当离子吸收能量后,首先是 4f 电子受激发,发光的产生来自 4f 电子的跃迁。能级间的跃迁要遵循选择定则。晶体场的作用不但会使 Nd³⁺的能级分裂,而且使选择定则发生变化,从而改变谱线的强度。跃迁强度取决于基质晶体的对称性。

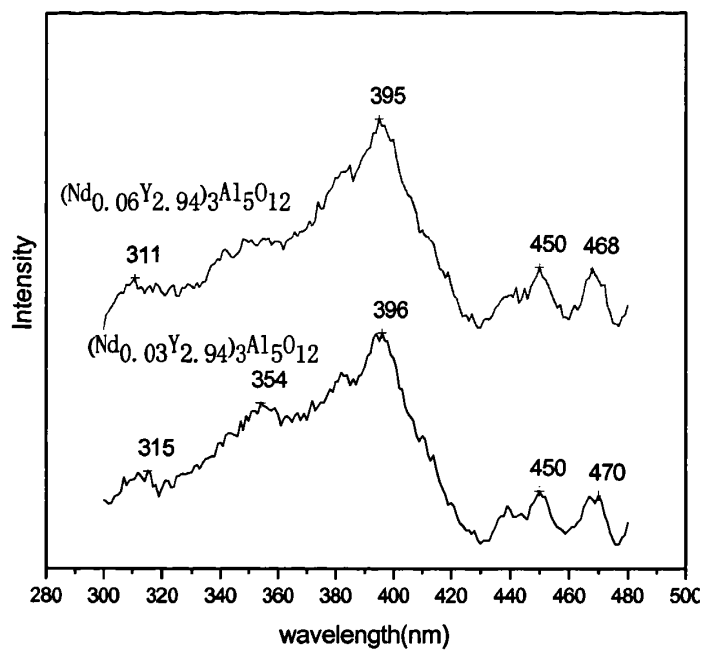
作为 Nd:YAG 粉体发光中心的激活离子 Nd³⁺的外层电子组态为 $4f^3 5s^2 5p^6$, 其中 4f 上的三个电子可以处于不同的运动状态,结果形成一系列的能级。

对于 Nd:YAG,其吸收和荧光光谱如图 3-4 所示。用波长较短 254nm 的光测得其在 395nm 处有较强发射峰(图 3-4-a)。故采用 395nm 测得其激发光谱图(图 3-4-b),可以看出,在 699nm 处有一弱峰,最大激发峰在 756nm 附近。根据 Nd³⁺的能级图(图 3-5),Nd³⁺的 4f 电子受到 5s 和 5p 电子的屏蔽,受周围晶体场影响较小,故其受到内晶场的影响和自旋轨道相互作用,4f 轨道产生能级分裂,具有丰富的斯塔克能级。其跃迁方式与 Ce³⁺不同,为 4f-4f 跃迁。由图 3-4 可以看出,395nm 处的发射峰对应于 $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 跃迁,近红外区的 699nm 和 756nm 分别对应于 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 和 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 的跃迁。

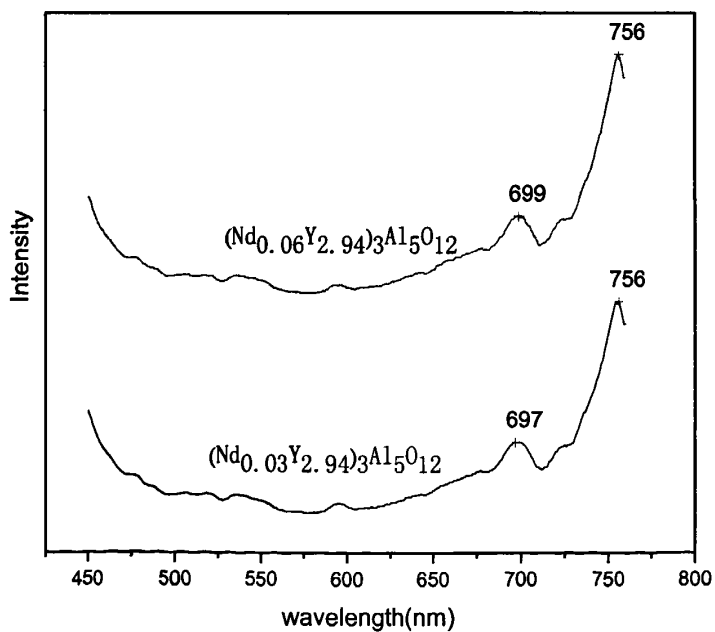
以 755nm 激发 Nd:YAG 的发射光谱如图 3-4-c 所示,峰值在 506nm 附近,对应 $^2K_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁。其发射光机理可以认为是 Nd³⁺受 755nm 光照后,基态粒子吸收入射光子,跃迁到 $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 能级,因为 $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 与 $^2P_{3/2}$ 的能量差约为 755nm,故处于 $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 上的粒子再吸收一个光子被激发到 $^2P_{3/2}$ 能级。处于 $^2P_{3/2}$ 能级的粒子可以通过快速的无辐射跃迁落到 $^2K_{15/2}$ 能级。然后再从 $^2K_{15/2}$ 能级自发辐射跃迁到 $^4I_{11/2}$ 能级。发射出 506nm 可见光。可以看出,此时 $^4I_{11/2}$ 作为最低能级,Nd:YAG 为四能级系统。这也与文献报道相符^[49]。

