

类蓝宝石立方氧化铝透明陶瓷的冷高压制备、显微结构和光学性能

陈兴涛, 文森辉, 沙皓文, 张雨巍, 石云川

(南昌大学物理与材料学院, 江西 南昌 330031)

摘 要: 采用 GPa 级高压低温烧结制备出立方 γ -氧化铝(γ - Al_2O_3)透明陶瓷材料, 通过调节温度并研究了立方 γ -氧化铝陶瓷在常压和高压下的相变行为、显微结构和掺杂稀土离子(Eu^{3+})的发光特性。结果表明: 采用 5 GPa 压力和温度为 300 °C 所烧结的立方氧化铝透明陶瓷, 其直线透过率在可见光和近红外波段达到 86%, 与蓝宝石单晶体在该波段的透光性能一致, 并且其平均晶粒尺寸小于 20 nm, Vickers 硬度达 16 GPa。另外, 在立方氧化铝基质中掺入三价稀土 Eu^{3+} 后, 三价 Eu^{3+} 能自还原为二价 Eu^{2+} 。当对 Eu^{3+} 掺杂 γ - Al_2O_3 材料加热至 300 °C 后, 其荧光光谱表现出最强的 Eu^{2+} 发射, 继续升高温度至 1 200 °C 后, 二价 Eu^{2+} 的发射强度降低至最小值, 并恢复为三价 Eu^{3+} 的发射。这表明立方氧化铝具有自还原的结构优势, 有利于获得低价金属离子掺杂的立方氧化铝系功能透明陶瓷材料。

关键词: 透明陶瓷; 立方氧化铝; 显微结构; 高压烧结; 光电性能

中图分类号: O734.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0890-09

网络出版时间: 2024-02-06



氧化铝(Al_2O_3)是目前应用最广泛的先进陶瓷材料之一, 具有高强度、高硬度、高热导率[30~37 W/(K·m)]、高熔点以及耐酸碱腐蚀等优异综合物化性质, 在医药、机械、能源、电子、军事等高科技领域均具有广泛的应用^[1]。早在 20 世纪 60 年代, 科学家就意识到氧化铝作为激光材料的优越性。1960 年, 铬掺杂的 α 型氧化铝($\text{Cr}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)晶体就实现了激光输出, 这是国际上第 1 个实现激光输出的氧化铝基质材料^[2]。随后, 美国 Coble 博士成功制备出第 1 块 α 型氧化铝半透明陶瓷, 结束了陶瓷不透明的时代, 开创了透明陶瓷领域^[3]。然而, 六方晶系的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体具有光学各向异性特征, 导致其多晶形态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷在可见光波段的直线透过率偏低(通常小于 30%), 从而束缚了其多晶透明陶瓷形态的激光应用^[4-5]。因此, 随着激光应用的大力发展, 如何进一步提高稳态氧化铝陶瓷的综合性已成为学术界和工业界为之不断努力的目标。

氧化铝作为众多研究领域常用的基质材料, 具有 α 、 β 、 γ 、 θ 、 χ 、 δ 、 η 等多种同质异晶体^[6]。其中, 亚稳相伽马型氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)是常见的过渡型氧化铝低温晶型, 属于缺陷型面心立方晶体结构,

其 Al^{3+} 分布在立方结构的 8 个四面体空隙和 16 个八面体空隙, 因而其分子式可以用 $\text{Al}_{2/3}\text{Al}_2\text{O}_4$ 表示, 这与传统的 MgAl_2O_4 结构相似。与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶系相比, 具有面心立方结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体由于不存在双折射效应, 因而理论上将具备高透过、高光学质量的潜质, 从而有望与蓝宝石晶体媲美。近年来, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料由于其具有较高的表面活性和机械强度、耐热性等特性而被广泛用作汽车尾气的催化剂或催化剂载体^[7]。然而, 对于具有尖晶石结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷材料, 能否作为激光增益介质材料应用, 还未有确切的研究报道。这主要是因为立方 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相在高温下不稳定, 在 1 200 °C 或以上将不可逆地转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相, 从而使得亚稳相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的合成难度大。因此, 如何在相变温度以下获得具有高透过、高强度且高硬度的纯相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷是当前亟待突破的瓶颈。

相对于现有的热压烧结和热等静压烧结, GPa 级高压烧结模式由于能提供静水超高压(不小于 0.5 GPa)和温度 2 个物理学参量, 可有效降低烧结温度(低至约 100 °C), 大大缩短保温时间(低至 1 min), 提高陶瓷的致密度(理论密度的 99% 以上), 抑制晶

收稿日期: 2023-07-03。 修订日期: 2023-09-25。

基金项目: 南昌大学青年人才培养项目。

第一作者: 陈兴涛(1989—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-07-03. Revised date: 2023-09-25.

First author: CHEN Xingtao (1989—), male, Ph.D.

Correspondent author: Xingtao Chen (1989—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: chenxingtao@ncu.edu.cn

粒异常长大且使得晶粒大小均匀, 这对于获得纳米晶结构(晶粒尺寸小于 100 nm)的透明陶瓷具有独特的优势, 更有利于消除透明陶瓷内气孔和晶界缺陷结构对陶瓷透光性能的影响^[8]。因此, 实验中采用 GPa 级高压低温烧结立方氧化铝纳米粉体, 以期在相变温度以下制备出高透过的立方氧化铝透明陶瓷材料, 并研究立方氧化铝陶瓷在常压和高压下的相变行为、显微结构和掺杂稀土离子的发光特性。

1 实验

1.1 样品制备

以高纯九水硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、碳酸氢铵(纯度均大于 99.99%)为原料, 采用化学沉淀法制备高纯氧化铝纳米粉体。首先精确称量 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 原料, 加入去离子水充分溶解配成金属盐溶液, 然后再称取适量的 NH_4HCO_3 沉淀剂, 并溶入一定量的乙醇和去离子水的复合溶剂中进行搅拌得到所需的沉淀剂溶液, 将已经配置好的金属混合盐溶液以反向滴定的方式, 在室温下按照大约 180 mL/h 的滴速匀速滴入至配制的 NH_4HCO_3 沉淀剂溶液中, 并同时滴入一定量氨水溶液。滴定结束后将混合沉淀溶液进行陈化, 陈化 24 h 后, 使用去离子水和无水乙醇对沉淀物进行洗涤, 并将洗涤后的白色沉淀物置于真空烘箱中干燥。白色沉淀物进行干燥后, 将沉淀物通过 200 目的筛网(孔径为 0.075 mm)过筛, 获得氧化铝前驱体粉末。最后将过筛的氧化铝前驱体粉末在常压、600~1 200 °C 焙烧 4 h, 得到不同物相的氧化铝纳米粉体。

