

物理学

# 氧化铝保护涂层在铷光谱灯中的应用

冯浩<sup>1</sup> 崔敬忠<sup>1</sup> 李冠斌<sup>2</sup> 张玲<sup>1</sup>

(兰州空间技术物理研究所<sup>1</sup>, 兰州 730000; 兰州理工大学<sup>2</sup>, 兰州 730050)

**摘要** 铷光谱灯(铷灯)是光抽运铷原子钟的关键部件。在长期工作过程中,铷灯内的铷原子通过化学反应和物理扩散与玻璃泡内壁发生相互作用,引起铷量的快速消耗和光谱性能退化,影响铷原子钟的可靠性。以硝酸铝为前驱物,氨水为沉淀剂,硝酸为胶溶剂,用溶胶凝胶法制备了平均粒径约35 nm的勃姆石( $\gamma$ -AlOOH)溶胶。采用浸涂法在铷灯泡内表面制备了厚度约3  $\mu\text{m}$ 的透明氧化铝涂层,在可见和近红外范围的平均透过率大于90%。表面形貌观察显示:涂层均匀致密、表面的平整度和连续性较好,且向玻璃基体发生了明显的渗透现象。6个月铷消耗量跟踪测试表明:透明氧化铝涂层对铷和玻璃表面的反应及扩散的阻滞能力较普通硬玻璃有明显提高,有涂层铷灯的铷量消耗较无涂层铷灯的铷量消耗减少了50%以上。

**关键词** 铷光谱灯 氧化铝 保护涂层 铷量消耗  
中图分类号 O433.4; 文献标志码 A

铷光谱灯是汽泡式光抽运铷原子钟的核心部件,为铷钟物理部分提供稳定的抽运光。其特征谱线激发的铷原子超精细能级跃迁频率是铷原子钟输出频率的基准<sup>[1]</sup>。铷光谱灯在长期工作过程中,铷原子通过化学反应和物理扩散与玻璃泡壁发生相互作用,引起铷量的快速消耗和光谱性能退化,导致铷光谱灯的使用寿命降低和工作模式转变,影响铷原子钟的可靠性<sup>[2]</sup>。氧化铝涂层具有耐高温、机械强度高、耐腐蚀、清洁无毒等特点,广泛用于过滤、分离及催化等领域。溶胶-凝胶法是制备氧化铝涂层的主要方法之一,与其他传统镀膜方法相比,其制备条件简单,容易调控参数,可制备出孔径均匀、粒径分布窄、质量可靠的透明氧化铝涂层<sup>[3]</sup>。

氧化铝涂层的溶胶-凝胶法制备分为有机方法和无机方法。前者是通过金属醇盐的水解与缩聚而形成溶胶。这种方法需要大量的水、有机溶剂,因而在干燥时溶剂大量挥发而产生残余应力易引起龟裂,所以制得的薄膜厚度有一定的限制。无机方法是经过向溶液中加入一定量的胶溶剂使制得的氧化物颗粒稳定地悬浮在某种溶剂中而形成溶胶。这种方法可制得多层氧化物涂层而不开裂<sup>[4]</sup>。同时,避免了大量有机残余杂质和化学性质活泼的碱金属铷发生反应的可能性。

以硝酸铝为前驱物,水为溶剂,硝酸为胶溶剂,采用沉淀法制备了勃姆石( $\gamma$ -AlOOH)溶胶,应用旋涂法和浸涂法分别在高硼硅玻璃基片和铷灯泡内表面制备了透明氧化铝涂层,并对涂层在烧结过程中的物理化学变化以及涂层的形貌进行了研究。实验结果表明,该方法既避免了有机法中大量有机溶剂的使用在后处理中引起的涂层开裂和较大空隙率,又避免了分散法中采用酸作胶溶剂在涂层中引入其它杂质,因而是一种简单易行的制备氧化铝涂层的方法。以无机盐为先驱物制备氧化铝涂层多以分离膜为主,对其作为保护膜在玻璃耐碱金属扩散方面的研究甚少,缺乏相关理论和实验研究。