结果表明激活离子 Nd³⁺的存在使得 Nd:YAG 纳米粉体具有较好的荧光性能,

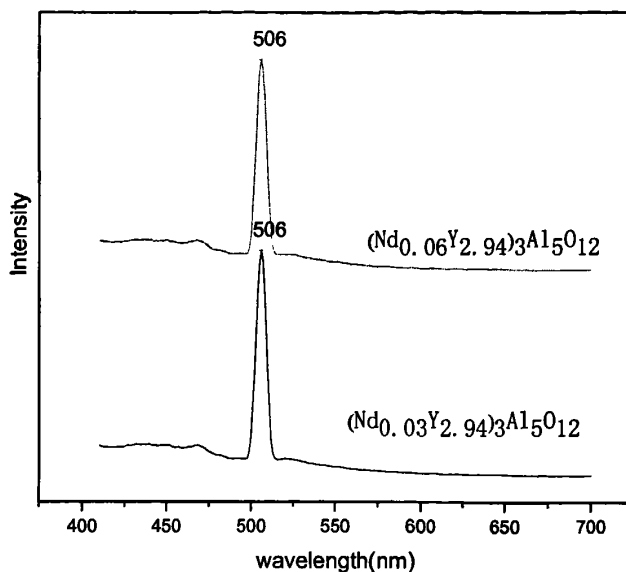
同时也从另外一方面证明了Nd³⁺掺杂的成功。



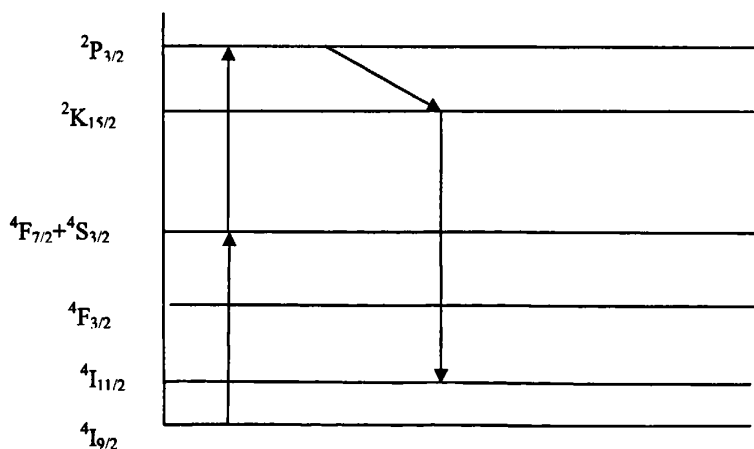
(a) 用 254nm 光激发的发射光谱



(b) 用 395nm 光测得激发光谱



(c) 用 755nm 激发波长测得发射光谱

图 3-4 不同 Nd^{3+} 掺杂浓度的 Nd:YAG 荧光光谱图 3-5 Nd^{3+} 能级跃迁示意图

3.4.2 Ce:YAG 粉体的荧光图谱分析

Ce:YAG 能够被蓝光激发, 发射黄光。 Ce^{3+} 的电子组为 $4f^1$, 电子可以激发到 5d 轨道。而 $4f^1$ 组态会分裂成 $^2F_{5/2}$ 与 $^2F_{7/2}$ 两个能级, 由于自旋轨道耦合两者能量存在差异, 而 d 轨道位于最外层, 受晶体场的影响而发生分裂, 因此, Ce^{3+} 的 5d-4f

之间的跃迁强烈依赖于 Ce^{3+} 所处的晶体场环境, Ce^{3+} 所处晶体场不同,将导致 Ce^{3+} 荧光光谱波长的红移或者蓝移^[50]。 Ce^{3+} :YAG的5d-4f电偶极跃迁能级图如图3-6所示。

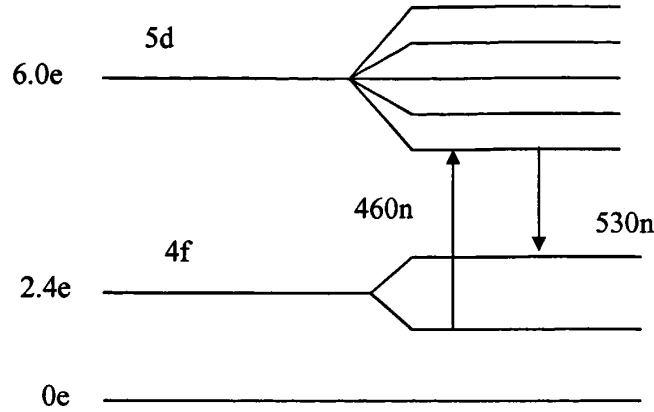


图 3-6 Ce^{3+} :YAG 5d-4f 电偶极跃迁能级图

图3-7为不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的Ce:YAG粉体的发射光谱。从图中可以发现,粉体在530nm附近有一个显著的谱带,这是由 Ce^{3+} 的5d $\rightarrow$ 4f特征跃迁造成的;随着 Ce^{3+} 掺杂浓度的提高,Ce:YAG的发射波谱强度增加,波长稍微红移(2nm),这可能是由于随着 Ce^{3+} 掺杂浓度的增加,晶体场强度增加, Ce^{3+} 的5d轨道分裂导致的能隙增大,4f-5d间的能量差减小所致^[51]。

图3-8为上述两种粉体的激发光谱。图谱显示,粉体在345nm有一个较弱的谱带,在460nm附近有一个显著的谱带,它们分别对应于 $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$, $^2F_{7/2} \rightarrow 5d$ 的跃迁;随着 Ce^{3+} 的掺杂浓度的提高,波谱强度也有所增加,晶体场强度的增加也致使激发光谱有微弱的红移。激发光谱说明制备的粉体能被460nm蓝光有效激发而发射黄光,由于高效蓝光LED芯片的发射峰值波长450~470nm,从而说明制备的粉体可与蓝光LED芯片匹配并产生白光^[52]。

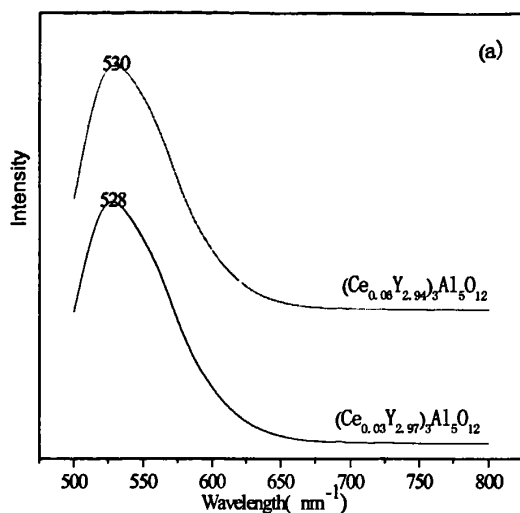


图 3-7 不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的 Ce:YAG 粉体的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=460\text{nm}$)