将合成的立方 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体在 20 MPa 压力下进行单轴干压, 然后在 200 MPa 油压下进行冷等静压, 压制后的素坯直径为 8~12 mm, 厚度为 6~8 mm。最后将压致的素坯进行组装, 并将组装后的样品在 GPa 级高压烧结设备(设备型号: mavo press LPR 1000-400/50)进行低温烧结, 烧结压力范围为 3~6 GPa, 加热温度为 300~700 °C, 加热速率为 20 °C/min, 冷却速率为 10 °C/min, 保温时间为 1 h, 保温时间结束后以 20 °C/min 的降温速率将温度降低至室温, 然后缓慢释放压力至常压。烧结后的样品在氧气气氛下, 并采用 700 °C 以下温度进行长时间退火, 以消除样品内空位缺陷。

1.2 样品表征

用 Archimedes 法在室温下测试样品的体积密度。用 D/Max 2500 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成, 计算并分析陶瓷样品的晶粒尺寸。用美国

PE 公司生产的 Lambda-750 分光光度仪测试陶瓷样品的透过光谱, 分析其透光性能。用法国 Jobin-Yvon 公司生产的 IHR 320 荧光光谱仪测试陶瓷样品的发射光谱, 分析其荧光发射性能。用 S-4800 型扫描电子显微镜观察粉体和陶瓷样品表面形貌, 并用 JEM-2500SE 观察粉体和陶瓷显微结构特征。用美国 Instron 5980 万能电子测试仪评估 Vickers 硬度和抗压强度, 试验载荷为 0.98 N, 加载时间为 10 s。为了减小测量误差, 在每个试样上进行了 5 次压痕, 并且压缩试验以恒定加载速率 1 $\mu\text{m/s}$ 进行。用 DMS-1000 介电温谱仪对陶瓷样品的介电性能进行测试, 并计算其介电常数。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

为了确定煅烧温度对氧化铝前驱体物相变化的影响规律, 采用沉淀法制备的氧化铝前驱体在不同温度进行焙烧。图 1 为氧化铝前驱体在不同温度焙烧后的 XRD 谱。由图 1 可见, 氧化铝前驱体粉末在 300~900 °C 焙烧 4 h 后, 仍保持了立方氧化铝的晶体结构(JCPDS 77-0403, $a=b=c=0.7906\text{ nm}$)。当采用 1 000 °C 焙烧 4 h 后, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变为四方的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相; 继续升高温度至 1 100 °C 后, 四方的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相又转变为单斜结构的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和六方结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的复合相; 继续提高温度至 1 200 °C 后, 又完全转变为六方结构的氧化铝物相。目前已有大量的理论计算和实验结果表明, 氧化铝的相变包括过渡氧化铝相($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$)之间的相变以及过渡相氧化铝向稳态氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)的相变过程^[9-10]。在氧化铝过渡相之间的相变过程中, 过渡相氧化铝的 O^{2-} 均作立方密堆积, 其密排方式不变。因此, 过渡氧化铝相间的相变仅涉及 Al^{3+} 在 O^{2-} 构成的四面体与八面体间隙位置的迁移, 即随着温度的提升, Al^{3+} 亚晶格的有序度提高, 缺陷减少, 进而导致 Al^{3+} 占据间隙位置的概率增加, 亚稳相结构逐渐向致密化的晶格结构演变^[11]。过渡氧化铝的物相形成和稳定性一直是氧化铝领域的研究热点。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高温热处理可以形成一系列的多态形变, 包括形成 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相需要先形成热激活能较少的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 然后在 950~1 000 °C 的高温下形成稳定的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 甚至在 1 200 °C 或以上将不可逆地转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相。目前一些研究者提出 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以在 1 个较宽的温度范围内共存于 1 个共同的微观结构中。另

一些研究者提出 θ - Al_2O_3 的形成可由 γ - Al_2O_3 直接转变, 而不需要经历 δ - Al_2O_3 相的形成。研究发现, δ - Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 在常压 1 000~1 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内可以共存。由于 δ - Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 的结构都具有复杂的晶体学, 并能适应高度的紊乱结构, 这给研究

γ - Al_2O_3 的相变机理带来一定的困难; 另一方面, 对于过渡相氧化铝向稳态氧化铝的相变过程中, 主要分为形核和晶粒长大 2 个过程: 首先是 α - Al_2O_3 的形核, 形核之后晶粒开始长大。然而, 目前学术界对过渡相氧化铝如何转变为稳态 α - Al_2O_3 仍没有统一的观点。

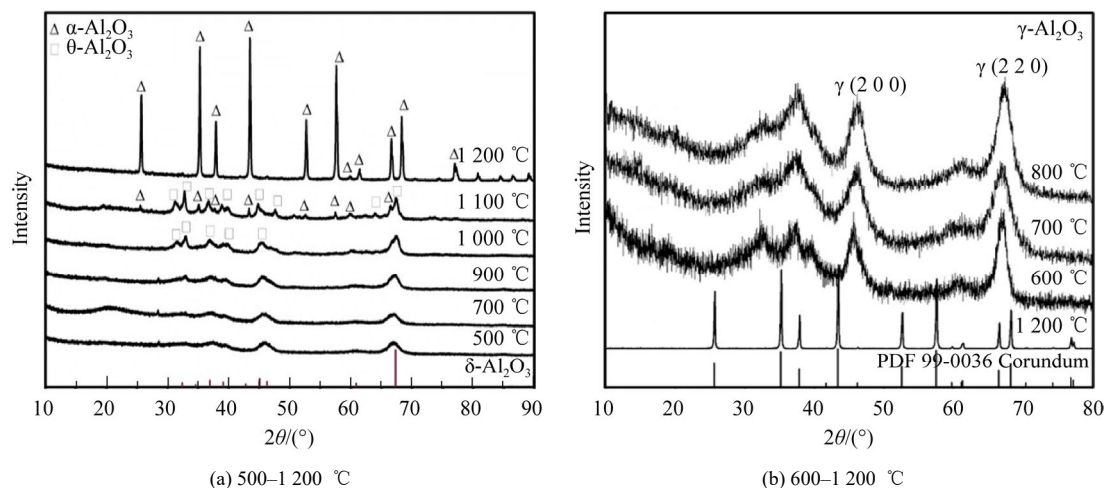


图 1 立方氧化铝前驱体在不同温度焙烧后的纳米粉体 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of as-synthesis of γ - Al_2O_3 powders from γ - Al_2O_3 precursors calcined at various temperature

