

真空烧结非计量  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷江小娥<sup>1</sup>, 张魁宝<sup>1,2</sup>, 郭海燕<sup>1</sup>, 曾建军<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010))

**摘 要:** 制备光学性能优异的陶瓷材料是无机材料研究和发展的方向。近年来, 结构与功能一体化的透明陶瓷已是材料研究的热点。非计量  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷采用燃烧法和真空烧结技术成功制备, 通过 X 射线衍射仪、Raman 光谱仪、扫描电子显微镜等测试技术, 研究了 La 含量对相组成、微观结构和光学性能的影响。结果表明, 随着 La 含量的降低, 样品中烧绿石相和缺陷萤石相的共存状态逐渐转变为缺陷萤石相。 $x=0.1$  的样品在红外区域  $2.5\sim 7.0\ \mu\text{m}$  表现出稳定的透过率, 其透过率约为 74.8% (厚度 1 mm), 最大红外截止值在  $8.5\sim 9.0\ \mu\text{m}$ 。 $x=0.2$  的样品在可见光到中红外区域表现出出色的透过率, 并且在 980 nm 波长激发下, 该陶瓷在 684 nm 处呈现出强烈的红光发射, 在 561 nm 处呈现出微弱的绿光发射, 在 446 nm 处呈现出微弱的蓝光发射。此外,  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的透过率光谱中出现大量吸收峰, La 的适量降低有助于提高光学质量。与化学计量  $\text{LaErZr}_2\text{O}_7$  透明陶瓷相比, 非化学计量陶瓷表现出更高的透过率, 在光学基质材料上有很好的潜在应用。

**关键词:** 透明陶瓷; 非计量; 光学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0853-09

网络出版时间: 2024-02-05



随着工业技术的不断进步, 对具有优异性能的光学材料需求日益增长。其中, 具有优异物理化学性能的光学透明陶瓷成为当前研究的热点。自 1962 年 Coble 成功制备出直线透过率为 15% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷以来<sup>[1]</sup>, 各国科学家对于透明陶瓷进行了更深入的探究。迄今为止, 经对陶瓷制备工艺的不断优化和不同陶瓷体系的探索, 研究人员已经能够制备出各种功能的透明陶瓷。其中按材料体系分有氧化物、氮化物、氟化物、硫化物等, 如  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[2]</sup>、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ <sup>[3]</sup>、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[4]</sup>、 $\text{AlON}$ <sup>[5-6]</sup>、 $\text{MgF}_2$ <sup>[7]</sup> 和  $\text{ZnS}$ <sup>[8]</sup> 等。氧化物透明陶瓷是目前报道最为广泛的一种材料, 其研究类型丰富多样, 具有巨大的潜在应用价值。

在氧化物透明陶瓷中, 结构简式为  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  的化合物具有广泛的合成范围。通常情况下, 三价稀土元素占据 A 位, 而四价过渡金属元素则占据 B 位。A、B 位离子半径比( $r_A/r_B$ )是影响  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  型化合物结构的主要因素, 当  $r_A/r_B < 1.46$  时, 其结构为有缺陷的萤石结构; 当  $1.46 \leq r_A/r_B \leq 1.78$  时, 其结构为

有序烧绿石结构; 而当  $r_A/r_B > 1.78$  时, 则呈现为单斜结构<sup>[9]</sup>。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  化合物表现出高密度、相稳定、耐腐蚀以及固溶范围广的特点, 在量子自旋冰<sup>[10]</sup>、热障涂层<sup>[11]</sup>、固体氧化物燃料电池<sup>[12-13]</sup>、闪烁体基质材料<sup>[14]</sup>及核废料固定<sup>[15]</sup>等领域具有广泛的应用。在所有这些应用中, A 位和 B 位阳离子的确切种类至关重要, 其原因为随着成分变化, 化合物性质会发生巨大变化<sup>[16-17]</sup>。据报道, Zou 等<sup>[18]</sup>采用燃烧法和真空烧结成功制备出了在可见光范围内透过率约为 68% (厚度 1.0 mm) 的  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  透明陶瓷。Wang 等<sup>[19-20]</sup>成功合成了  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0\sim 2.0$ ) 透明陶瓷, 在 1100 nm 处的透过率约 73.6%。研究表明由于  $\text{Gd}^{3+}$  的增加改变有效原子序数, 提高了陶瓷的致密度, 可获得更高的 X 射线或  $\gamma$  射线的制动力。因此, 该陶瓷可成为闪烁体基质材料的潜在候选者。

近年来, 非化学计量陶瓷的制备备受关注。Kanai 等<sup>[21]</sup>制备非化学计量的  $\text{Gd}_{3+\delta}(\text{Al,Ga})_{5-\delta}\text{O}_{12}:\text{Ce}$  石榴石闪烁体时, 发现略过量(Gd, Ce)组合物可用

收稿日期: 2023-07-29。 修订日期: 2023-08-17。

基金项目: 国家自然科学基金(52272028); 环境友好能源材料国家重点实验室自主课题(西南科技大学, 21fksy14、22fksy13)。

第一作者: 江小娥(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 张魁宝(1981—), 男, 研究员。

Received date: 2023-07-29. Revised date: 2023-08-17.

First author: JIANG Xiaoe (1998—), female, Master candidate.

E-mail: jxiaoe@126.com

Correspondent author: ZHANG Kuibao (1981—), male, Professor.

E-mail: xiaobao320@163.com

于商业使用的闪烁体, 其具有余辉低、高光学输出的稳定发光特性。Liu 等<sup>[22]</sup>制备含了过量 Lu 的 LuAG:Ce 陶瓷。当质量分数为 4% 时, 透过率达到最高值。在陶瓷烧结过程中, 过量的 Lu 起到“助剂”作用, 提高了光学品质和闪烁性能。Waetzig 等<sup>[23]</sup>在研究 Al 过量的镁铝尖晶石时发现, Al 过量可以改善光学性能。此外, 已有关于制备非化学计量  $A_2B_2O_7$  型透明陶瓷的工作的相关报道。Wang 等<sup>[24]</sup>研究了  $Y_2Ti_2O_7$  透明陶瓷中非计量的影响, 结果显示, 随着 Y 含量的增加, 密度、晶粒尺寸和透过率在超过质量分数 4% 时逐渐增加到最大值, 然后减小。Zhao 等<sup>[25–26]</sup>制备了透过率大于 80% 的非计量  $La_{1.28}Er_{1.28}Zr_2O_{7.84}$  和  $La_{1.28}Yb_{1.28}Zr_2O_{7.84}$  透明陶瓷, 其中掺杂 Yb 的烧绿石型透明陶瓷可用作激光材料应用。Deng 等<sup>[27]</sup>制备了  $La_{1+x}Yb_{1+y}Zr_2O_7$  透明陶瓷, 并指出随着 x 或 y 的变化, 物相组成和微观结构可能会改变, 从而影响陶瓷的光学透过率。Zeng 等<sup>[28]</sup>则制备出  $Gd_{2+x}Zr_2O_{7+3x/2}$  透明陶瓷, 结果显示非化学计量利于能量传递和优化荧光性能。本研究采用燃烧法和真空烧结制备  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  透明陶瓷, 其目的为分析 La 含量对陶瓷最终相组成、形貌和透过率的影响, 并考察非化学计量条件下样品光学性能的变化。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

