

## 共沉淀法合成 $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体及其发光性能研究

米晓云 张希艳\* 卢 歆 柏朝晖 卢利平  
(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

关键词:  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 共沉淀法; 纳米粉体; 发光

中图分类号: O614.61<sup>+</sup>1; O614.3<sup>+</sup>1; TF122.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)10-1819-05

### Preparation and Luminescent Properties of $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ Powders by Precipitation Method

MI Xiao-Yun ZHANG Xi-Yan\* LU Xin BAI Zhao-Hui LU Li-Ping

(School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

**Abstract:**  $\text{NH}_4\text{MO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  ( $\text{M}=\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ) precursors were synthesized by a co-precipitation method with the solutions of mixed nitrates as starting materials and ammonium bicarbonate as precipitator. The precursors and powders sintered at various temperatures were characterized by thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM). The luminescent spectra of  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-powder was measured. The XRD results show that the pure- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  phase can be obtained at 1 200 °C. TEM analysis indicates that the nano-powders about 20~30 nm are well-dispersed and less-aggregated. Spectral analysis demonstrates that the sample has good photoluminescence.

**Key words:**  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ; co-precipitation method; nano-powders; luminescence

红宝石激光器是最早和最重要的固体激光器。由于红宝石晶体具有机械强度高、热膨胀系数小、热导率高、化学成分与结构稳定等特点,其在激光领域内至今应用仍很普遍。目前常作为大功率激光器的工作物质使用。但是红宝石单晶的  $\text{Cr}^{3+}$  离子掺入量较少,一般只有 0.05wt%~0.1wt% 左右,这样激光输出功率受到很大的限制。

迄今为止对于固体激光器来说有 3 种重要的激光介质:单晶、玻璃和陶瓷。激光陶瓷在某些性能上与单晶相近,甚至可以取代单晶材料。它除了制备方面的许多优点外,而且掺杂量远高于单晶,这样可以最大限度地提高泵效率和有效增大激光输出功

率<sup>[1]</sup>。其相对于玻璃具有热导率高、硬度高、抗冲击能力强等优势。

制备透明陶瓷的关键在于制备出性能良好的  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉体。目前超细粉体的制备方法有溶胶-凝胶法、喷雾干燥法、共沉淀法等。溶胶-凝胶法要醇盐作为原料,生产成本比较高。喷雾干燥法对设备要求高,不适合大规模生产。共沉淀法是沉淀法中的一种,它可以使沉淀物均匀地生成,而且方法简单、制备周期短、成本低、精确控制,易于实现工业化批量生产。

本工作采用共沉淀法制备了  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体,研究了合成条件对样品发光性能的影响。该项工

收稿日期:2007-06-20。收修改稿日期:2007-08-22。

长春理工大学科研发展基金资助项目(No.XJJ2005-02)。

\*通讯联系人。E-mail:xiy Zhang@126.com; Tel:0431-85583015

第一作者:米晓云,女,28岁,博士;研究方向:光电功能材料。

作目前国内外还鲜有报道。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

采用  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (A.R.),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (A.R.),  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (A.R.) 为原料。前驱体的制备过程中的沉淀剂与金属离子的比例、沉淀剂的浓度、沉淀速度等都对产物的纯度、分散性有着重要的影响。本工作采用沉淀剂与金属离子的物质的量比 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3:\text{Al}^{3+}+\text{Cr}^{3+}$ ) 为 10, 滴定速度  $< 2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 搅拌速度保持在  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。滴定结束后, 老化 1 h。然后用蒸馏水清洗 3 次, 再用无水乙醇清洗 2 次以防止其在烘干过程中产生严重的团聚。前驱体在烘箱中  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥, 之后装入坩埚内在  $900 \sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  的不同温度下煅烧, 得最终纳米粉体。