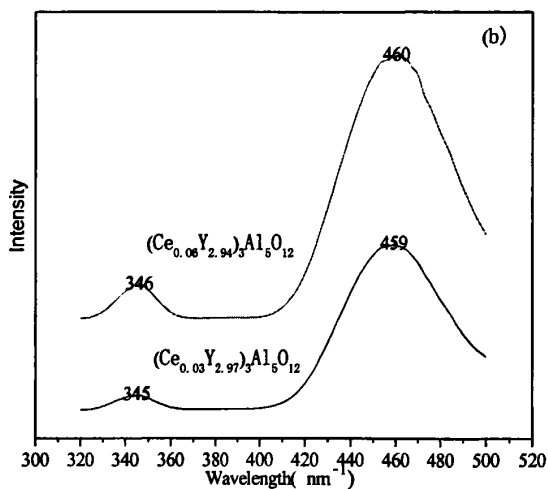


图 3-8 不同 Ce^{3+} 掺杂浓度的 Ce:YAG 粉体的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=530\text{nm}$)

3.5 小结

1. 参考制备YAG的合适条件成功制备出了Nd:YAG和Ce:YAG粉体;
2. 制备的粉体具有较好的分散性;
3. 激活离子 Nd^{3+} 的存在使得Nd:YAG纳米粉体具有较好的荧光性能; Ce^{3+} 的掺杂浓度的提高, 粉体的波谱强度有所增加, 晶体场强度的增加也致使激发与发射光谱均有微弱的红移, 其激发光谱说明制备的粉体可与蓝光LED芯片匹配并产生白光。

第四章 水（醇）热法制备 YAG 粉体探索

水（醇）热法作为一种制备超细粉体的湿化学方法，工艺相对简单。水（醇）热法制备超细优质粉体，起决定性的过程是粉体（微晶或纳米晶）晶粒的形成，这一过程经历“溶解”和“结晶”两个过程，水（醇）热法制备粉体常采用固体粉末或新配置的凝胶作为前驱体。所谓“溶解”是指在水（醇）热初期，前驱体微粒之间的团聚和联结遭到破坏，使微粒自身在水（醇）热介质中溶解，以离子或者离子团的形式进入溶液。当体系中这些离子或者离子团的浓度大于形成某种晶粒所需的过饱和度时，进而成核、结晶而形成晶粒^[53]。

4.1 水（醇）热法及其制备粉体的特点

水（醇）热法为各种前驱物的反应和结晶提供了一个在常压条件下无法得到的特殊物理、化学环境。其特点主要有^[54]：

(1) 由于反应是在相对高的温度和压力下进行，因此有可能实现在常规下不能进行的反应；

(2) 改变反应条件（温度、酸碱度、原料配比等）可能得到具有不同晶体结构、组成、形貌和颗粒尺寸的产物；

(3) 水（醇）反应体系存在溶液的快速对流和十分有效的溶剂扩散，因此水热晶体具有较快的生长速率；

(4) 工艺相对简单，经济实用，过程污染小。

概括起来，水热法制备的粉体有如下特点：①粉体结晶良好，颗粒小且分散性好，无需作高温烧结处理，从而避免在烧结过程中可能形成的粉体硬团聚；②粉体晶粒物相和形貌与水热反应条件有关；③晶粒限度可适度调节，当前驱物、反应温度、反应时间变化时，可改变晶粒尺寸；④纯度高，由于水（醇）法可抛弃前驱物中的杂质，因而大大提高了纯度，而且粉体后续处理无需焙烧可以直接用于加工成型，这就可以避免在煅烧过程中混入杂质；⑤颗粒均一，分布单一，容易得到合适的化学计量物和晶粒形态。

水（醇）法在制备纳米氧化物方面应用广泛，但是用水（醇）法制备纳米 YAG 粉体在国内外的报道不多，鉴于水（醇）法热法以上优点，在采用共沉淀法成功制备出 YAG、Nd:YAG 与 Ce:YAG 纳米粉体的基础上，本论文对水（醇）热法制备 YAG 粉体做一定的探索。

4.2 实验过程

4.2.1 实验试剂和仪器

实验所用主要的试剂和仪器分别见表 4-1 和表 4-2

表 4-1 实验所用主要试剂

试剂名称/分子式	分子量	纯度	产地
十八水硫酸铝 $/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	664.41	AR	国药集团化学试剂有限公司
氧化钇/ Y_2O_3	225.81	99.99%	国药集团化学试剂有限公司
碳酸氢铵/ NH_4HCO_3	79.06	AR	上海试四赫维化工有限公司
聚乙二醇/ $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$	6000-8500	AR	天津天泰精细化学品有限公司
无水乙醇/ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07	AR	天津市大茂化学试剂厂
硝酸/ HNO_3	63.01	AR	株洲石英化玻有限公司
盐酸/ HCl	36.46	AR	株洲石英化玻有限公司
氨水/ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35.05	AR	株洲石英化玻有限公司

表 4-2 实验主要仪器

仪器	型号	生产厂家
电子天平	TD6001B	余姚市金诺天平仪器有限公司
分析天平	AY220	SHIMADZU 公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9076A 型	上海精密试验设备有限公司
循环多用水真空泵	SHB-3	郑州杜甫仪器厂
电子恒速搅拌器	JHS-1/90	杭州仪表电机厂
精密 pH 计	PHS-37	上海精密仪器科技有限公司
电阻炉	SX-4-13	长城电炉厂
标准检验筛	55 目	辽宁省辽阳市金属制品厂
高压反应釜	100mL	威海景弘化工机械有限公司

4.2.2 粉体的制备

以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (A.R) 和 Y_2O_3 (4N) 为原料, NH_4HCO_3 (AR) 为沉淀剂, 聚乙二醇(CR)为分散剂。将 Y_2O_3 溶解于 HNO_3 中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中, 均配制成 0.1mol/L 的溶液。根据 YAG 理论组成, 将上述溶液按比例混合, 然后将混合溶液匀速滴加到添加了聚乙二醇(约占混合溶液质量的 1%)的 NH_4HCO_3 (2mol/L) 溶液中, 匀速搅拌反应溶液, 同步滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 控制反应溶