采用  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  和甘氨酸作为原料。首先, 按比例将 3 种硝酸盐和甘氨酸溶解于装有一定量去离子水中的石英烧杯内, 并使用恒温磁力搅拌器充分混合, 形成硝酸盐溶液。之后加入氨水调节 pH 值至 4, 在 90 °C 条件下搅拌至稠状凝胶时停止。将混合物置于 300 °C 马弗炉燃烧 30 min, 得到蓬松的粉末。再将粉末置于坩埚中, 在 1 200 °C 的马弗炉中进行 2 h 的高温处理制得样品。对合成的粉末球磨和过筛, 并进行冷冻干燥处理。在 15 MPa 压力下保压 3 min 制得素坯( $\phi 15\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ), 然后在 200 MPa 冷等静压 200 s 以促进致密化。将得到的坯体置于马弗炉中 1 400 °C 预烧结 3 h。接着, 在真空度小于  $10^{-3}\text{ Pa}$  的条件下, 以 1 825 °C 烧结 6 h, 并在 1 500 °C 空气中退火 5 h。最后, 对所得陶瓷进行双面抛光至 1 mm 厚度, 并测试其性能。为了进一步观察陶瓷表面形貌, 将经过抛光处理的样品置于 1 500 °C 空气中进行 5 h 的高温腐蚀实验。

### 1.2 样品表征

采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD) 对粉体和陶瓷进行物相分析,  $Cu\ K_\alpha$  射线  $\lambda=0.154\ 426\text{ nm}$ , 扫描步长为  $0.03^\circ$ 。采用 InVia 型 Raman 光谱仪对样品进行物相分析。通过 Ultra-55 型扫描电子显微镜(SEM)观察陶瓷样品的热腐蚀表面和断面形貌。利用 Nano Measurer 软件, 对样品热腐蚀表面的 200 个粒径进行标记统计分析。用 Solidspec-3700 型固体紫外吸收分光光度计测试在 200 nm 至 2 500 nm 波长范围内陶瓷透过率。采用 F-4500 型荧光分光光度计表征  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  透明陶瓷的激发和发射光谱。利用 Spectrum one 型 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)测定  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  透明陶瓷在近中红外波段的直线透过率。用 FLS980 型稳态瞬态荧光光谱分析仪用于陶瓷的上转换发射光谱测试, 所有测试均在室温下进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 结构与相分析

图 1 为非化学计量  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  粉末和陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可见, 所有衍射峰的位置与  $La_2Zr_2O_7$  的标准卡片 JCPDS 71–2363 和  $Er_2Zr_2O_7$  的标准卡片 JCPDS 78–1299 相对应, 可推测出  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  透明陶瓷存在双相结构, 即烧绿石相和缺陷萤石相。经过 1 200 °C 低温处理后,  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  粉末的 XRD 谱中所有衍射峰都不够尖锐, 结晶度较低。此外, 在 XRD 谱中显示出两相共存状态, 并且反应烧绿石结构的 2 个特征峰较为弱化。与煅烧粉末相比,  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  陶瓷的衍射峰变得更加窄且尖锐, 这表明高温烧结后的陶瓷表现出更高的结晶度。由于  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  透明陶瓷的衍射峰与标准卡片相符, 可以推断出该陶瓷存在 2 种相, 即烧绿石相和有缺陷的萤石相。

根据 Subramanian 理论的标准<sup>[9]</sup>, A、B 位阳离子半径比( $r_A/r_B$ )在 1.46~1.78 范围内会出现烧绿石结构。根据该理论, 本研究的粉体与陶瓷( $x \leq 0.4$ )应为单一的烧绿石相。然而,  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  ( $x \leq 0.4$ )粉体与陶瓷却呈现出两相共存的情况。这种两相共存的现象可归因于少量  $Er^{3+}$  掺杂进入了  $La_2Zr_2O_7$  的烧绿石晶格中, 同时少量  $La^{3+}$  掺杂到有缺陷的  $Er_2Zr_2O_7$  萤石晶格中。与煅烧粉体相比,  $La_{1-x}ErZr_2O_{7-3x/2}$  陶瓷随着 A 位非计量比例的增加, 烧绿石结构所呈现的特征峰(331)和(511)逐渐消失; 同时, 萤石结构所对应的衍射峰越来越尖锐。当  $x \leq 0.4$

时, 陶瓷呈现出双相共存状态; 当  $x > 0.4$  时, 则表现出单一无序缺陷的萤石结构。从放大后的 XRD 谱( $2\theta = 28^\circ \sim 32^\circ$ )中也可看出, 随 La 的含量减少, 烧

绿石结构所呈现的衍射峰逐渐宽化直至消失, 而萤石结构所对应的衍射峰逐渐变窄且尖锐。结果表明, La 含量的改变, 会使晶体结构发生变化。

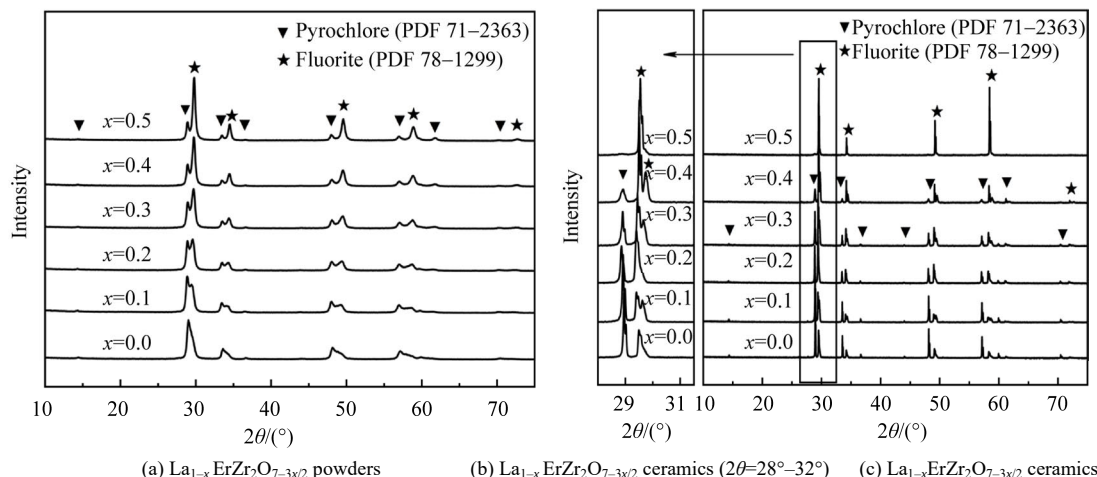


图 1  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  粉体与陶瓷的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  powders and ceramics