过渡相氧化铝转变为稳态 α - Al_2O_3 相一直是氧化铝结构研究的焦点和难点。为了澄清氧化铝结构的演化规律, 首先选择了 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的纯相立方 γ - Al_2O_3 纳米粉体作为研究对象, 并结合 GPa 级高压烧结获得一系列不同压力和温度条件下的氧化铝陶瓷样品。图 2 是 GPa 级高压烧结后 Al_2O_3 陶瓷样品的 XRD 谱。如图 2 所示, 在 5 GPa 压力下当温度从室温提高至 500 $^{\circ}\text{C}$ 后, Al_2O_3 陶瓷样品均维持初始立方氧化铝的晶体结构(图 2a), 但立方氧化铝晶格的 (110) 晶面衍射峰逐渐蓝移, 这表明随着温度的升

高, γ - Al_2O_3 的晶格常数逐渐增加。当继续提高温度至 600 $^{\circ}\text{C}$ 后, 立方氧化铝物相演化为 4 种物相共存, 分别为 AlOOH 、 γ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相, 这表明 GPa 级压力下立方 γ - Al_2O_3 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 附近就发生了低温物相转变。当温度升高至 600 $^{\circ}\text{C}$ 后, 样品出现 γ - AlOOH 勃姆石相和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相, 这暗示了 γ - Al_2O_3 样品内存在含水羟基键结构。这是由于 γ - Al_2O_3 纳米粉体的表面积大, 会吸收环境中的水蒸气等化学物质形成表面羟基, 而表面的 OH^- 可与 γ - Al_2O_3 的配位铝结合形成 $\text{Al}-\text{O}-\text{OH}$ 基团。因

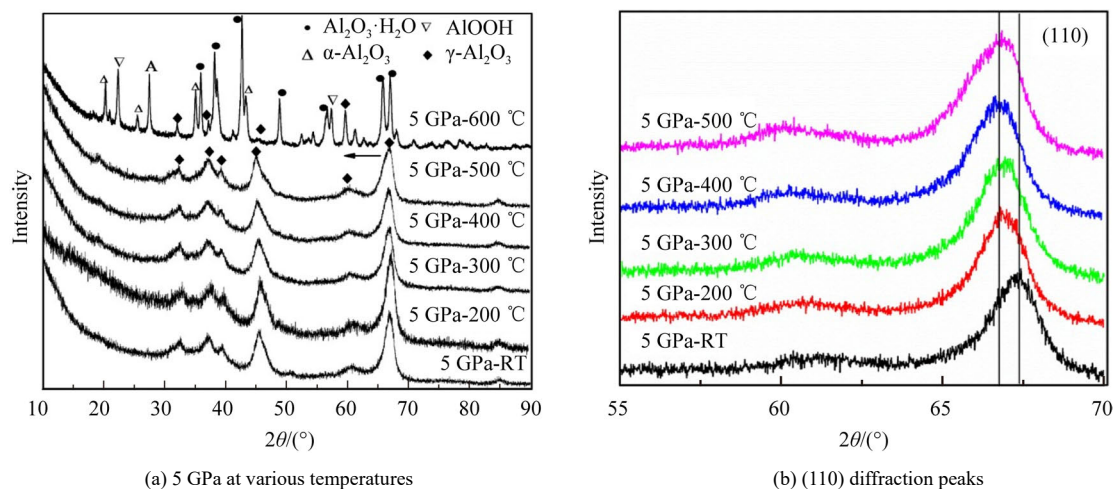


图 2 在 5 GPa 压力下采用不同温度烧结立方氧化铝陶瓷的 XRD 谱和 (110) 衍射峰谱

Fig. 2 XRD patterns of γ - Al_2O_3 ceramics sintered at temperatures ranging from 300 $^{\circ}\text{C}$ to 1 200 $^{\circ}\text{C}$ by using the applied pressure of 5 GPa and its amplification patterns of (110) diffraction peaks

此, 勃姆石相 γ -AlOOH 的形成应该归因于配位铝 (Al—O) 与氧化铝吸附的羟基在高压烧结过程中的相互作用, 但高压下氧化铝表面的羟基如何加速氧化铝的相变速率, 目前尚未做深入的研究。

2.2 显微结构分析

图 3 是采用不同高压条件烧结生成的 γ -Al₂O₃ 陶瓷断口的 SEM 照片。由图 3 可见, 不同高压条件烧结的样品微观结构彼此相似, 这是由于初始纳米颗粒在低温烧结中聚集而形成的纳米晶粒结构。高压烧结方式制备的陶瓷样品呈现出近球形晶粒, 其平均晶粒尺寸均小于 20 nm, 如图 3 所示。然而, 当采用 500 °C 和 5 GPa 压力条件进行高压烧结后, 所烧结得样品中出现了几个纳米级孔隙(图 3d), 这可能是由于温度升高, 加快了离子扩散速率, 进而导致晶界迁移发生, 从而使得晶粒开始生长, 伴随着颗粒之间残留孤立的小气孔。

图 4 是采用不同的计算方式获得的陶瓷晶粒尺寸与烧结温度的关联曲线, 其中一种方式是采用 Image J 软件从 SEM 照片中计算出样品的平均晶粒尺寸, 另一种方式是从样品的 XRD 衍射峰展