### 1.2 性能表征

采用美国 TA 公司 SDT2960 型热分析仪测试前驱粉体的 TG-DTA 曲线 (差热灵敏度  $0.001 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 天平灵敏度  $0.1 \text{ } \mu\text{g}$ ); 利用 Nicolet 公司生产的 Magna2560 型红外光谱仪 (液氮冷却的 MCT 检测器) 对样品进行测量; 采用日本理学 D/max-II B 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析 (辐射源  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ , X 射线管压  $40 \text{ kV}$ , 管流  $20 \text{ mA}$ , 扫描速度  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 步长  $0.02^\circ$ )。采用日本日立 F-4500 荧光光谱仪测量样品的激发光谱和发光光谱, 激发源为  $150 \text{ W}$  氙灯。采用 JEM-2010 型透射电子显微镜观察粉体的形貌 (加速电压  $200 \text{ kV}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的 TG-DTA 分析

图 1 给出了前驱体的 DTA 和 TG 曲线。

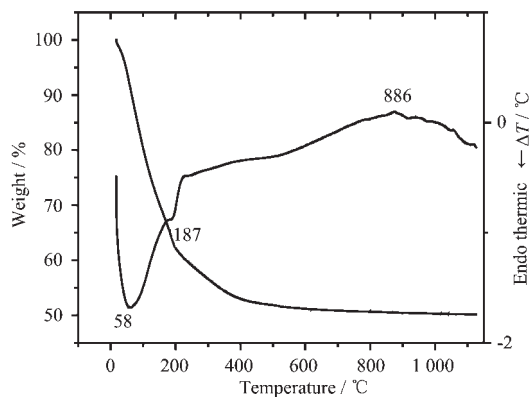


图 1  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG and DTA curves of  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor

从图中可以看出, 在 DTA 曲线上对应于  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  有一吸热峰, 是由于前驱物内吸附水和乙醇蒸发所致, 并伴随着  $35.68\%$  的质量损失。 $187 \text{ }^\circ\text{C}$  左右有一吸热峰, 对应着  $\text{NH}_4\text{MO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  的分解反应 ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ), 此时 TG 曲线上伴随着  $13.28\%$  的质量损失。对于  $886 \text{ }^\circ\text{C}$  的放热峰是晶型转变放热引起的。

### 2.2 前驱体的 IR 及 TEM 分析

图 2 为前驱体的红外光吸收光谱。

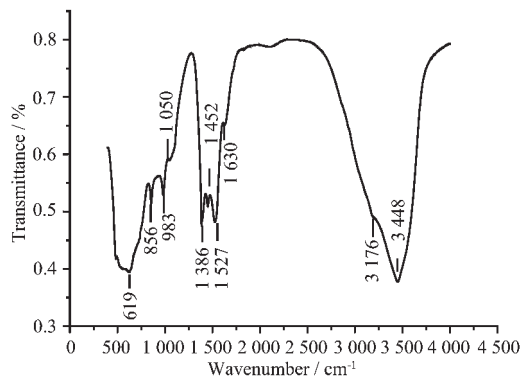
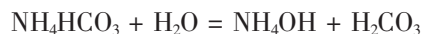


图 2 前驱体的红外光谱

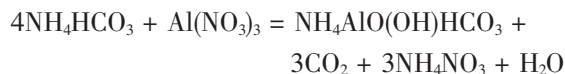
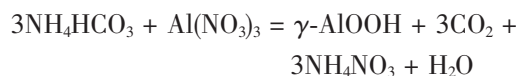
Fig.2 Infrared absorption spectrum of the precursors

从图中可以看出样品在  $3488 \text{ cm}^{-1}$  和  $1630 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收谱带是由于  $\text{OH}^-$  振动引起的; 而在  $1320 \sim 1530 \text{ cm}^{-1}$  以及  $856 \text{ cm}^{-1}$ 、 $983 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收谱带是由于  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的存在;  $619 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收谱带是由于  $\text{Al-O}$  键造成的;  $3176 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收谱带是由于  $\text{NH}_4^+$  离子的存在,  $1050 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收谱带是由于未洗净的  $\text{NO}_3^-$  离子的存在。红外光谱分析表明, 前驱体内除了有残余的  $\text{NO}_3^-$  离子外, 大部分是以  $\text{NH}_4\text{MO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ) 的形式存在, 由于  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂量较少, 未检测到  $\text{Cr-O}$  的吸收谱带。