## 1 实验方法

### 1.1 勃姆石溶胶的配置

称取0.02 mol的(A. P. 天津凯信化学工业有限公司)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,配成0.5 mol/L的溶液。在室温下边搅拌边缓慢的滴加1 mol/L的氨水(A. P. 白银良友化学试剂有限公司),滴至pH = 7.8时成为雪花状大块沉淀,至pH = 8.3时沉淀逐渐转化为细密的颗粒状沉淀。将该沉淀悬浊液在真空抽滤装置中用去离子水抽滤洗涤3次以上,去除沉淀中的 $\text{NO}_3^-$ 离子<sup>[5]</sup>。

取已洗涤的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀(滤饼)称量后放入锥形瓶中,加入一定量的去离子水,在85  $^\circ\text{C}$ 重新高速分散搅拌(IKA可加热磁力搅拌器,转速3 000 r/min)制备固含量为5%勃姆石溶胶。沉淀分散均匀后,加入硝酸(A. P. 白银良友化学试剂有限公司)作为胶溶剂回溶,当胶体的pH达到3.5持续恒

2014年5月13日收到

航天科技集团青年创新基金  
(WB0547820)资助

第一作者简介:冯浩(1973—),男,博士,高级工程师。研究方向:原子频标的研制。E-mail: 13919332340@139.com。

温搅拌 1 h 后形成透明的勃姆石水溶胶。在搅拌过程中,及时加入水以补偿水的蒸发损失。最后,将胶体溶液密封放入 65 °C 的恒温干燥箱内陈化 24 h,得到透明的淡蓝色勃姆石( $\gamma$ -AlOOH)溶胶。

### 1.2 涂层制备

在涂层制备前用孔径 0.15  $\mu\text{m}$  的亲水性微孔滤膜过滤胶体,滤除发生团聚的较大颗粒物。将固含量为 5% 的勃姆石溶胶用旋转涂覆法涂敷在的洁净的硼硅玻璃基底上。在 2 000 r/min 的转速下甩胶 15 s 后,在 120 °C 的真空干燥箱内预烧 10 min,最后根据高硼硅玻璃的退火温度点在 560 °C 的管式退火炉内退火 1 h 形成氧化铝涂层。为了得到一定厚度的薄膜,需经多次的甩胶、预烧。

钷光谱灯制作所用玻璃是国产仿派克斯北京特硬玻璃(BJTY),灯泡直径  $\Phi 10 \pm 0.1$  mm。用医用注射器将氧化铝溶胶注入灯泡,内表面浸涂均匀后将残余的溶胶液抽除。为了使溶胶能够在灯泡内表面分散均匀,用干燥的、低压力( $< 0.1$  MPa)高纯氮气沿灯泡泡坏的排气管开口端吹扫。吹扫氮气的压力不宜过高,以免溶胶在未牢固附着前被剥离。最后放入真空干燥箱内镀膜处理。经过以上的工序反复涂敷 3 次氧化铝溶胶,再用与基片相同的退火制度处理玻璃灯泡。

### 1.3 测试方法

采用 Zetasizer Nano ZS 激光散射粒度分析仪测量勃姆石溶胶的粒径分布。NETZSCH STA 449C 型综合差热分析仪对凝胶样品进行测试,升温速度为 5 °C/min,测定温度范围为室温至 1 100 °C。采用 Philips XPert 型 X-Ray 衍射仪分析涂层的表面结晶情况,Hitachi S-520 型扫描电镜观察钷灯玻璃内表面涂层的表面和断面形貌。