宽方式读出半高宽, 再结合 Scherer 公式计算出样品的晶粒尺寸。由图 4 可知, 室温下 5 GPa 烧结样品的平均晶粒尺寸约为 20 nm, 接近初始 γ -Al₂O₃ 纳米粉体的晶粒尺寸(约为 13 nm)。在 5 GPa 级压力下, 当加热温度从室温提高至 300 °C 时, 从 XRD 峰展宽计算得到的样品晶粒尺寸从 20.3 nm 减小到 12.5 nm; 继续升高温度至 500 °C 后, 样品的晶粒尺寸略微增大至 13.5 nm, 这表明提高温度至 300 °C 或以上, 陶瓷内部的晶粒开始扩散与迁移, 并且晶界也开始扩散, 导致晶粒轻微生长。正如图 3b 所示, 当采用高温(500 °C)烧结后, 立方氧化铝陶瓷中出现晶界—孔隙分离现象, 这与四川大学卢铁城课题组等的研究结果一致, 即晶界迁移率是与晶界的体积扩散、晶界—孔隙在高温下的分离速率有关^[12]。此外, 如图 4 所示, 每个样品的晶粒粒径与 XRD 峰展宽计算得到的值相似, 这说明高压烧结制备透明陶瓷没有发生显著的晶粒生长。然而, 高压下如何让晶粒能够获得生长, 进而提高高压烧结陶瓷的综合物性, 是当前高压烧结透明陶瓷的发展方向之一。

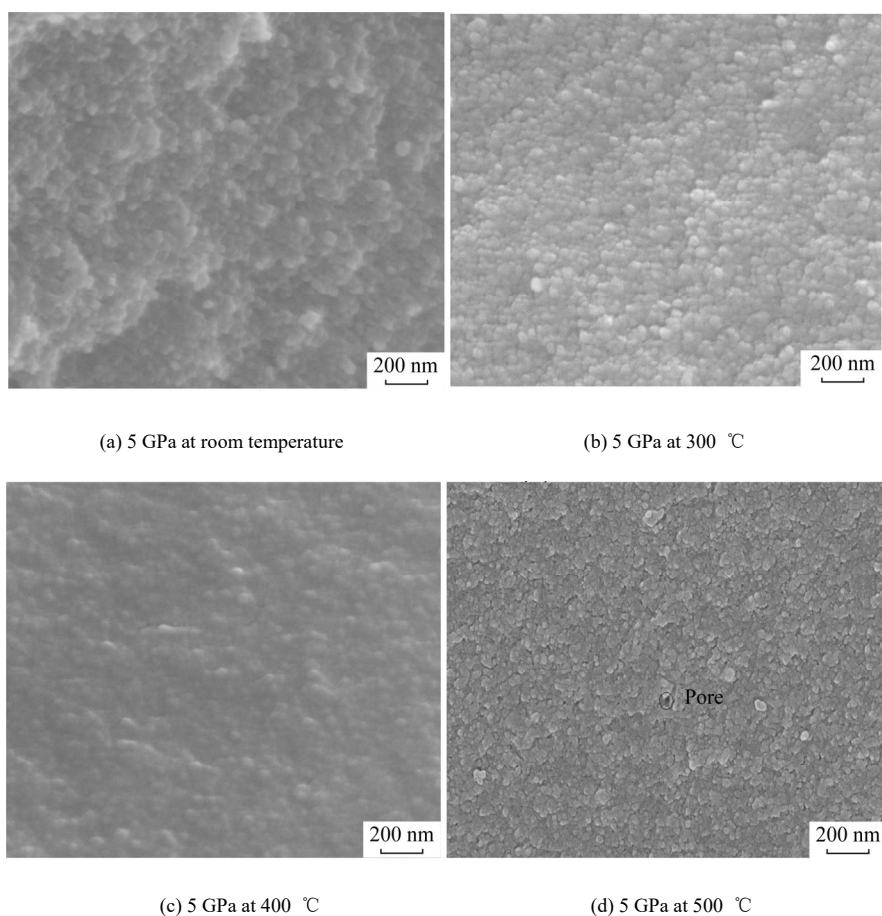


图 3 采用 5 GPa 压力在不同温度所烧结立方氧化铝陶瓷的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of 5 GPa-grade high-pressure sintered γ -Al₂O₃ transparent ceramics in response to various temperature

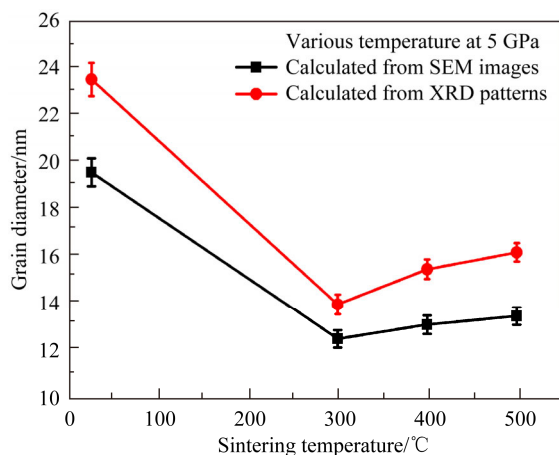
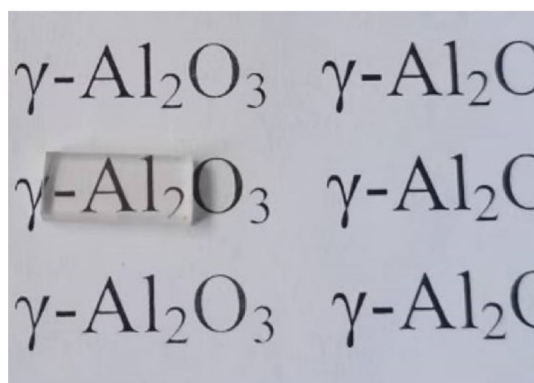