在使用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  作为沉淀剂时, 溶液中存在如下水解平衡:



$\text{Al}^{3+}$  与碳酸氢铵的反应产物取决于滴加次序及滴加的速度。碳酸氢铵与  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  在不同的反应条件下, 得到碳酸铝铵 ( $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ , AACH) 或勃姆石  $\gamma\text{-AlOOH}$  2 种不同的反应产物:



得到何种反应产物关键是溶液中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子的浓度。足够大的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$  浓度能够使 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。pH 值对产物的沉淀形势也有着重要的影响。混合硝酸盐溶液的 pH 值约为 3.7, 提高溶液的 pH 值会促进  $\text{Al}^{3+}$  水解反应的进行。向  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液中滴加碳酸氢铵时,溶液的 pH 值将逐渐提高,当 pH 值达到一定程度后 ( $\text{pH} \approx 6.0$ ),  $\text{Al}^{3+}$  发生水解而生成  $\gamma\text{-AlOOH}$  凝胶。将  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液滴入碳酸氢铵溶液中时,虽然  $\text{Al}^{3+}$  周围的 pH 值也会提高,  $\text{Al}^{3+}$  也有发生水解生成  $\gamma\text{-AlOOH}$  的可能性,但此时的产物取决于滴定的速度,只要  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液的滴加速度较慢,  $\text{Al}^{3+}$  周围便会存在大量的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 。此时,  $\text{Al}^{3+}$  首先与其作用生成  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  而不是发生水解。而  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  有着相似的沉淀过程,足够大的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$  浓度能够使  $\text{Cr}^{3+}$  在前驱体中最终的沉淀产物也以  $\text{NH}_4\text{CrO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  的形式存在<sup>[3,4]</sup>。

图 3 是前驱体透射电镜分析。从图中可以看出前驱体为片状结构。



图 3 前驱体的 TEM

Fig.3 TEM of the precursors

### 2.3 样品的 XRD 分析

图 4 不同温度下、同浓度的 ( $\text{Cr}^{3+}$  为 1.0wt%) 前驱体保温 1 h 的 XRD 图。从图可见,在温度为 1 100  $^{\circ}\text{C}$  时,物相组成为  $\alpha$  相和  $\theta$  相,说明此时没有全部转变为  $\alpha$  相。当温度为 1 200  $^{\circ}\text{C}$ 、1 300  $^{\circ}\text{C}$  时,  $\theta$  相以完全转变为  $\alpha$  相,说明在高于 1 200  $^{\circ}\text{C}$  下进行灼烧,  $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$  完全可以转化为  $\alpha$  相,主晶相与 PDF(No.74-0323)标准卡片比对相符。此时的晶胞参数  $a=b=0.476\ 49\ \text{nm}$ ,  $c=1.30\ 083\ \text{nm}$  (未掺  $\text{Cr}^{3+}$  晶胞参数  $a=b=0.475\ 4278\ \text{nm}$ ,  $c=1.29\ 612\ \text{nm}$ ), 晶胞参数明显增加。但 1 200  $^{\circ}\text{C}$  和 1 300  $^{\circ}\text{C}$  的峰值强度略有不同,1 300  $^{\circ}\text{C}$  的峰值高于 1 200  $^{\circ}\text{C}$ 。说明 1 300  $^{\circ}\text{C}$  时  $\alpha$  相晶粒尺寸大于 1 200  $^{\circ}\text{C}$  时的,即随着温度的升高,