液的 pH 值在 8.0 左右，滴加完毕，继续搅拌 2h，静置陈化 12h，抽滤，将沉淀依次用水和乙醇洗涤，至不再有 SO_4^{2-} 检出，将沉淀于 120°C 烘箱中干燥 3h，得到前驱体，将得到的前驱体研磨后转移至 100ml 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中，加入一定量的去离子水或无水乙醇，密封，在鼓风干燥箱中于一定温度下反应一段时间，将得到的悬浊液过滤、洗涤、干燥，即得产品。

图 4-1 为水（醇）热法制备 YAG 粉体的实验流程图。

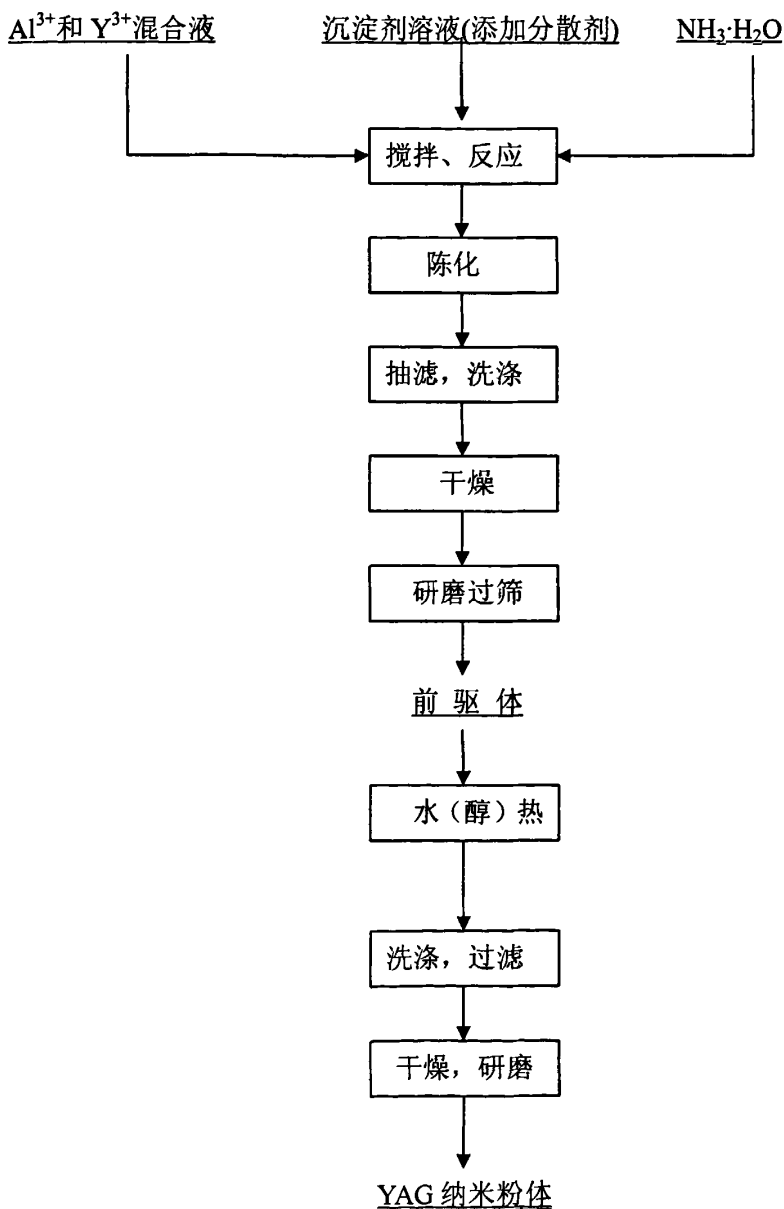


图 4-1 水（醇）热法制备 YAG 粉体实验流程图

4.3 实验条件的确定

水（醇）热反应条件：反应温度、反应时间、反应介质和填充度对产物的生长有很大影响。

4.3.1 反应温度及时间的选择

温度会影响化学反应过程中的物质活性，影响生成物质的种类，以及影响溶质的溶解度和晶体的生长速率。水的临界温度为 375℃，临界压力为 15MPa，无水乙醇的临界温度为 243℃，临界压力为 6.38MPa。因此一般实验的水热温度为 100~374℃，醇（无水乙醇）热温度为 100~242℃。而实验所用的高压反应釜的内衬为聚四氟乙烯，它一般适用于低温水热制备。另外电热恒温鼓风干燥箱的最高温度为 300℃，因此本实验设计的最高醇热反应温度为 230℃，水热反应温度为 290℃。

另外，在同样的温度下，在超过某个时间下，单纯的延长反应时间对产物的影响不是很大，水热反应的温度对晶体的生成的影响要比水热反应时间的影响大的多。在参考其他文献^[55-57]的基础上，本实验确定反应时间为 6h。

4.3.2 水（醇）热反应填充度的选择

水（醇）热反应中溶液的填充度对晶粒的生长也有一定的影响。在相同反应温度下，填充度越大，反应中溶液产生的压力越高，晶体生长速率越大；反之体系压力较低，晶体生长速率较低。因此反应中需要提高反应的填充度，加快反应的速率。但是水热釜有一定的耐压范围，溶剂填充度太高，易产生危险，因此本论文中选用 80%的填充度。

4.4 结果与讨论

4.4.1 红外图谱分析

图 4-2 是 290℃水热后得到的粉体的红外图谱。由图可知，位于 3450cm⁻¹ 的吸收带是由于吸附水的-OH 伸缩震动引起的，位于 1510cm⁻¹ 和 1420 cm⁻¹ 附近的吸收峰是 C-OH 的伸缩振动与 O-H 的平面变角振动所致。在 670、562、455cm⁻¹ 等新的谱峰，这是金属原子与氧原子间特征 M-O 振动谱峰，说明有金属氧化物生成，XRD 图谱进一步证明了这个结果。