图4 采用 5 GPa 压力在不同温度所烧结立方氧化铝陶瓷的晶粒尺寸

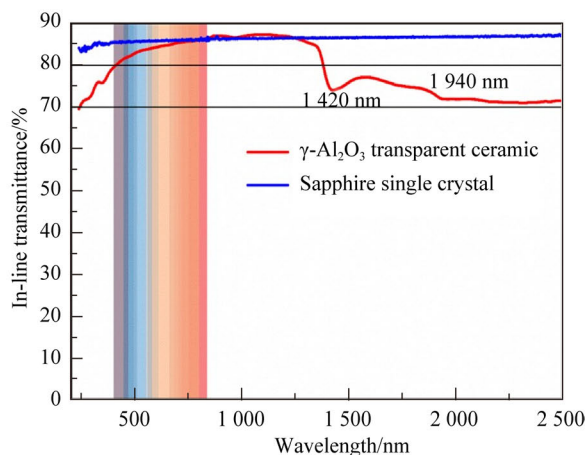
Fig. 4 Grain size of high-pressure sintered γ - Al_2O_3 ceramics as functions of the temperature

2.3 光学性能分析

图 5 是采用 GPa 级高压烧结所制备的 γ - Al_2O_3



(a) Photograph



(b) Optical transmittance

图5 采用 5 GPa 压力在 300 °C 烧结的立方氧化铝透明陶瓷实物照片和立方氧化铝透明陶瓷样品与蓝宝石晶体的透过曲线
Fig. 5 Photograph of γ - Al_2O_3 transparent ceramics sintered by using an applied pressure of 5 GPa at 300 °C and optical transmittance of the γ - Al_2O_3 transparent ceramics sample and the sapphire single crystal

上述结果表明：采用 300 °C 和 5 GPa 烧结所制备的 γ - Al_2O_3 透明陶瓷的光学质量最好。因此，对于 γ - Al_2O_3 透明陶瓷，高压烧结方式本质是一种冷高压烧结模式，因而采用这种模式在低温下(<500 °C)就能获得高质量 γ - Al_2O_3 透明陶瓷。为了对比，对上述最佳条件制备的样品进行了力学、光学和介电性能等综合物性测试，其测试结果和对应的氮氧化铝、镁铝尖晶石和蓝宝石单晶性能参数相比较，其结果如表 1 所示。其中，显微硬度采用标准 Vickers 压痕法计算。结果显示，高压烧结的 γ - Al_2O_3 透明陶瓷的最大硬度值为 16 GPa，略低于蓝宝石单晶(20 GPa^[14])或 γ -AlON 透明微晶陶瓷(18 GPa^[15])，但

陶瓷样品的实物照片及其透过谱。如图 5a 所示，由高压烧结后陶瓷的实物照片进行分析，在 5 GPa 和 300 °C 下所烧结的 γ - Al_2O_3 陶瓷在可见光区域表现出很高的光学透明度，这是由于样品呈现出均匀的微观结构。在 5 GPa 压力下，采用 300 °C 高压烧结的 γ - Al_2O_3 陶瓷具有最佳的光学透光性能，其透过率在 0.68 μm 波长范围达到 86%，如图 5b 所示。与蓝宝石晶体的透过曲线相比，立方氧化铝透明陶瓷在可见光和近红外波段的直线透过率均为 86%，和蓝宝石单晶体在该波段的透光性能一致。尽管高压烧结获得的立方氧化铝纳米透明陶瓷样品在可见光波段透过率接近蓝宝石光学透光性能，但其在近红外波段，尤其位于 1420 nm 和 1940 nm 处存在 2 个特征吸收峰，这些吸收峰的存在被认为是羟基引起的光学吸收^[13]，但这些羟基的形成和演化以及对光学吸收的影响机制，目前还未有清晰的认识。

略高于纳米晶(晶粒尺寸为 30 nm)结构的 MgAl_2O_4 透明陶瓷(15 GPa^[16])，如表 1 所示。众所周知，材料的硬度取决于晶粒尺寸、残余孔隙和化学键等关键性能。因此，结合 γ - Al_2O_3 透明陶瓷的透光谱结果，暗示了 γ - Al_2O_3 透明陶瓷存在的羟基吸收可能是降低 γ - Al_2O_3 透明陶瓷硬度的重要因素。Hall-Petch 关系表明，减小晶粒尺寸可以显著提高材料的硬度和强度，但继续降低晶粒尺寸很可能会出现反常 Hall-Petch 效应，进而导致材料的硬度降低。此外，立方 γ - Al_2O_3 透明陶瓷的抗压强度略低于蓝宝石单晶，但大于 MgAl_2O_4 透明纳米晶陶瓷或 γ -AlON®透明微米晶陶瓷。可喜的是，在这几种透

明陶瓷样品中, 立方 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品在可见光区的透射率最大。此外, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷在 c 轴方向上的介电常数(9.46)仍与蓝宝石相当, 并接近 $\gamma\text{-AlON}$ ®和

MgAl_2O_4 透明陶瓷的介电常数。以上结果表明, 冷高压制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷具有优良的光学性能。

表 1 立方氧化铝纳米透明陶瓷和氮氧化铝透明陶瓷、镁铝尖晶石透明纳米晶陶瓷以及蓝宝石单晶体的性能比较

Table 1 Performance of transparent ceramics materials compared to $\gamma\text{-AlON}$ ® transparent micro-grain ceramics, MgAl_2O_4 transparent nano-grain ceramics and a sapphire single crystal

Materials	Theoretical density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Hardness/GPa	Compressive strength/GPa	In-line transmittance (% @680 nm)	Dielectric constant	Dielectric loss	Reference
$\gamma\text{-AlON}$ ® transparent micro-grain ceramics	3.67	18	380	80%	9.3	0.002 2	[15]
Sapphire single crystal	3.98	20	420	86%	9.4	0.000 5	[14]
MgAl_2O_4 transparent nano-grain (30 nm) ceramics	3.58	15	154	80%	9.2	0.002 7	[16]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transparent nano-grain (14 nm) ceramics	3.67	16	350	86%	9.46	0.001 1	This work