基片上涂层的光谱测试在 PerkinElmer 公司 Lambda900 型双光源双光束 UV/VIS/NIR 分光光度计上完成,测量范围 200 ~ 1 500 nm,扫描步长 1 nm。涂层对钷和玻璃相互作用的保护能力以钷灯正常工作 6 个月后钷的消耗量来评估。钷量测量采用 NETZSCH 公司的 DSC-204F1 差示扫描量热仪。钷量测量中,待测钷灯泡(样品)和未充钷的空玻璃泡(参比物)以相同加热速率被加热。当样品钷灯泡中的钷发生熔解时,仪器可以敏感地检测到两者之间的热流差,从而获得以温度(或时间)为横坐标,以待测样品与参比物间温差为零时所吸收的热量为纵坐标的扫描曲线<sup>[6]</sup>。因为固体在熔融过程中所吸收的热量与样品质量成正比,而钷的标准热焓值已知,用 DSC 测量样品钷所吸收的热量即可推算其质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 勃姆石溶胶向凝胶及 $\gamma$ -氧化铝的转化

勃姆石溶胶的粒度分布曲线如图 1 所示,已制备的勃姆石溶胶的粒度主要分布在 20 ~ 50 nm 之间,平均粒径为 35 nm,溶胶整体呈淡蓝色,具有明显的丁达尔现象。在常温下密封保存数日无胶体聚沉现象。

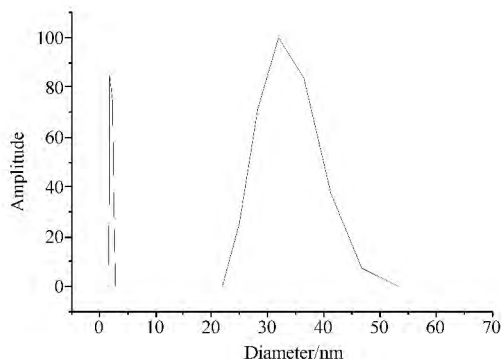


图 1 勃姆石溶胶的粒度分布曲线

Fig. 1 Size distribution of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> boehmite sol

氧化铝溶胶在 95 °C 下适当浓缩,放置一段时间后形成氧化铝凝胶。对氧化铝凝胶进行 TG-DSC 测试,测试结果如图 2 所示。

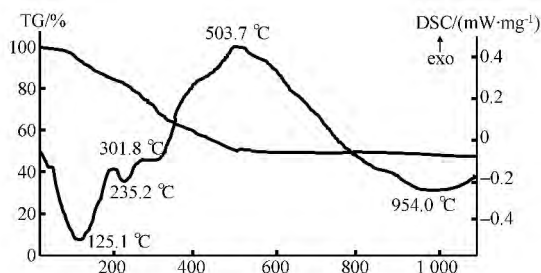


图 2 勃姆石凝胶的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curve of boehmite gel

图 2 中,520 °C 以上的重量损失不明显。520 °C 以下的重量损失主要是勃姆石脱水,杂质挥发及生成过渡氧化铝。125 °C 的吸热峰是由于勃姆石表面的物理吸附水挥发引起的,对应于 TG 曲线上 9% ~ 10% 的质量损失;235 °C 附近的吸热峰是由于吸附于微孔中的水分脱出,硝酸铵热分解和勃姆石表面的化学吸附水挥发引起的,对应于 TG 曲线上 12% ~ 16% 的质量损失;300 °C 附近的吸热峰是由于勃姆石( $\gamma$ -AlOOH)中的一 OH 断裂缩合脱水向过渡氧化铝转变引起的;500 °C 附近放热峰是过渡氧化铝脱水引起的。

### 2.2 涂层的 XRD 分析

经 600 °C 退火后涂层的 XRD 分析如图 3 所示。

可以看到,图 1 中的 3 个特征衍射峰的位置和晶面间距  $d$  值与 JCPDS 标准卡 (PDF 29—0063) 完全相符,涂层为多晶态  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。因  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  完全晶化需要的退火温度在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  以上<sup>[7]</sup>,受高硼硅玻璃本身退火温度限制,涂层尚未完全结晶,导致 XRD 谱峰宽化。经由谢勒公式计算得到主要的晶粒大小约  $100\text{ nm}$ ,说明在涂层坚膜和热处理过程中溶胶的颗粒发生了团聚,涂层的晶粒尺寸经退火后长大。