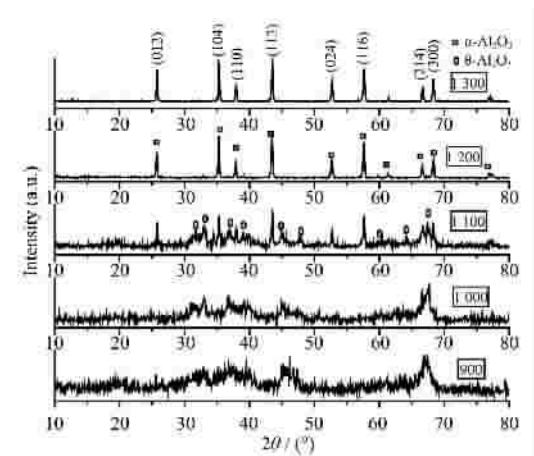


图 4 不同温度下灼烧粉体的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of powders sintered at various temperatures

晶粒已经开始长大。样品的晶粒尺寸用 XRD 峰的半高宽并根据 Scherrer 公式  $d=K\lambda/(B\cos\theta)$  估算。式中,  $d$  为粒径,  $\lambda$  为 Cu 靶  $K\alpha_1$  和  $K\alpha_2$  的权重平均值 0.154 184 nm,  $\theta$  为半衍射角,  $B$  为主峰半峰宽所对应的弧度值,  $K$  为常数,取 0.89。根据 Scherrer 公式,利用 1 200  $^{\circ}\text{C}$  时的不同衍射峰所对应晶面的计算结果得出晶粒尺寸平均值为 26 nm。而 1 300  $^{\circ}\text{C}$  时的为 29 nm。由于  $\text{Cr}^{3+}$  掺入量少,并进入到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格,所以未检测到其相应的衍射峰。

### 2.4 样品的 TEM 及电子衍射分析

图 5 是  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的 TEM 及电子衍射图。(a) 是煅烧温度为 1 200  $^{\circ}\text{C}$  时样品的 TEM 图,从图可看出颗粒团聚较少,近似呈球形,平均粒径在 20~30 nm。与 XRD 法测得结果基本吻合。(b) 是样品选区电子衍射图,呈现一系列规则的同心圆环状。一方面由于晶粒之间存在晶面无序态,取向随机,出现了源于无序结构的明亮大晕环;另一方面由于纳米晶粒内部结晶度较好,又出现了源于长程有序结构的

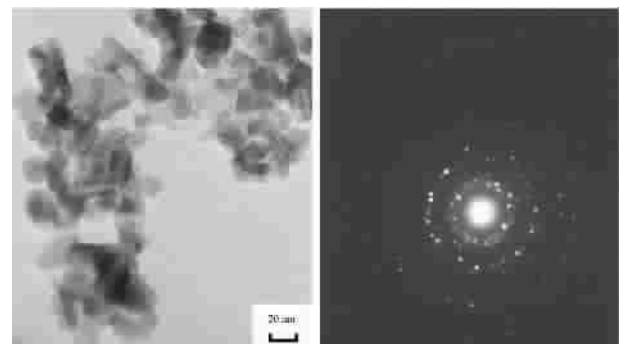


图 5 纳米粉体的 TEM 图(a)和选区电子衍射花样(b)

Fig.5 TEM (a) and the selected area electron diffraction pattern (b) of nano-powders

明暗相间衍射环,衍射斑点由不同晶粒取向的单晶衍射图叠加而成。由于晶粒之间取向随机而且晶粒细小引起衍射环的宽化。经过计算,从内到外各衍射环分别对应于(012)、(104)、(113)、(116)晶面特征。