2.4 稀土 Eu^{3+} 掺杂发光性能分析

在上述工作的基础上, 探索了稀土铕掺杂立方氧化铝基质的发光特性。图 6 为在 365 nm 激发波长下, 不同温度焙烧后 Eu^{3+} 掺杂立方氧化铝基质的荧光光谱。如图 6 所示, 当采用低温($<500^\circ\text{C}$)焙烧 0.8% (摩尔分数)或 1% Eu^{3+} 掺杂的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料后, 样品在 400~550 nm 范围均出现 1 个宽光谱的发射峰。众所周知, 该宽带发射峰是归属于二价 Eu^{2+} 的发射, 这表明三价 Eu^{3+} 掺杂立方氧化铝基质能自还原为二价 Eu^{2+} 。目前主要有 2 种方式将三价 Eu^{3+} 转化为二价 Eu^{2+} 。一种是通过在还原气氛或混合气氛下烧结利用还原反应将其还原成二价 Eu^{2+} ; 另一种就是早期苏锵等^[17]提出的自还原法, 即通过基质中变价离子取代法将 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} 。相比于第 1 种方法, 自还原法是一种可以在空气气氛下就能完成 Eu^{3+} 还原过程的制备方法。该方法由于是样品内部进行还原, 因而反应过程均匀, 有利于均匀获得低价离

子掺杂的氧化铝基质材料。在此基础上, 探索了温度对 Eu^{3+} 掺杂立方氧化铝荧光发射的影响规律。如图 6 所示, 当加热温度提高至 300°C 时, 二价 Eu^{2+} 的发射强度最强; 继续提高温度后, 二价 Eu^{2+} 的发射强度逐渐减弱。当加热至 $1\,200^\circ\text{C}$ 后, 二价 Eu^{2+} 的发射强度降低至最低值, 并且呈现出强的三价 Eu^{3+} 的发射。图 7a 为不同 Eu^{3+} 掺杂量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 粉体经 $1\,200^\circ\text{C}$ 焙烧后的发射谱。如图 7a 所示, 对于不同掺杂量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, 当采用 $1\,200^\circ\text{C}$ 焙烧后, 氧化铝样品的荧光光谱均呈现出 685 nm 和 700 nm 的发射谱, 这 2 个发射谱归属于三价 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁。结合图 1 可知, $1\,200^\circ\text{C}$ 焙烧后, 立方结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已完全转变为六方结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 这表明三价的 Eu^{3+} 在六方结构的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不会发生自还原。为了系统对比基质结构对 Eu^{3+} 价态还原的影响, 对立方氧化铝和六方氧化铝进行了相同 Eu^{3+} 的掺杂。图 7b 是分别掺杂 1% Eu^{3+} 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

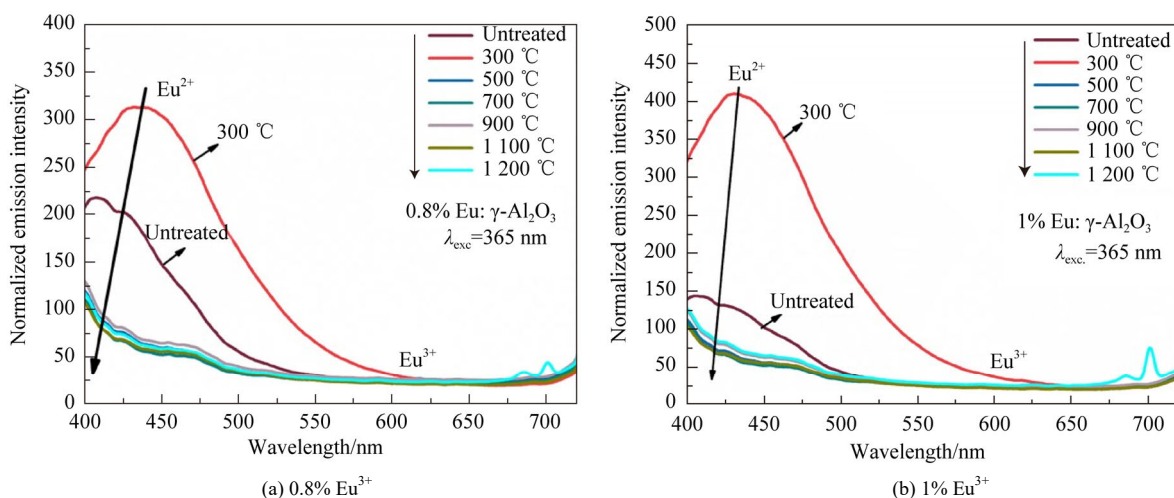


图 6 不同掺杂量 Eu^{3+} : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的光致荧光光谱

Fig. 6 Photoluminescence emission spectra of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped with various contents of Eu^{3+}

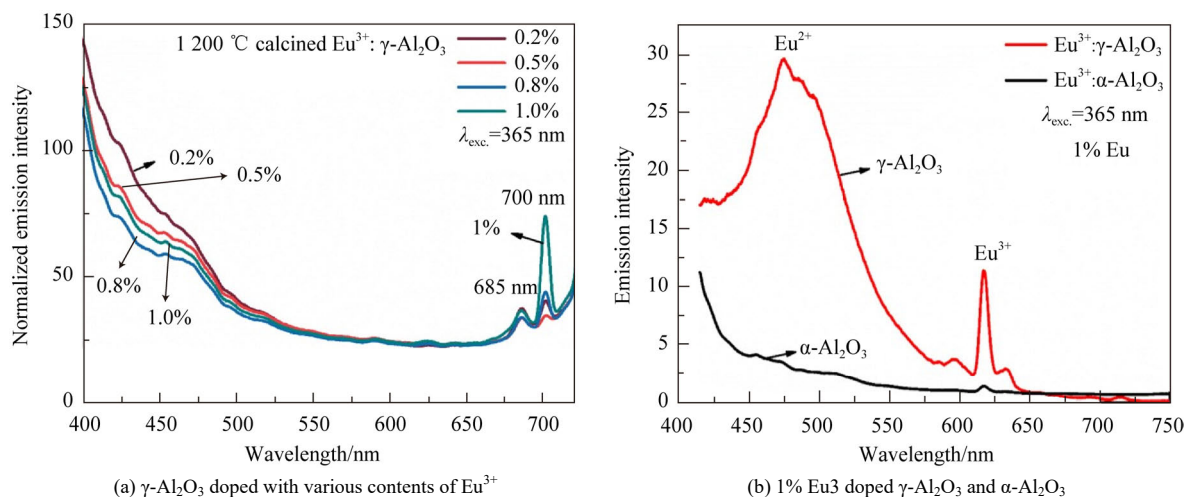


图7 采用1200 °C焙烧的 γ - Al_2O_3 : Eu^{3+} 材料和1% Eu^{3+} 掺杂 γ - Al_2O_3 与 α - Al_2O_3 基质的荧光发射谱