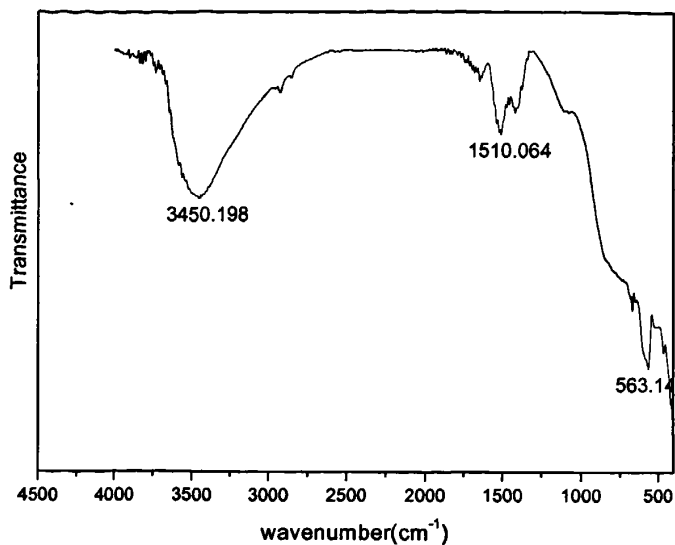


图 4-2 290℃水热后粉体的红外图谱

4.4.2 粉体的物相分析

图 4-3 和图 4-4 分别为水热 290℃和醇热 230℃后制得的粉体的 XRD 图谱。图谱显示，两种条件下制备的粉体主体均为羟基化合物，没有 YAG 生成，醇热后所得的粉体结晶性很差。

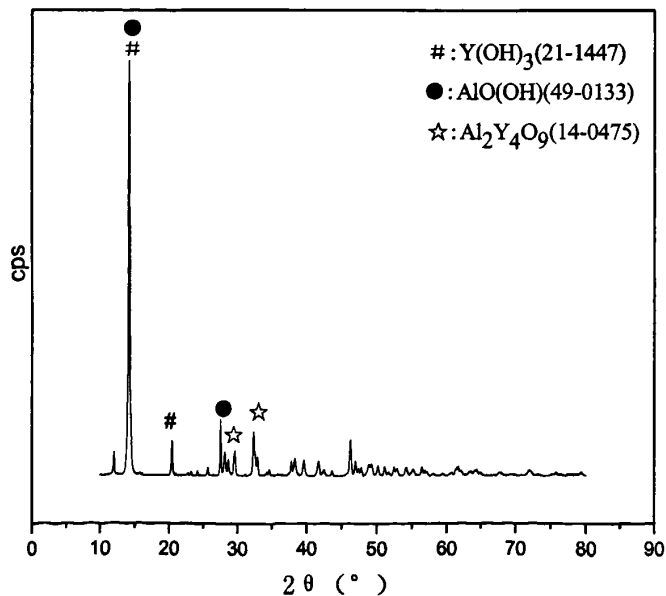


图 4-3 290℃水热后粉体的 XRD 图谱

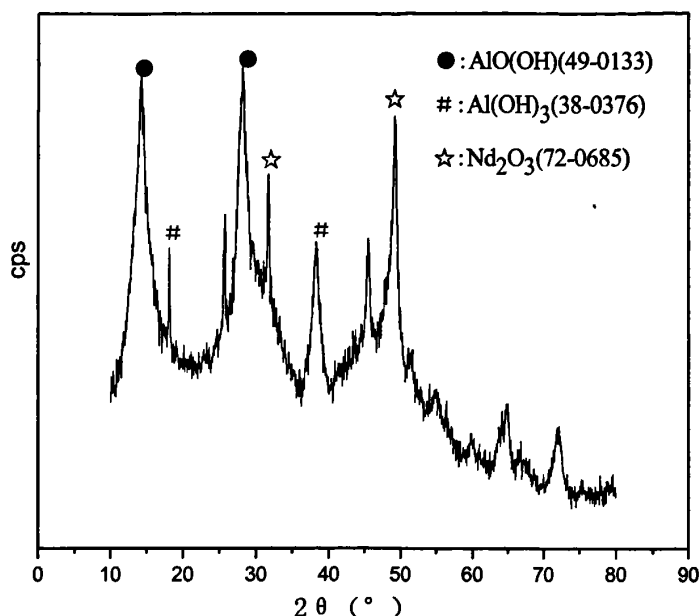


图 4-4 230℃醇热后粉体的 XRD 图谱

以上实验结果可从施尔畏、夏长泰等提出了“生长基元”理论模型^[58]中找到理论解释：

“生长基元”理论模型认为水（醇）热反应中，溶解进入溶液的离子、分子或离子团之间发生反应，形成具有一定几何构型的聚合体—生长基元。生长基元的大小和结构与水热反应条件有关，在一个水热反应体系里，同时存在多种形式的生长基元，它们之间建立起动态平衡，某种生长基元越稳定，其在体系里出现的几率就越大，在界面上叠合的生长基元必须满足晶面结晶及取向的要求，而生长基元在界面上叠合的难易程度决定了该面族的生长速率。从结晶学观点看：生长基元中的正离子与满足一定配位要求的负离子相联结，因此“生长基元”理论模型又进一步被称为“负离子配位多面体生长基元模型”。

根据“负离子配位多面体生长基元模型”，晶核的形成是以负离子配位多面体之间通过脱水反应形成的，其中负离子配位多面体生长基元是由中心阳离子和 OH 形成的络合物，其配位数与制备得到的晶体中阳离子的配位数相同。

生长基元表面存在自由端，根据田明原的报道^[59]：在反应体系中生长基元为取得最大的稳定能，表面自由端必须与体系中的羟基连接，且生长基元表面连接的羟基数目越多基元的稳定能越高。采用醇作为反应介质时，溶液体系中不存在大量游离的羟基，但是醇类羟基中的氧原子具有较强的负电性，也可与生长基元表面的自由端连接，使得生长基元具有较高的稳定能，在较高的温度下反应环境中粒子运动剧烈，生长基元之间的碰撞剧烈，羟基化的生长基元之间连接，界面

上将发生脱水反应，若水（溶剂）热反应提供的热量不足，脱水反应不完全，将生成含有羟基的化合物，当反应温度较高，水（溶剂）热反应提供的热量足以使生长基元或自由端羟基化的基元的界面完全脱水，则最终生成氧化物晶体。同时反应温度越高，反应时间越长，胶体粒子溶解越充分，羟基化的生长基元脱水越完全，氧化物晶粒的生长反应进行得越完全，结晶性能越好。

由于在现有的实验条件下，采用去离子水或无水乙醇做为反应介质的体系无法达到足够的高温高压条件，提供的热动力不足，无法满足晶体的生长需要足够的能量，致使羟基过程产物无法完全脱去羟基而生成结晶较好的晶体。