## 2.5 Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的发光性能

### 2.5.1 样品的激发和发射光谱

图 6(a)为样品在激发波长为 579 nm 时的发射光谱。在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中,Cr<sup>3+</sup>离子( $R \approx 0.0612$  nm)主要是替代晶格中有 6 个氧离子配位的八面体中心格位上的 Al<sup>3+</sup>离子( $R \approx 0.0539$  nm)。Cr 原子的电子外壳层排布为  $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ,Cr 一般以 Cr<sup>3+</sup>的形式存在晶体中。自由 Cr<sup>3+</sup>具有 2 个四重态  $^4P$  和  $^4F$ ,以及 6 个二重态  $^2P$ 、 $^2D$ 、 $^2D$ 、 $^2F$ 、 $^2G$  和  $^2H$ ,基态为  $^4F$ 。Cr<sup>3+</sup>在晶体场的作用下,基态  $^4F$  分裂为 3 个能级  $^4A_{2g}(t_2^3)$ 、 $^4T_{2g}(t_2^2 e_g)$  和  $^4T_{1g}(t_2^2 e_g)$ ,其中  $^4A_{2g}$  态的能量最低, $^4A_{2g}$  为基态。从基态  $^4A_{2g}$  的吸收跃迁主要是自旋允许的跃迁,如  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ 、 $^4T_{1g}$  等。在红宝石晶体中,畸变的三角场微扰存在会使 Cr<sup>3+</sup>的立方场谱项进一步分裂、展宽。在  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中,八面体中心位上存在的对称性场和电子自旋轨道相互作用的影响也会使 Cr<sup>3+</sup>离

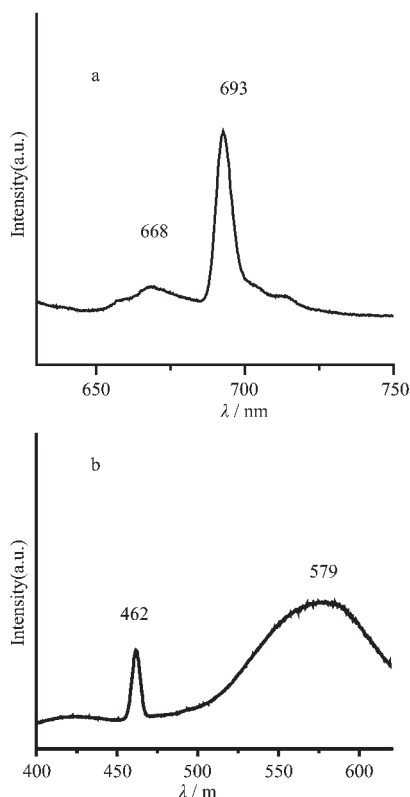


图 6 Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体的发射光谱(a)和激发光谱(b)  
Fig.6 Emission (a) and excitation (b) spectra of  
Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders

子  $3d^3$  电子组态立方场谱项能级的分裂与展开,例如  $^2T_{1g}$ 、 $^2T_{2g}$  各自分裂成 3 个能级<sup>[1,5,6]</sup>。

从发射光谱中我们可以看到 Cr<sup>3+</sup>有 2 个发射峰 693 nm 和 668 nm。对于 693 nm 的锐峰而言,应该将之归结为 Cr<sup>3+</sup>离子  $^4A_{2g}$  组态间  $^2E_g \rightarrow ^4A_{2g}$  跃迁的 R 荧光谱线。图中 668 nm 的谱峰就是 Cr<sup>3+</sup>离子  $^2T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$  辐射跃迁的 T(T<sub>1</sub>,T<sub>2</sub>,T<sub>3</sub>)组荧光谱线在此处相互叠加的结果。图 6(b)为样品的激发光谱。其激发峰位于 462 nm 和 579 nm,分别对应着 Cr<sup>3+</sup>离子  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$  和  $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$  的能级跃迁<sup>[1,5,6]</sup>。