Fig. 7 Photoluminescence emission spectra of γ - Al_2O_3 : Eu^{3+} calcined at 1200 °C and 1% Eu^{3+} doped γ - Al_2O_3 and α - Al_2O_3 powders, respectively

和 α - Al_2O_3 粉体在室温下的发射谱。如图7b所示,三价的 Eu^{3+} 掺杂到 γ - Al_2O_3 基质后呈现出二价 Eu^{2+} 和三价 Eu^{3+} 均发射的荧光光谱,并且二价 Eu^{2+} 的发射带宽显著高于三价 Eu^{3+} 。然而,在六方结构的 α - Al_2O_3 基质中,通过掺杂相同量1% Eu^{3+} 后,其发射谱并没有显示出二价 Eu^{2+} 的宽带发射,这表明,立方结构氧化铝基质具有典型的无序晶体结构,并且这种无序结构更适合掺入变价离子以获得低价离子的宽带发射。结果表明,立方结构的氧化铝具备自还原的能力,但其自还原机理和立方氧化铝局域结构的探索在未来还需要深入研究。

3 结论

1) 采用5 GPa级压力和温度为300 °C烧结条件能获得高光学质量的立方氧化铝透明陶瓷。

2) 高质量的立方氧化铝透明陶瓷在可见光和近红外波段的直线透过率达到86%,并且其晶粒呈现出近球形,平均晶粒尺寸为20 nm, Vickers硬度达16 GPa,电介质常数为9.46,介电损耗为0.001 1。

3) 常压加热条件下, γ - Al_2O_3 经900 °C演变为四方结构 δ - Al_2O_3 相,1000 °C演变为单斜结构 θ - Al_2O_3 相,1100 °C演变为六方结构 α - Al_2O_3 相;然而,5 GPa高压下,温度超过600 °C就会引起 α - Al_2O_3 第二相的形成。

4) 在立方氧化铝基质中掺入三价稀土 Eu^{3+} 后,三价的 Eu^{3+} 能自还原为二价的 Eu^{2+} ,并且从室温加热至300 °C后表现出最强的 Eu^{2+} 发射,但升高温度至500 °C后,其 Eu^{2+} 发射强度减弱,继续升高温度至1200 °C后二价 Eu^{2+} 的发射峰消失,进而完全转

变为三价 Eu^{3+} 的发射。

以上结果表明,立方氧化铝基质适合掺入变价离子,有利于获得低价离子掺杂立方氧化铝的新型功能透明陶瓷材料。

参考文献:

- [1] 陈晗. 类单晶结构氧化铝透明陶瓷的形成机制及制备[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
CHEN Han. Formation mechanism and preparation of alumina transparent ceramics with single crystal-like structure (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [2] 郑国君, 肖文戈, 邱建荣. 玻璃晶化法制备透明陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2478–2491.
ZHENG Guojun, XIAO Wenge, QIU Jianrong. Recent Progress on Preparation of Transparent Ceramics via Glass Crystallization [J]. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(9): 2478–2491.
- [3] COBLE R L. Preparation of transparent ceramic Al_2O_3 [J]. Am Ceram Soc Bull, 1959, 38: 507–510.
- [4] 张学建, 张守丰, 夏晨阳, 等. Tm, Ho:YAG透明陶瓷的制备及性能, 硅酸盐学报, 2020, 48(9): 1455–1459.
ZHANG Xuejian, ZHANG Shoufeng, XIA Chengyang, et al. Preparation and Properties of a Tm, Ho: YAG Transparent Ceramic [J]. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(9): 1455–1459.
- [5] 荆延秋, 刘强, 苏莎, 等. 共沉淀法优化纳米粉体制备高质量的Co: Mg Al_2O_4 透明陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2783–2789.
JING Yanqiu, LIU Qiang, SU Sha, et al. Optimization of Co-precipitated Co:Mg Al_2O_4 Nanopowders for High-transparent Ceramics [J]. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2783–2789.
- [6] PRINS R. On the structure of γ - Al_2O_3 [J]. J Catal, 2020, 392: 336–346.
- [7] WANG F, MA J Z, XIN S H, et al. Resolving the puzzle of single-atom silver dispersion on nanosized γ - Al_2O_3 surface for high catalytic performance[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 529.
- [8] CHEN X T, GUO W, WANG H M, et al. Highly transparent cubic γ - Al_2O_3 ceramic prepared by high-pressure sintering of home-made nanopowders[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(9): 4219–4225.

- [9] ACIKGOZ M, HARRELL J, PAVANELLO M. Seeking a structure-function relationship for γ - Al_2O_3 surfaces[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(44): 25314–25330.
- [10] PAKHARUKOVA V P, YATSENKO D A, GERASIMOV E Y, et al. A study of γ - Al_2O_3 from the viewpoint of 3D nanostructure[J]. *J Solid State Chem*, 2021, 302: 122425.
- [11] COSTA T M H, GALLAS M R, BENVENUTTI E V, et al. Study of nanocrystalline γ - Al_2O_3 produced by high-pressure compaction[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(21): 4278–4284.
- [12] WANG H M, QI J Q, LU Z W, et al. On the densification mechanism of nano grained yttrium aluminum garnet transparent ceramic during high pressure sintering process[J]. *Scr Mater*, 2018, 142: 126–128.
- [13] LU T C, CHANG X H, QI J Q, et al. Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline MgAl_2O_4 ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(21): 213120.
- [14] RATZKER B, WAGNER A, FAVELUKIS B, et al. Optical properties of transparent polycrystalline ruby ($\text{Cr: Al}_2\text{O}_3$) fabricated by high-pressure spark plasma sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(6): 3520–3526.
- [15] TSABIT A M, YOON D H. Transparent polycrystalline γ - AlON fabricated using a hybrid sintering process[J]. *Scr Mater*, 2021, 194: 113715.
- [16] SOKOL M, KALABUKHOV S, DARIEL M, et al. High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS)[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34: 4305–4310.
- [17] WU Z C, SHI J X, WANG J, et al. A novel blue-emitting phosphor LiSrPO_4 : Eu^{2+} for white LEDs[J]. *J Solid State Chem*, 2006, 179(8): 2356–2360.