图 4-5 为采用无水乙醇/水的体积比为 5: 1 的溶液做为反应介质，填充度为 80%，290℃恒温反应 10h 后所得粉体的 XRD 图谱。由图可见，反应产物大部分为 Y_2O_3 与 Al_2O_3 相，有少量的 YAM 与 YAG 生成。这说明在相同的温度下，以无水乙醇水溶液为反应介质所提供的热量使生长基元或自由端羟基化的基元的界面完全脱水，生成了氧化物晶体，同时部分氧化物晶体相互扩散生成了 YAM 与 YAG 晶体，但此反应体系所提供的能量未能达到生成纯相 YAG 粉体所需的强度。

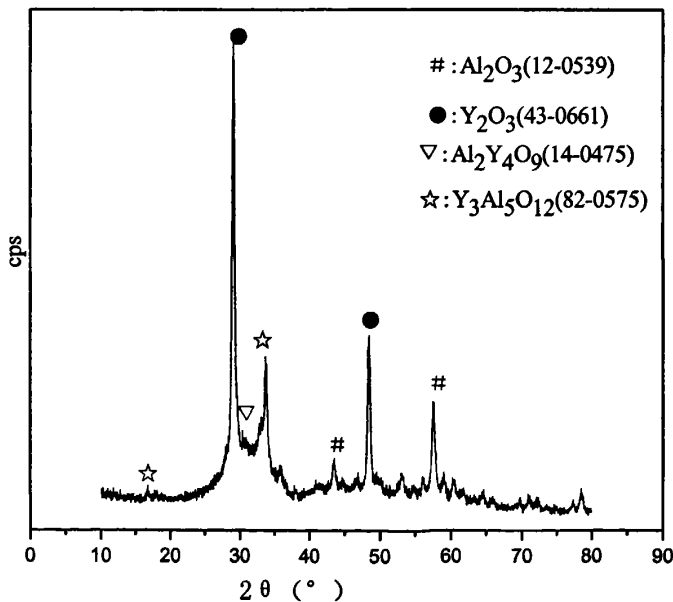


图 4-5 290℃醇/水热后粉体的 XRD 图谱

房明浩等人^[60]采用 Y_2O_3 和 $AlOOH$ 作为前驱物， K_2CO_3 作为矿化剂，在容积为 3.8L 的高压釜内进行了三次不同温度 450℃，475℃、505℃下的实验，制备出了结晶较好，且晶粒度较为均匀的钇铝石榴石单晶粉。另外，李霞等人^[61]以无机金属盐（硝酸铝和硝酸钇）为原料，适当比例的无水乙醇 / 水的混合溶剂作为反应介质，在 300℃，10MPa 的温和条件下合成纯相的 YAG 粉体。此种方法

得到的粉体形状近似球形，分散性好，颗粒尺寸约 20nm。

如何改变实验方法，利用现有的水热条件，制备出纯相 YAG 粉体有待进一步摸索和改进。

4.5 本章小结

探讨了：温度、时间、以及填充度对水（醇）热制备 YAG 的影响，采用了水热、醇热与无水乙醇+水热三种方案制备粉体，检测与分析了制备的样品，结果表面：采用的水（醇）热实验方案在现有的实验条件下，无法制备出纯相的 YAG 粉体。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本课题采用共沉淀法,考察了一系列的影响因素,并成功制备出了 YAG、Nd:YAG 及 Ce:YAG 纳米粉体,通过采用多种仪器手段对前驱体和粉体进行表征和分析,得出如下结论:

1. 采用制备纳米粉体比较常用的制备方法共沉淀法,考察了沉淀剂、滴加方式、反应溶液 pH、共沉淀温度、洗涤方式、煅烧温度及时间和分散剂的影响。在较固相反应低 600~700℃ 的较低温度 900℃ 条件下煅烧得到了比表面积为 40m²/g,粉体颗粒尺寸为 30nm 左右的 YAG、Nd:YAG 和 Ce:YAG 粉体。同时证明了采用碳酸氢铵为沉淀剂,聚乙二醇为分散剂,反滴,控制反应溶液 pH 为 8 左右,20℃ 共沉淀,多次水洗醇洗沉淀物,900℃ 煅烧 2h 为合适的 YAG 制备条件。
2. YAG 的形成经历了 YAM 和 YAP 两个过渡态,煅烧温度及时间决定了生成粉体的相态。煅烧阶段的反应机理与固相反应相似,但煅烧温度要大大低于固相反应,这是由于共沉淀法的前驱体制备过程形成的独特包裹沉淀更有利于煅烧阶段离子的迁移。煅烧温度对于粉体的影响包括两部分:在前期阶段,主要是影响粉体从过渡态(YAM,YAP)向终态 YAG 的转变;当晶相转变完全后,主要是影响粉体颗粒尺寸的增长。
3. 由于范德华力、库仑力和化学键作用的影响使得纳米颗粒间容易出现团聚,会造成粉体的粒径分布不均匀,最终会影响到粉体的烧结阶段的效果。本课题共沉淀阶段采取的添加聚乙二醇来减少沉淀物间的团聚,抽滤阶段采取多次水洗和醇洗来减少前驱体干燥阶段的团聚的方法达到了较好的分散效果,制备的粉体分布均匀,SEM 图谱、BET 和粒度分析结果都表明了这点。
4. YAG 的石榴石立方晶系结构适合掺杂其他离子半径与钇离子相近的稀土离子来制备功能粉体。本课题参照制备 YAG 纳米粉体的合适制备方法,成功制备出了 Nd:YAG 与 Ce:YAG 纳米粉体。XRD 数据的计算结果和荧光光谱均有力的证明了掺杂的成功。
5. 所制备的 Nd:YAG 与 Ce:YAG 纳米粉体均表现出良好的荧光特性。其中 Nd:YAG 的荧光特性符合理论上的四能级跃迁,激发光谱中的谱峰 699nm 和 756nm 分别对应于 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 和 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 的跃迁;发射光谱中的谱峰 506nm 对应 $^2K_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ 跃迁。Ce:YAG 粉体的发射光谱中 530nm 附近的显著