采用 Raman 光谱可以更好地分析  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷原子结构的有序性。根据烧绿石相和萤石相中氧离子局部无序引起的主动振动模式差异, 可有效区分两者。因此, 可在  $150 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  的频率范围内通过 Raman 光谱进一步探究 La 含量改变对陶瓷内部结构的影响。图 2 为  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的 Raman 光谱及  $\text{LaErZr}_2\text{O}_7$  透明陶瓷的 Gaussian 拟合谱。由图 2a 可见, 由于系统本身存在无序性, Raman 光谱中的所有峰线都相当宽。与 XRD 谱对照发现, XRD 峰非常尖锐和狭窄, 因此可以排除较小粒径引起的展宽影响。这表明颗粒大小处于微区域, 并且在约  $200, 282, 400 \text{ cm}^{-1}$  和  $635 \text{ cm}^{-1}$  处出现了  $F_{2g}$  活性模式。经分析, 在  $330 \text{ cm}^{-1}$  处的模式归属于  $E_g$

模式。随着 La 含量的降低, 可以清晰地看到当  $x > 0.3$  时, 一种模式在  $635 \text{ cm}^{-1}$  处宽度的变化。根据相关分析<sup>[29]</sup>, 烧绿石中有 6 种 Raman 活性模式, 即  $\Gamma = A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$ 。这些模式中 5 种与  $48f$  氧的振动相关, 而剩下 1 种则与  $8b$  氧的振动相关。对于理想的萤石结构而言, 由于随机分布的氧空位会引起平移对称性丧失, 从而导致 Raman 光谱中的细节丢失,  $F_{2g}$  模式留下<sup>[30]</sup>。随着 A 位非计量比的增加, Raman 模强度减小且宽度增加。振动模式展宽和减弱表明, 非计量会引起化合物的结构变形或晶格畸变。其中, 处于  $330 \text{ cm}^{-1}$  和  $400 \text{ cm}^{-1}$  的  $E_g$  和  $F_{2g}(3)$  2 种活性振动模式发生较小程度移动, 由于  $E_g$  和  $F_{2g}(3)$  2 种活性振动模式主要包括 Zr—O 的拉伸振动以及 La—O 拉伸振动与 O—Zr—O 弯曲振动之间的混合<sup>[31]</sup>。

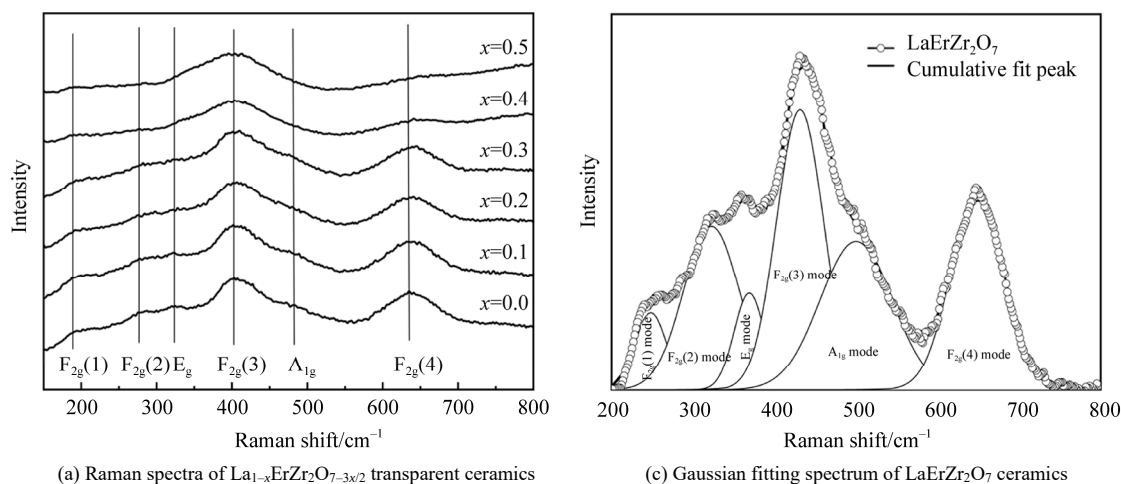


图 2  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的 Raman 光谱与  $\text{LaErZr}_2\text{O}_7$  陶瓷的 Gaussian 拟合谱  
Fig. 2 Raman spectra of  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics and Gaussian fitting spectra of  $\text{LaErZr}_2\text{O}_7$  ceramics

由图 2b 可见, 采用 Gaussian 峰拟合  $\text{LaErZr}_2\text{O}_7$  透明陶瓷的所有 Raman 波段。在约  $330\text{ cm}^{-1}$  处, 强特征烧绿石 Raman 模式的强度相对较弱, 这种减弱与  $48f$  氧振动有关<sup>[31]</sup>。此外, 根据相关分析<sup>[29, 32]</sup>, Raman 峰呈现明显的弱化和增宽现象, 可能与结构紊乱或晶格畸变有关。A 位非计量增加可能会导致晶格畸变。

## 2.2 陶瓷微观结构分析

对陶瓷进行微观形貌表征, 可以利用 Nano Measurer 计算平均晶粒尺寸大小, 以探究 La 含量对其影响。图 3 为  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的热腐蚀表面图。由图 3 可见, 当 La 含量减少较少 ( $x \leq 0.4$ ) 时, 陶瓷存在一些空隙并且晶粒尺寸较小,