Microstructure and Photoluminescence of Cubic Alumina Transparent Ceramics Prepared by Cold High-Pressure-Sintering Route

CHEN Xingtao, WEN Senhui, SHA Haowen, ZHANG Yuwei, SHI Yunchuan

(School of Physical and Materials Science, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China)

Extended Abstract

Introduction Transparent ceramics have been developed in the past decades due to their superior performance in optics, lenses, and armor. For their effective use, transparent ceramics exhibit a high optical transmittance from the ultraviolet-visible to the infrared range as well as superior mechanical and thermal properties. Metastable gamma-type aluminum oxide (γ - Al_2O_3) is one of the transition γ - Al_2O_3 crystals with a face-centered cubic crystal structure. γ - Al_2O_3 crystal can theoretically transmit light over a substantial range of wavelengths (from deep ultraviolet to mid-infrared) and exhibit optical qualities comparable to those of single crystal sapphire. However, little work on this ceramic compound as a transparent bulk material has been conducted.

Materials and method γ - Al_2O_3 powder was synthesized by a homogeneous-precipitation method. A solution containing Al^{3+} ions was prepared via dissolving aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.99%) in distilled water. A precipitant solution was prepared with 1.5 mol/L ammonium hydroxide (NH_4HCO_3 , analytical grade) and 0.5 mol/L ammonium hydroxide ($\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, analytical grade) in ethanol and distilled water (a molar ratio of 1:3). A nitrate salt solution was added in dropwise into the precipitant solution by a peristaltic pump at 2.5 mL/min under stirring at 18 °C. After 24 h, the suspension at room temperature was filtered, and the resulting precipitate was washed with distilled water and ethanol. The precipitates were dried in a vacuum drier at 100 °C for 24 h, sieved through a 200-mesh screen, and then calcined in ambient air at 500–1 200 °C for 4 h.

We carried out a series of high-pressure experiments at a temperature range from room temperature to 700 °C and at a pressure range from 3 GPa to 6 GPa. High-pressure sintering experiments were performed by a model mavo press LPR 1 000–400/50 Kawai-type apparatus with a Walker-module (Max Voggenreiter GmbH, Germany) and a model DS6&14 MN cubic press apparatus (China). The Kawai-type apparatus was used to explore the synthesis condition for the γ - Al_2O_3 transparent ceramics, and the cubic press apparatus was employed to acquire the large-size sample. The γ - Al_2O_3 powders prepared as described above were uniaxially dry-pressed at 20 MPa and finally the green bodies were cold-isostatically pressed at 200 MPa. The green bodies were then cold compressed at 3–6 GPa and subsequently heat-treated at 300–700 °C at a heating rate of 20 °C/min and a cooling rate of 10 °C/min. After maintaining this temperature for 20 min, the temperature decreased to room temperature at the same rate and then the pressure was released. The sample chamber temperature was measured directly by a thermocouple (PtRh 6%–PtRh 30%), and the pressure in the sample chamber was calibrated using the phase transitions of Bi, Tl, and Ba at a high pressure.

Results and discussion Cubic gamma-alumina oxide transparent ceramic materials were prepared via high pressure sintering at a pressure of a certain GPa and a lower temperature. The result shows that the optimum optical properties of γ - Al_2O_3 transparent ceramic material with an average grain size of 20 nm sintered at 5 GPa and 300 °C are achieved. The maximum transmittance of 86% can be obtained in the range of 0.6–1.2 μm , compared to that of single-crystal sapphire. The Vickers hardness of cubic γ - Al_2O_3 transparent ceramic is 17 GPa, which is similar to that of a conventional sapphire single crystal. In addition, the dielectric constant (*i.e.*, 9.46) and dielectric loss (*i.e.*, 0.0011) are also comparable to those of sapphire in the *c*-axis direction. For γ - Al_2O_3 doped with Eu^{3+} ions, trivalent Eu^{3+} can be self-reduced to bivalent Eu^{2+} . The most intense Eu^{2+} emission intensity is acquired in γ - Al_2O_3 : Eu^{3+} materials heated at 300 °C and gradually decreases to a minimum value when further improving at 1 200 °C, accompanied by the

increase of trivalent Eu^{3+} ions emission intensity. The cubic alumina matrix has a structural advantage for self-reduction response, and hence is suitable for the incorporation of variable valence ions for acquirement of cubic aluminum oxide functional transparent ceramic materials.

Conclusions The optimum optical properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramic sintered at 5 GPa and 300 °C were achieved. The optical transmittance of high quality $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramic reached 86% in visible and near-infrared wavelength region. The average grain size was 20 nm. The Vickers hardness measured at room temperature was 17 GPa. The dielectric constant and the dielectric loss were 9.46 and 0.001 1, respectively. When heated in air, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ evolved into tetragonal $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase at 900 °C, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase at 1 000 °C, and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase at 1 100 °C, respectively. However, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase started to transform into the mixed phase including metastable phase $\gamma\text{-AlOOH}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ and stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase after sintering at 5 GPa and 600 °C. When the trivalent Eu^{3+} was added into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ matrix, the trivalent Eu^{3+} could self-reduce to the bivalent Eu^{2+} . Also, the most intense Eu^{2+} emission was obtained after heating at 300 °C. However, the emission intensity of Eu^{2+} decreased with the increase of heating temperature to 500 °C. After further heated at 1 200 °C, the emission of Eu^{2+} in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ matrix disappeared, accompanied by the increase in the emission intensity of trivalent Eu^{3+} ions. These results indicated that the cubic alumina matrix could be suitable for the incorporation of variable valence ions, which was conducive to the preparation of cubic aluminum oxide functional transparent ceramic materials.

Keywords transparent ceramics; cubic alumina oxide; microstructure; high-pressure sintering; photoluminescence properties