谱带, 这是由 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁造成的; 激发光谱中, 在 345nm 有一个较弱的谱带, 在 460nm 附近有一显著的谱带, 它们分别对应于 $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$, $^2F_{7/2} \rightarrow 5d$ 的跃迁; 说明制备的粉体能被 460nm 蓝光有效激发而发射黄光, 符合与蓝光 LED 芯片匹配并产生白光的要求。 Ce^{3+} 的掺杂浓度的提高, 粉体的波谱强度有所增加, 晶体场强度的增加也致使激发与发射光谱均有微弱的红移。

6. 在现有的实验条件下, 本论文采用的水热与醇热实验方案无法制备出纯相的 YAG 粉体。对水(醇)热法需要做进一步的研究。

5.2 展望

经过几十年的发展, 共沉淀方法作为一种工艺简单、成本低廉、易于控制的无机体系法在众多科研工作者的努力下, 必将得到更好的应用。相信制备过程中易引入杂质, 形成的沉淀呈胶体状态导致洗涤和过滤困难, 煅烧温度仍较高, 粉体的团聚现象难以消除等缺点会在不久的将来有所改善; 同时也相信水(醇)热法制备纳米粉体的方法也将得到进一步的改进与完善。

YAG 作为一种优良的光学基质粉体, Nd:YAG 激光陶瓷粉体作为 Nd:YAG 单晶一种良好替代品, Ce:YAG 粉体作为绿色光源光转换型 LED 的优异发光物质都会越来越受到科技界和工业领域的重视, 科研力度将进一步加大, 制备方法也将越来越完善, 粉体的性能也将越来越好。

参考文献

- [1] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 1997
- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料科学[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1984
- [3] 陈大华, 朱同茂. LED 光源的研制和市场动态[J]. 中国照明电器, 2001,2: 1-4
- [4] 王宇方, 杨志坚, 丁晓民, 等. 用 InGaN 蓝光 LED 与 YAG 荧光粉制造自然白光 LED[J]. 高技术通讯, 2002, 7: 77-79
- [5] 姚云峰. 含有机/无机复合发光材料的发光二极管[D]. 广州: 中山大学, 2002: 9
- [6] Qiwu Zhang, Fumio Saito. Mechanochemical solid reaction of yttrium leading to the synthesis of yttrium aluminum garnet[J]. Powderoxide with alumina Technology, 2003, 129: 86-91
- [7] Voicu Lupei. Efficiency enhancement and power scaling of Nd lasers[J]. Optical Materials, 2003, 24: 353-368
- [8] Cinibulk M K. Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility[J]. Am.Ceram .Soc ,2000,83(5): 1276-1278
- [9] 黄朝红, 王爱华, 殷绍唐, 等. Nd:YAG透明陶瓷制备技术的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(9): 873-877
- [10] 李江, 吴玉松, 潘裕柏, 等. 1-3at%Nd:YAG 透明陶瓷的制备及激光性能研究[J]. 无机材料学报, 2007, 22(5): 799-802
- [11] Ikesue A, Kinoshita T, Kamata K, et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers [J]. J Am Ceram Soc, 1995,78(4):1033-1040
- [12] 郭旺, 卢铁城, 全世红, 等. 共沉淀法制备纯相钕铝石榴石(YAG)纳米粉体中的若干影响因素[J]. 功能材料, 2006, 37(1): 66-69
- [13] Lidan Wang, Ligong Zhang, Yi Fan, et al. Synthesis of Nd/Si doped YAG Powders via a Solvothermal Method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(11):3570-3572
- [14] 许凤秀, 李霞. YAG 纳米粉体的制备技术研究进展[J]. 中国陶瓷工业, 2004, 11(3): 38-41
- [15] 闻雷, 孙旭东, 马伟民. 固相反应法制备 YAG 透明陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(9): 819-822

- [16] 张恒,陈永忠,董巧燕.液相燃烧法合成 YAG 粉体的研究[J].功能材料,2006,37(增):226-211
- [17] M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, et al. Induced emission cross section of Nd:YAG ceramics[J]. J. Appl. Phys. 1990, 67:453-458
- [18] 张华山, 苏春辉, 韩辉, 等. 低温燃烧法合成掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG) 纳米粉末[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(3): 304-310
- [19] Michaeil Veith, San Jay Mathur. Low temperature synthesis of nanocrystalline YAG and Ce-doped YAG via different sol-gel method[J]. J Mater Chem, 1999, (9): 3069-3079
- [20] Vaqueito P, Lopequea M A. Influence of complexing agents and pH on yttrium-Iron garnet synthesized by the sol-gel method[J]. Chem Mater, 1997, 9(12): 2836-2841
- [21] 石士考. 稀土掺杂钇铝石榴石发光粉合成的新方法[J]. 稀土, 2000, 21(3): 55-58
- [22] 卢铁城, 陈丰波, 张颖, 等. 改进的溶胶-凝胶法制备 YAG 纳米粉体[J]. 功能材料, 2005, 4(36): 610-612
- [23] 杨隽, 闫卫平, 李明伟, 等. 溶胶-凝胶法合成 YAG:Ce³⁺ 荧光粉及其发光性能研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(23): 27-29
- [24] Fangli Yuan, Hojin. Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation. Mater[J]. Sci. Eng., B107 (2004) 14-18.
- [25] Kang Y C, Lenggoro I W, Kang Y C. YAG:Ce³⁺ particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. Mater. Res. Bull., 2000, 35 (5): 789-798
- [26] 周永慧, 林君, 于敏, 等. 喷雾热解法制备发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2002(10): 503-508
- [27] 戚发鑫, 王海波, 朱宪忠. 喷雾热解法制备球形 YAG:Ce³⁺ 荧光粉研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(5): 568-571
- [28] Xudong Zhang, Hong Liu, Wen He, et al. Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method[J]. Mater. Lett, 58(2004): 2377-2380
- [29] R. Goddard, J. Bosley, B. Al-Duri. Esterification of oleic acid and ethanol in plug flow (packed bed) reactor under supercritical conditions-Investigation of kinetics[J]. Supercritical Fluids, 2000(18): 121-130
- [30] 张旭东, 刘宏, 何文, 等. 溶剂热法合成 YAG 晶粒的形成过程[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 226-229