这些空隙可能来自热腐蚀过程或高温烧结后晶粒之间的孔隙。然而, 当 La 含量进一步减少时 ( $x > 0.4$ ), 该透明陶瓷显示出几乎完全致密的结构。与  $\text{LaErZr}_2\text{O}_7$  相比, 平均晶粒尺寸显然更大, 由此可知有 2 种不同的晶粒正在生长。La 的含量减少会抑制其中一种晶粒生长并促进另一种晶粒生长; 在 La 含量减少时, 一种晶粒生长受到抑制, 而当 La 含量减少至某一水平时, 则会促进另一种晶粒的生长。在  $x=0.3$  处, 平均晶粒尺寸最小; 而当 La 含量继续减少时, 晶粒逐渐增大并最终转化为单相结构。通过结合 XRD 谱与 Raman 光谱分析可知, 当  $x=0.5$  时, 陶瓷是萤石相, 并且其平均晶粒尺寸为  $96.6\text{ }\mu\text{m}$ 。

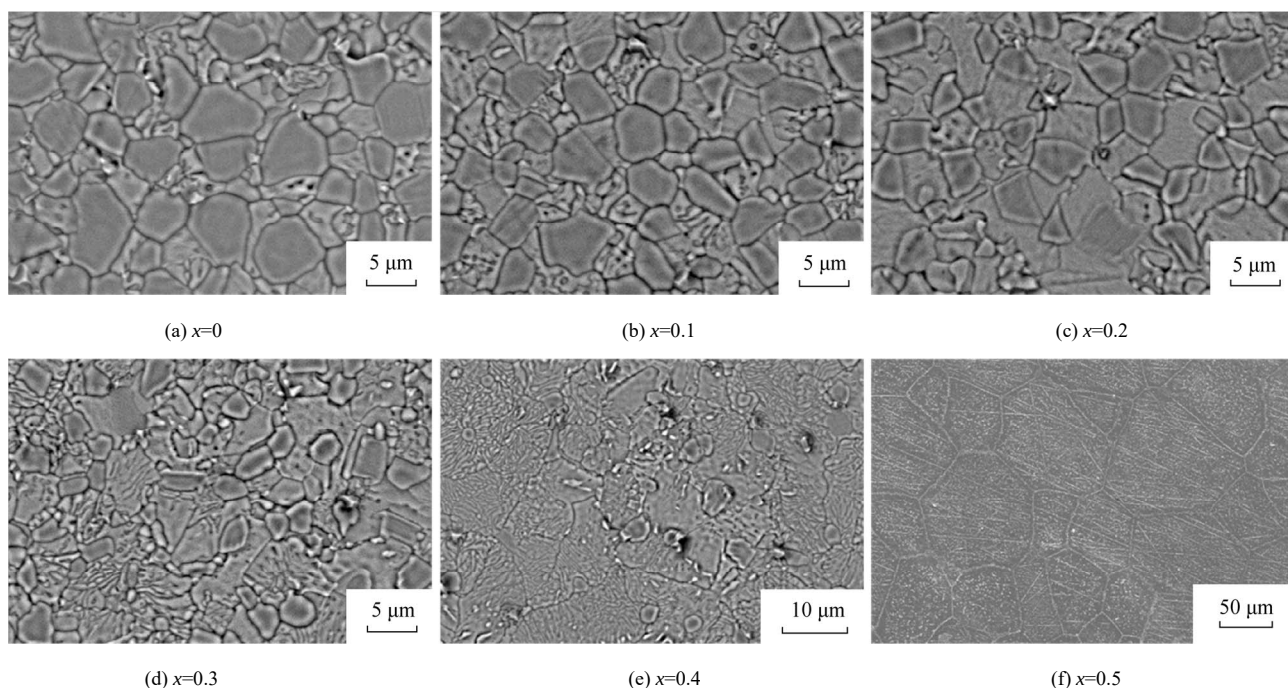


图 3  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的热腐蚀表面图

Fig. 3 Thermal corrosion surface micrograph of  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics

图 4 为  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的断面图。由图 4 可见, La 含量的减少有助于晶粒生长和孔隙减小。 $x=0.2$  时, 其断裂面气孔较少。当  $x=0.4$  和  $x=0.5$  时, 陶瓷的断裂图像变化很大。 $x=0.4$  时, 其陶瓷的断裂面插图中可以清楚地看到, 有小晶粒夹杂在其中。结合其热腐蚀表面分析, 可能由于真空烧结时保温时间不够, 部分小晶粒不能及时形成大晶粒所致。 $x=0.5$  时, 断裂面基本平整, 但是晶界处有很多气孔。这是由于 La 含量的减少导致晶粒尺寸的显著增加, 陶瓷坯体内的气孔不能及时排出所致。

图 5 为  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的透过率曲线及红外透过率曲线。由图 5a 所见, 所有陶瓷样品在

可见光谱区域都表现出一定的透过率。陶瓷的透过率在可见光范围内随着 La 含量的减少而呈先增大后降低的趋势。在透过率曲线中还可以观察到许多吸收峰, 这些吸收峰位于紫外到近红外的波长范围内, 在约  $1600\text{ nm}$  位置的吸收峰最强。显然, La 含量的减少不改变 Er 对光的吸收, 但会改变其透过率。随着  $x$  的增加, 在波长范围为  $200\sim1400\text{ nm}$  时, 当  $x=0.2$  时, 该陶瓷表现出最高透明度, 其最大透过率约  $68.8\%$  (厚度  $1\text{ mm}$ )。结合陶瓷的热腐蚀表面图和断面图分析, 该陶瓷晶界内气孔较少和杂质相对较少, 对光的散射较低, 因此透过率较高。然而, 随着  $x$  继续增加, 其透过率降低, 尤其是在  $1000\text{ nm}$

至 1 400 nm 高波长区域。由图 5b 可见,  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷中少量 La 含量对红外透过率存在影响。 $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷在 2.5~7.0  $\mu\text{m}$  的红外区域表现出良好且稳定的透过率, 其最大红

外截止值在约 8.5~9.0  $\mu\text{m}$ 。当  $x=0.1$  时, 在此区域内其红外透过率约为 74.8%(厚度 1 mm)。以上结果表明适量 La 含量的减少有效消除陶瓷的晶界中的气孔, 改变了陶瓷的透过率。