### 2.5.2 煅烧温度对发光性能的影响

图 7(a)为同浓度的前驱体在不同温度下保温 1 h 对发光性能的影响图(激发波长为 579 nm,发光波长为 693 nm)。

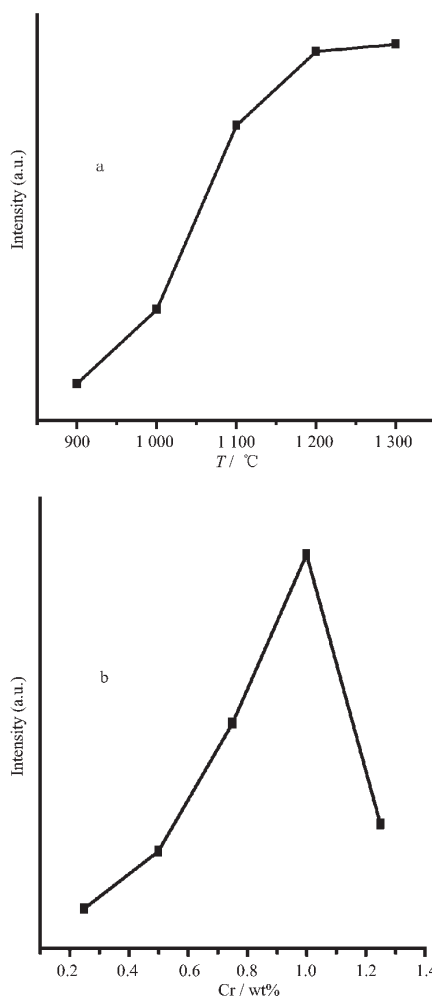


图 7 烧结温度(a)及 Cr<sup>3+</sup>掺杂浓度(b)对粉体发光强度的影响

Fig.7 Effects of sintering temperature(a) and Cr<sup>3+</sup> content (b) on luminescence intensity

从图中可以明显的看出,在温度为 900 °C 时,发

光强度很低,此时只有少量的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相形成,大部分的 Cr<sup>3+</sup>离子孤立的存在,不能生成相应的发光能级。当温度为 1 200 °C 时,发光强度明显提高,此时已全部生成  $\alpha$  晶相,Cr<sup>3+</sup>离子已全部进入晶格。当煅烧温度继续增加时,发光强度略有提高并趋于平稳,说明晶粒发育更加完善,晶格结构中形成的发光中心浓度达到平衡。

### 2.5.3 掺杂浓度对发光性能的影响

图 7(b)为 Cr<sup>3+</sup>掺杂浓度对发光性能的影响。从图中可以看出,当 Cr<sup>3+</sup>掺杂浓度达到一定值时,发光强度反而会下降,这是由于 Cr<sup>3+</sup>是发光中心离子,当 Cr<sup>3+</sup>离子浓度低时,激活离子过少,没有足够的发光中心,导致发光亮度低。而 Cr<sup>3+</sup>浓度过高,Cr<sup>3+</sup>在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中的位置靠得太近,由于耦合作用发生浓度猝灭,从而导致发光强度降低。

## 3 结 论

采用共沉淀法合成了 Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉体。在 1 200 °C 下,前驱体完全转化为纯  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相,并且煅烧得到的晶粒尺寸为 20~30 nm,为结晶良好的多

晶体,颗粒分散性较好,无明显团聚发生;煅烧温度、Cr<sup>3+</sup>的掺杂量对样品的发光性能有很大影响;样品的激发峰位于 462 nm 和 579 nm,发射光谱中发射峰值位于 693 nm 和 668 nm,粉体的发光性能良好。

### 参考文献:

- [1] Murotani H, Mituda T, Wakaki M, et al. *Jpn. Appl. Phys.*, **2000**,**39**:2748~2749
- [2] Sun X D, Li J G, Zhang F. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2003**,**86**(8): 1321~1325
- [3] WEN Lei(闻 雷), SUN Xu-Dong(孙旭东), MA Wei-Ming(马伟民). *Gongneng Cailiao(Journal of Functional Materials)*, **2004**,**35**(1):891~91
- [4] Tanabe Y, Sugano S. *J. Phys. Soc. Japan*, **1954**,**9**(5):753~779
- [5] ZENG Zhi-Jiang(曾智江), YANG Qiu-Hong(杨秋红), XU Jun(徐 军). *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2005**,**54**(11): 5445~5449
- [6] RAO Hai-Bo(饶海波), CHENG Jian-Bo(成建波), HUANG Zong-Lin(黄宗琳), et al. *Guangxue Xuebao(Acta Optica Sinica)*, **2001**,**21**(5):630~633