- [31] E.Kozeschnik, J. Svoboda, F.D. Fischer. Modified evolution equations for the precipitation kinetics of complex phases in multi-component systems[J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 28(2004): 379-382
- [32] 王宏志, 高濂. 共沉淀法制备纳米 YAG 粉体[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 630-634
- [33] 干福熹, 徐军, 蒋民华, 等. 晶态和非晶态激光材料及其应用发展战略. 东方科技论坛第 66 次学术研讨第 66 期简报, 2005: 11-16
- [34] 丁志立, 陈嵩, 韩杰才. 柠檬酸法、氨水沉淀法和碳酸氢铵沉淀法制备的钇铝石榴石纳米粉体性能的比较[J]. 硅酸盐学报, 2005, 3(33): 380-385
- [35] M. Inoue, K. Kitamura, H. Tanino, et al. Alcohothermal treatment of gibbsite: mechanisms for formation of boehmite[J]. Clays. Miner., 1989, 37(1): 71-80
- [36] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 75
- [37] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 306
- [38] 刘得利. 钇铝石榴石透明陶瓷的生产工艺和性能[J]. 陶瓷工程, 1999, 33(1): 24-25
- [39] 郝海涛. 白光 LED 用荧光材料的制备及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2006: 32-33
- [40] 许兢, 陈庆华, 钱庆荣. 水溶性高分子在液相法制备纳米粉体中的应用研究进展[J]. 中国塑料, 2003, 17(7): 1114
- [41] 陈庆春, 邓慧宇, 马燕明. 聚乙二醇在新材料制备中的作用及其机理[J]. 日用化学工业, 2002, 32(5): 35-37
- [42] 应皆荣, 万春荣, 姜长印, 等. 聚乙二醇对无机盐的胶束增溶作用及其溶胶配制中的作用[J]. 功能材料, 2001, 32(2): 118-120
- [43] Moriya Y, Sonoyama M, Nishikawa F, et al. Preparation of polymer hybrids of the SiO_2 -PVA or SiO_2 -PEG system and porous materials made from hybrid gels[J]. Journal of Ceramics Society of Japan, 1993, 101: 518-521
- [44] 李蔚, 高濂, 郭景坤. 醇-水溶液加热法制备纳米 ZrO_2 粉体及相关过程的研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(1): 16-20
- [45] 许珂敬. 表面活性剂在制备 ZrO_2 粉体中的作用[J]. 材料研究学报, 1999, 13(4): 434-436
- [46] 顾幸勇, 李霞, 刘琪, 等. 水热法制备 $\text{ZrO}_2(3Y)$ 纳米粉体中复合矿化剂的作用[J]. 陶瓷学报, 2005, 26(4): 216-220

- [47] 高濂, 李蔚. 纳米陶瓷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 135
- [48] 周磐. 功能材料学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2002
- [49] AA 卡明斯基. 激光晶体[M]. 北京: 科学出版社, 1981
- [50] 张凯, 刘河洲, 许亚婷, 等. 共沉淀法制备纳米铈掺杂钇铝石榴石荧光粉及其荧光特性[J]. 机械工程材料, 2007, 31(1): 53-56
- [51] Zhou Yong-hui, Lin Jun, Yu Min, et al. Synthesis-dependent luminescence properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Re}^{3+}$ ($\text{Re}=\text{Ce}, \text{Sm}, \text{Tb}$) phosphors[J]. Materials Letters, 2002, 56: 628-636
- [52] 黎学明, 陶传义, 孔令峰, 等. 亚微米级 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的共沉淀法合成、表征及光致发光[J]. 材料研究学报, 2007, 23(8): 1409-1414
- [53] 王秀峰, 王永兰, 金志浩. 水热法制备纳米陶瓷粉体[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24 (4): 785-787
- [54] 李竟先, 吴基球, 鄢程. 纳米颗粒的水热法制备[J]. 功能材料, 2002, 33 (5): 886-889
- [55] 张旭东, 刘宏, 何文, 等. 溶剂热法合成 YAG 晶粒的形成过程[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 226-229
- [56] 张旭东, 徐国纲, 王继扬, 等. 溶剂热法合成 YAG 微粉[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 128-130
- [57] 李霞, 刘宏, 王继扬, 等. 醇-水热法制备钇铝石榴石(YAG)纳米粉体[J]. 无机材料学报, 2004, 19(5): 1168-1172
- [58] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展[J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206
- [59] 田明原, 施尔畏, 元如林, 等. 铝氢氧化物和氧化物晶粒的热液法制备及其形成机理. 中国科学 E 辑, 1998, 28(2): 113-118
- [60] 房明浩. 水热法合成 YAG 粉体的制备工艺[J]. 材料导报, 2000, 10 (14): 223-226
- [61] 李霞, 刘宏, 王继扬, 等. 醇-水热法制备钇铝石榴石(YAG)纳米粉体[J]. 无机材料学报, 2005, 27 (4): 335-338

致谢

本文是在导师古映莹教授的悉心指导下完成的，从定课题到实验中遇到困难解决，古老师都是那么的耐心，亲和，让我深深感动，其学术造诣也让我由衷敬仰。古老师严谨的治学精神、高尚的品格深深地影响了我，使我掌握了科学的研究方法，她的精心指导和耐心教导，我才得以完成我的学业。在此，我向辛勤的导师表示衷心的感谢！

在攻读学位期间，本人得到应用无机研究所的各位老师和师兄姐妹的帮助，在此一并表示感谢。

最后，我要感谢我的家人，是她们在背后默默地支持我，在精神和物质上给予我极大的支持和鼓励，在此，表示由衷的感谢。

攻读学位期间主要研究成果

1. 古映莹, 胡盛青, 杜作娟, 甘继荣. 掺杂超细 TiO_2 的水热合成及其光催化研究[J]. 化工文摘, 2007年3月第一期: 42-43.
2. 古映莹, 胡盛青, 王曼娟, 宋维彬. 共沉淀法制备Nd:YAG纳米粉体及其表征[J]. 稀土. 已接收.
3. 古映莹, 胡盛青, 周建良, 王曼娟. 光学基质粉体 YAG 及荧光粉体 Ce:YAG 的制备与表征[J]. 化工新型材料. 已录用.