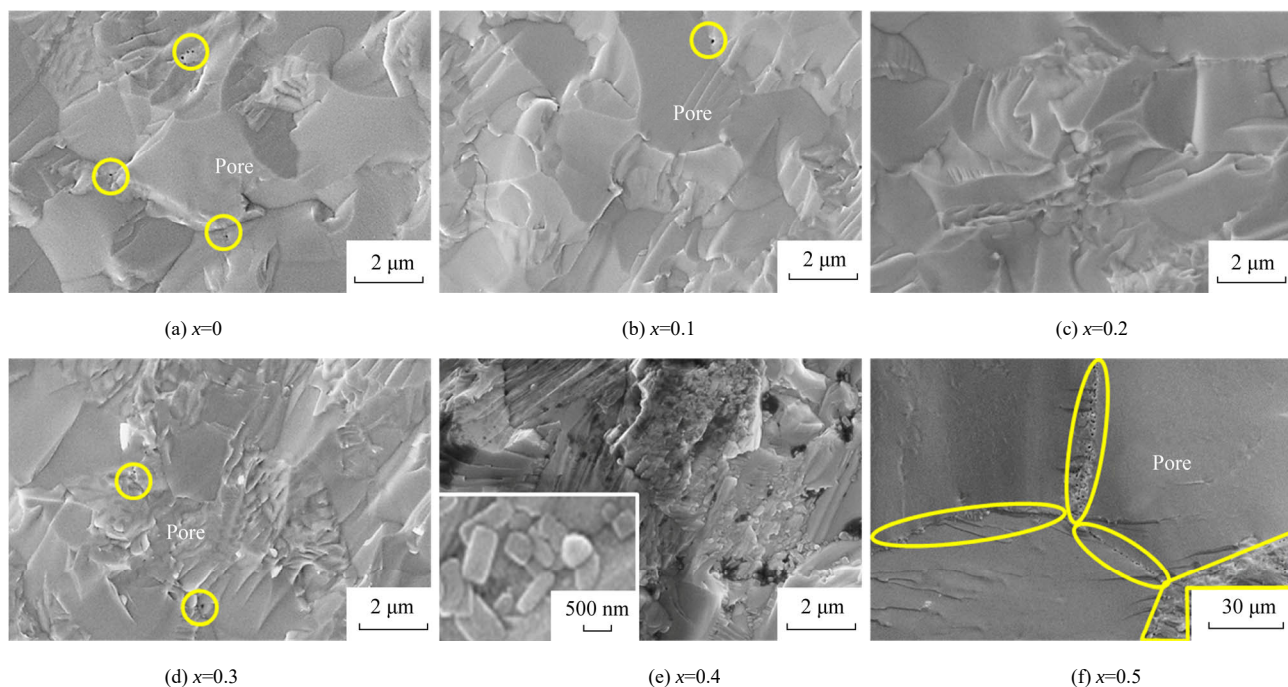


图 4  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的断面图

Fig. 4 Fracture morphologies of  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics

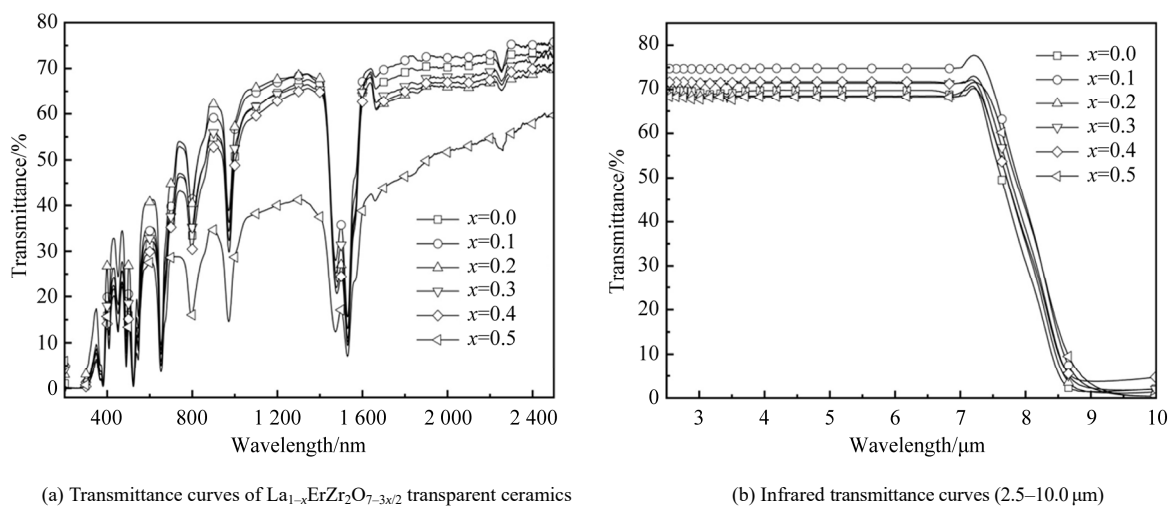


图 5  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的透过率曲线(厚度为 1 mm)与红外透过率曲线

Fig. 5 Transmittance curves of  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics (1 mm in thickness) and infrared transmittance curves

### 2.3 光谱测试及分析

图 6 为  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的激发光谱及发射光谱。由图 6a 所见, 当 La 含量逐渐减小至  $x=0.5$  时, 样品在 345~420 nm 范围内的激发峰强度也逐渐减小。在 560 nm 发射波长监测下, 该陶瓷显示出最强的激发峰(主峰位于 380 nm 处), 该跃迁属于  $\text{Er}^{3+}$

的  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$  跃迁<sup>[33]</sup>。由图 6b 所见, 随 La 含量减至 0.5 时, 样品发射峰强度逐渐减小。最强发射峰位于 560 nm 处, 是由于  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁所致。结合 Raman 光谱可知, La 含量减少导致晶体结构出现晶格畸变和空位, 导致晶胞参数逐渐减小、Er 离子间距离减小, 从而使荧光发射强度逐渐减弱。

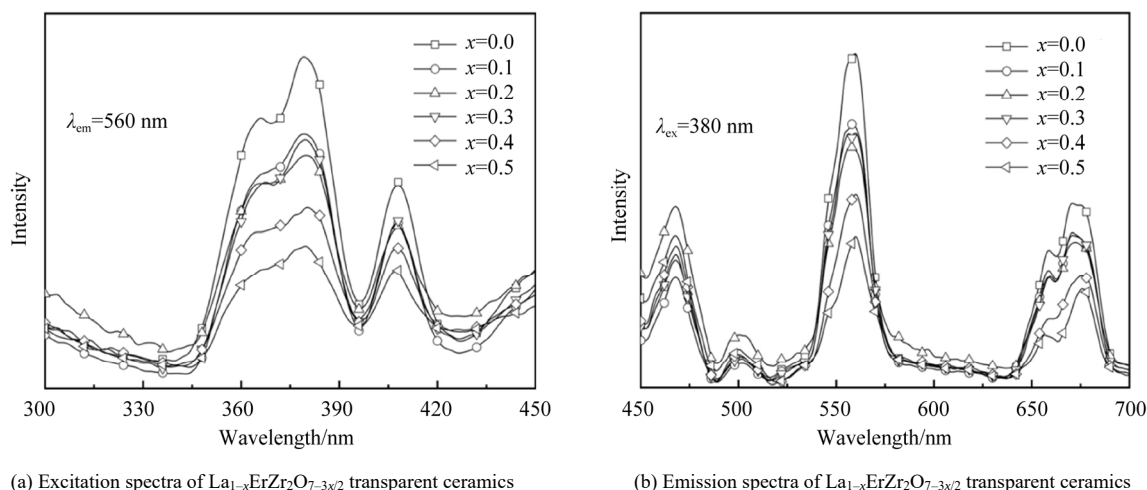


图 6  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷的荧光光谱  
Fig. 6 Fluorescence spectra of  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics

图 7 为  $\text{La}_{0.8}\text{ErZr}_2\text{O}_{6.7}$  透明陶瓷的上转换光谱及在 980 nm 激发下部分  $\text{Er}^{3+}$  能级跃迁机制示意图。由图 7a 所见,  $\text{La}_{0.8}\text{ErZr}_2\text{O}_{6.7}$  透明陶瓷存在 3 个发射峰, 其中以 446 nm 和 561 nm 为中心的发射峰, 分别来自  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁和  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁。位于 684 nm 处的强红色发射, 其来源是  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁。由图 7b 可见, 在 980 nm 激发下,  $\text{Er}^{3+}$  从  $^4\text{I}_{15/2}$  基态吸收(GSA)能级跃迁到  $^4\text{I}_{11/2}$ , 并进一步通过激发态

吸收(ESA1)或能量转移(ETU)过程跃迁到  $^4\text{I}_{7/2}$  能级。 $\text{Er}^{3+}$  在  $^4\text{I}_{7/2}$  能级通过非辐射弛豫返回到  $^2\text{H}_{11/2}$  和  $^4\text{S}_{3/2}$ , 然后再通过辐射跃迁回到基态, 从而产生了 561 nm 处的特征性绿光发射。部分离子在  $^4\text{F}_{9/2}$  能级跃迁到  $^4\text{I}_{15/2}$  基态时产生弱蓝光发射<sup>[34]</sup>。红光发射(即  $^4\text{F}_{9/2}$  能级跃迁至  $^4\text{I}_{15/2}$  能级)主要归因于离子从  $^4\text{I}_{11/2}$  能级到  $^4\text{I}_{13/2}$  能级的非辐射弛豫过程, 再通过激发态吸收(ESA2)跃迁至  $^4\text{F}_{9/2}$  能级。

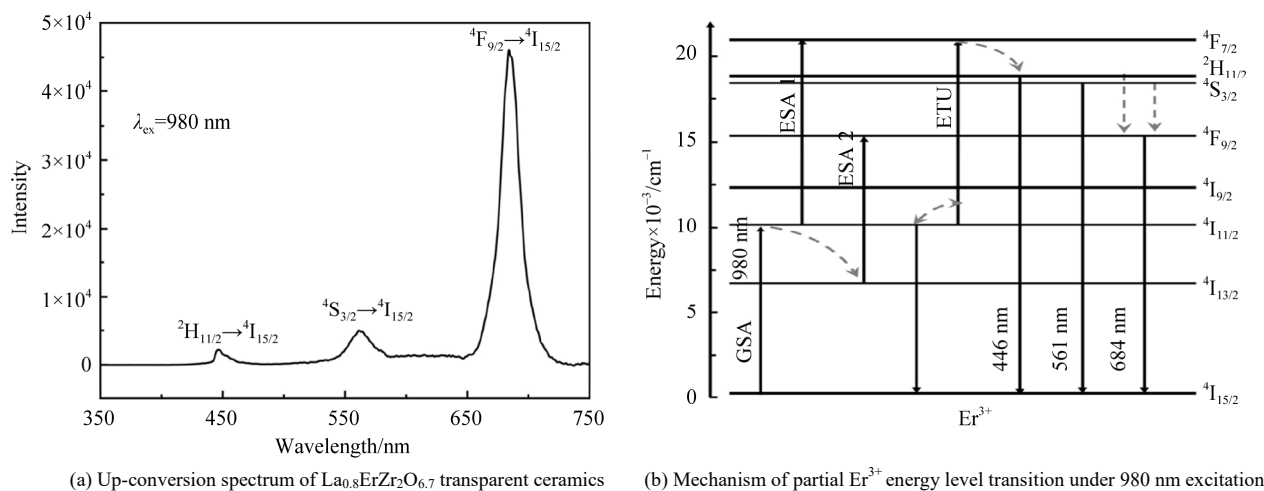


图 7  $\text{La}_{0.8}\text{ErZr}_2\text{O}_{6.7}$  透明陶瓷的上转换光谱与部分  $\text{Er}^{3+}$  能级跃迁机制

Fig. 7 Up-conversion spectrum of  $\text{La}_{0.8}\text{ErZr}_2\text{O}_{6.7}$  transparent ceramics and mechanism of partial  $\text{Er}^{3+}$  energy level transition

### 3 结论

综上所述, 本研究采用燃烧法和高温真空烧结制备了微米级粒径的  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  透明陶瓷。随 La 含量的逐渐减少, 陶瓷的透过率在可见光范围内呈现先增加后降低的趋势, 适度减少 La 含量有利于提高光学质量。当  $x=0.2$  时, 该陶瓷在 200~1 400 nm

波长范围内表现出最大的透过率值为 68.8% (厚度 1 mm)。在 980 nm 波长激发下, 该陶瓷呈现出 684 nm 处的强烈的红光发射, 并在 561 nm 处呈出微弱的绿光发射以及在 446 nm 处微弱的蓝光发射。结合 XRD 谱、Raman 光谱和热腐蚀表面图的分析, 随着 La 含量减少, 该陶瓷呈现出从烧绿石相和萤石相向萤石相转变的趋势。当  $x=0.5$  时, 该陶瓷表现为萤石

相, 平均晶粒尺寸为  $96.6\ \mu\text{m}$ 。根据陶瓷在红外区域的透过率曲线, 当  $x=0.1$  时, 陶瓷在  $2.5\sim 7.0\ \mu\text{m}$  的红外区域表现出稳定的透过率, 约为 74.8%, 且其最大红外截止值较长。

## 志谢

非常感谢张魁宝老师悉心指导和支持, 以及给予宝贵建议, 使得实验顺利进行。同时也衷心感谢分析测试中心的谢瑞士老师、贾茹老师、刘永刚老师、马拥军老师给予实验测试的大力支持。此外, 还要特别感谢郭海燕师姐、曾建军师兄在实验中所提供的指导。

## 参考文献:

- [1] Colbe R L. Transparent alumina and method of preparation [P]. US Patent, 026210. 1962.
- [2] BELYAKOV A V, LEMESHEV D O, LUKIN E S, et al. Optically transparent ceramics based on yttrium oxide using carbonate and alkoxy precursors[J]. *Glass Ceram*, 2006, 63(7/8): 262–264.
- [3] 武小娟, 王明远, 张翼飞, 等.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  透明陶瓷粉体的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(1): 137–140.  
WU Xiaojuan, WANG Mingyuan, ZHANG Yifei, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2016, 35(1): 137–140.
- [4] 路宽. SPS 烧结  $\text{AlN}/\text{MgO}/\text{La}_2\text{O}_3$  复合掺杂多晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  透明陶瓷[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.  
LU Kuan. Spark plasma sintering of translucent polycrystalline silicon nitride ceramic with  $\text{AlN}/\text{MgO}/\text{La}_2\text{O}_3$  as composite additives[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2014.
- [5] 李建民. AION 透明陶瓷的光学性能优化研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2021.  
LI Jianmin. Optimization of optical properties of AION transparent ceramics[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [6] 郭惠露. AION 透明陶瓷的微观结构及其对光学和力学性能的影响[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2019.  
GUO Huilu. The effect of microstructure of AION transparent ceramics on the optical and mechanical property[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [7] 曹卫平.  $\text{MgF}_2$  红外透明陶瓷的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.  
CAO Weiping. Study on preparation and properties of  $\text{MgF}_2$  Infrared transparent ceramics[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [8] 李江, 田丰, 刘子玉. 中红外激光陶瓷的研究进展与展望[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(8): 1467–1487.  
LI Jiang, TIAN Feng, LIU Ziyu. *J Synth Cryst*, 2020, 49(8): 1467–1487.
- [9] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, SUBBA RAO G V. Oxide pyrochlores—A review[J]. *Prog Solid State Chem*, 1983, 15(2): 55–143.
- [10] MORRIS D J P, TENNANT D A, GRIGERA S A, et al. Dirac strings and magnetic monopoles in the spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [J]. *Science*, 2009, 326(5951): 411–414.
- [11] ZHANG H S, WEI Y, LI G, et al. Investigation about thermal conductivities of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  doped with calcium or magnesium for thermal barrier coatings[J]. *J Alloys Compd*, 2012, 537: 141–146.
- [12] WUENSCH B J, EBERMAN K W, HEREMANS C, et al. Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature[J]. *Solid State Ion*, 2000, 129(1/4): 111–133.
- [13] PIRZADA M. Oxygen migration in  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlores[J]. *Solid State Ion*, 2001, 140(3/4): 201–208.
- [14] JI Y M, JIANG D Y, FEN T, et al. Fabrication of transparent  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  ceramics from combustion synthesized powders[J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40(3): 553–559.
- [15] EWING R C, WEBER W J, LIAN J E. Nuclear waste disposal—pyrochlore ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(11): 5949–5971.
- [16] RITTMAN D R, TURNER K M, PARK S, et al. High-pressure behavior of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlore ( $\text{A}=\text{Eu}, \text{Dy}$ ;  $\text{B}=\text{Ti}, \text{Zr}$ )[J]. *J Appl Phys*, 2017, 121(4): 045902.
- [17] DIAZGUILLEN J, DIAZGUILLEN M, PADMASREE K, et al. High ionic conductivity in the pyrochlore-type  $\text{Gd}_{2-y}\text{La}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$  solid solution ( $0\leq y\leq 1$ )[J]. *Solid State Ion*, 2008, 179(38): 2160–2164.
- [18] ZOU X Q, ZHOU G H, YI H L, et al. Fabrication of transparent  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics from combustion-synthesized powders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(4): 1002–1004.
- [19] WANG Z J, ZHOU G H, QIN X P, et al. Fabrication of  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$  transparent ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(4): 643–646.
- [20] WANG Z J, ZHOU G H, QIN X P, et al. Transparent  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics obtained by combustion method and vacuum sintering[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 585: 497–502.
- [21] KANAI T, SATOH M, MIURA I. Characteristics of a nonstoichiometric  $\text{Gd}_{3+\delta}(\text{Al}, \text{Ga})_{5-\delta}\text{O}_{12}$ : Ce garnet scintillator[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(2): 456–462.
- [22] LIU S P, FENG X Q, NIKL M, et al. Fabrication and scintillation performance of nonstoichiometric  $\text{LuAG}:\text{Ce}$  ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(2): 510–514.
- [23] WAETZIG K, KRELL A. The effect of composition on the optical properties and hardness of transparent Al-rich  $\text{MgO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$  spinel ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(3): 946–953.
- [24] WANG X J, XIE J J, WANG Z J, et al. Fabrication and properties of  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  transparent ceramics with excess Y content[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(8): 9514–9518.
- [25] ZHAO W W, ZHANG K B, LI W W, et al. Fabrication and optical properties of transparent  $\text{LaErZr}_2\text{O}_7$  ceramic with high excess contents of La and Er[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 11717–11722.
- [26] ZHAO W W, ZHANG K B, HE Z S, et al. Vacuum sintering of highly transparent  $\text{La}_{1.28}\text{Yb}_{1.28}\text{Zr}_2\text{O}_{7.84}$  ceramic using nanosized raw powders[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(11): 12535–12538.
- [27] DENG T, ZHANG K B, LIU K, et al. Vacuum sintering of highly transparent  $\text{La}_{1+x}\text{Yb}_{1+y}\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics with excess La and Yb contents[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(3): 2106–2113.
- [28] ZENG J J, ZHANG K B, CHEN D M, et al. Preparation of non-stoichiometric  $\text{Gd}_{2+x}\text{Zr}_2\text{O}_{7+3x/2}$  transparent ceramics by vacuum sintering[J]. *Opt Mater*, 2021, 121: 111575.
- [29] SCHEETZ B, WHITE W. Characterization of anion disorder in zirconate  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  compounds by Raman spectroscopy[J]. *J Am Ceram Soc*, 1979, 62: 468–470.

- [30] MANDAL B P, BANERJI A, SATHE V, et al. Order-disorder transition in  $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore solid solution: An X-ray diffraction and Raman spectroscopic study[J]. J Solid State Chem, 2007, 180(10): 2643–2648.
- [31] MANDAL B P, KRISHNA P S R, TYAGI A K. Order-disorder transition in the  $\text{Nd}_{2-y}\text{Y}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$  system: probed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. J Solid State Chem, 2010, 183(1): 41–45.
- [32] MICHEL D, PEREZ Y JORBA M, COLLONGUES R. Etude de la transformation ordre-desordre de la structure fluorite a la structure pyrochlore pour des phases  $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{Ln}_2\text{O}_3$ [J]. Mater Res Bull, 1974, 9(11): 1457–1468.
- [33] 代雨航, 李剑, 张莹, 等. Er, Yb :  $(\text{LaLu})_2\text{O}_3$  透明陶瓷制备及上转换发光性能[J]. 发光学报, 2018, 39(4): 488–493.
- DAI Yuhang, LI Jian, ZHANG Ying, et al. Chin J Lumin, 2018, 39(4): 488–493.
- [34] WANG L R, LU B, LIU X, et al. Fabrication and upconversion luminescence of novel transparent  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(4): 1767–1772.

## Preparation of Non-stoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$ Transparent Ceramics *via* Vacuum Sintering

JIANG Xiaoe<sup>1</sup>, ZHANG Kuibao<sup>1,2</sup>, GUO Haiyan<sup>1</sup>, ZENG Jianjun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Conventional transparent materials mainly include glass and polymers, and the materials both are widely used. However, they have shortcomings such as low mechanical strength, strong infrared spectral absorption, and unstable chemical properties, which restrict their applications. The degradation of the service environment for materials and the increasing strength requirements have generated an urgent demand for the development of transparent materials with the superior performance. The preparation of ceramic materials with superior optical properties becomes an important aspect in the development of inorganic materials, and the structure and function of the integration of transparent ceramics is a hot spot in materials research. The existing transparent ceramics with various functions can be prepared through the continuous optimization of the ceramic preparation process and the exploration of different ceramic systems. However, enhancing their optical properties is a challenge.  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlore ceramics have excellent properties that can break through the limitations of conventional material design and broaden the application prospects. The preparation of non-stoichiometric ceramics has attracted recent attention, but research in this aspect is still in its nascent stage. In this paper,  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics were synthesized *via* combustion sintering with subsequent combustion. The impact of La content on the phase composition, morphology, and transmittance of ceramics was investigated, and the optical properties of the ceramics under non-stoichiometric conditions were analyzed.

**Materials and method**  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and glycine were used. The ceramic powder was prepared by a combustion method, and the powder was subsequently shaped into blocks through ball milling, freeze drying and cold isostatic pressing. After the samples were pre-sintered, they were sintered in vacuum ( $<10^{-3}$  Pa) at 1 825 °C for 6 h, and then subjected to subsequent treatment to obtain transparent ceramics.

The phase compositions of powders and ceramics were analyzed by a model X'Pert Pro X-ray diffractometer (XRD) at Cu  $K_\alpha$  rays  $\lambda$  of 0.154 426 nm with a scanning step size of 0.03°. The structure and chemical composition of the sample were determined by a model InVia Raman spectrometer. The hot corrosion surface and cross-sectional morphology of ceramics were examined by a model Ultra-55 scanning electron microscope (SEM). The 200 particle sizes of their thermally eroded surfaces were labeled and statistically analyzed by a software named Nano Measurer. The ceramic transmittance was tested in the wavelength range from 200 nm to 2 500 nm by a model Solidspec-3700 solid ultraviolet absorption spectrophotometer. The fluorescence spectra of  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics were characterized by a model F-4500 fluorescence spectrophotometer. The linear transmittance of  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics in the near-mid infrared band was measured by a model Spectrum Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). The up-conversion emission spectra of ceramics were determined by a model FLS980 steady-state transient fluorescence spectrometer.

**Results and discussion** For the prepared non-stoichiometric  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics, changes in the crystal structure occur at different La contents in the A-site. For instance, the coexistence of the dual phase in the ceramic gradually transitions to single-phase when La content in the A-site decreases. The lattice distortions in the internal structure of ceramics appear as the nonstoichiometry in the A-site increases.

$\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics exhibit a good and stable transmittance in the infrared range of 2.5–7.0  $\mu\text{m}$ . In the wavelength range of 200–1 400 nm,  $\text{La}_{0.8}\text{ErZr}_2\text{O}_{6.7}$  transparent ceramic has the maximum transparency with a transmittance of approximately 68.8% (1.0 mm in thickness). The main reason for the high transmittance of the ceramic is due to the presence of a few

pores and impurities in the grain boundaries, resulting in a lower light scattering. The appropriate reduction of La content effectively eliminates the pores in the grain boundaries of the ceramic and alters the transmittance of the material. Under laser excitation at 980 nm,  $\text{La}_{0.8}\text{ErZr}_2\text{O}_{6.7}$  transparent ceramic exhibits three emission peaks, including two main emission peaks centered at 446 nm and 561 nm, which originate from the  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  and  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  transitions of  $\text{Er}^{3+}$ , respectively. Besides, the intense red emission located at 684 nm originates from the  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  leap. The fluorescence emission intensity gradually weakens as La content decreases. The possible reason is that the decrease in La content leads to the lattice distortion and vacancies in the crystal structure, resulting in a decrease in the cell parameters and the distance between Er ions.

**Conclusions** Non-stoichiometric  $\text{La}_{1-x}\text{ErZr}_2\text{O}_{7-3x/2}$  transparent ceramics with the micron-sized particles were synthesized *via* combustion sintering and subsequent combustion. The results showed that the La content could have an impact on the ultimate phase composition, morphology and transmittance of the ceramics. The transmittance of ceramics in the visible light range firstly increased and then decreased as the La content decreased, and the moderate decrease of La content could favor the improvement of the optical quality. The ceramic with  $x$  of 0.2 had a superior transmittance in the visible to mid-infrared region. As the La content decreased, there existed a gradual transition from a coexistence of pyrochlore phase/defective fluorite phase to predominantly defective fluorite phase in the ceramic, and the average grain size was  $96.6\text{ }\mu\text{m}$  at  $x$  of 0.5. The ceramic with the thickness of 1.0 mm and  $x$  of 0.1 in the infrared range of  $2.5\text{--}7.0\text{ }\mu\text{m}$  exhibited a stable transmittance level (*i.e.*, 74.8%).

**Keywords** transparent ceramics; non-stoichiometry; optical performance