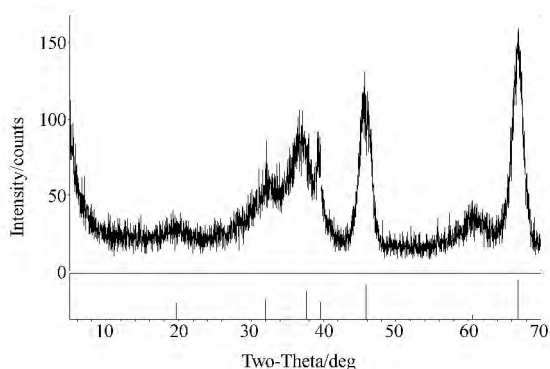


图 3 经  $560\text{ }^\circ\text{C}$  退火后涂层的 XRD 图  
Fig. 3 X-ray diffractogram of alumina coating after  $560\text{ }^\circ\text{C}$  annealing

### 2.3 涂层的形貌分析

用扫描电镜上对已制备完成的灯泡内表面涂层进行表面和断面的形貌分析。涂层的表面形貌如图 4(a) 所示,涂层均匀致密、表面的平整度和连续性较好,其中部分少量的孔洞是退火后形成的。主要原因是溶胶在灯泡内表面浸涂的厚度均匀性不够,退火时体积收缩,局部应力较大出现了微小的孔隙和裂纹。灯泡内表面涂层的断面形貌分析图 4(b) 所示,涂层厚度较为均匀,层与层之间结合紧密,看不到明显的界面。这说明热处理后,上下层之间以新的  $\text{Al—O—Si}$  键键和,成为一个均匀致密的整体。由于富含  $\text{SiO}_2$  的灯泡内表面实际上会有一定的粗糙度,且硅和铝都能进行四价和六价配位,硅、铝、氧易发生键和形成  $\text{Al—O—Si}$  键,故在图 4(b) 中可以看到涂层向基底发生了明显的渗透现象<sup>[8]</sup>。以上情况说明热处理时,只要保温时间足够长,涂层与基底之间的熔融就很完全,并且颗粒能够致密化。扫描电镜附带的 EDS 能谱分析结果显示,涂层的厚度约  $(3\sim 4)\text{ }\mu\text{m}$ 。

### 2.4 涂层的光学透过率

图 5 是在高硼硅玻璃基片上旋涂 3 次后制备的氧化铝涂层的透射光谱。涂层在铷灯特征光谱处 ( $780\text{ nm}$  和  $794\text{ nm}$ ) 的透过率达到  $93\%$  以上。因为基片上氧化铝涂层的厚度为  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,而灯泡内表面氧化铝涂层的厚度约  $3\text{ }\mu\text{m}$ 。如果不考虑玻璃的光学

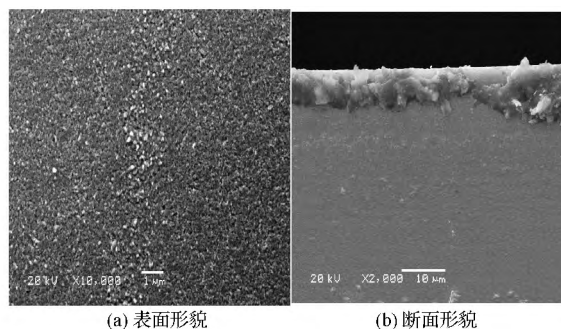


图 4 涂层的 SEM 表面和断面形貌图  
Fig. 4 SEM micrograph of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating in the inner wall of lamp envelope

吸收,按照涂层的名义折光系数,可以推断内表面有涂层的灯泡的光学透过率应大于  $80\%$ 。

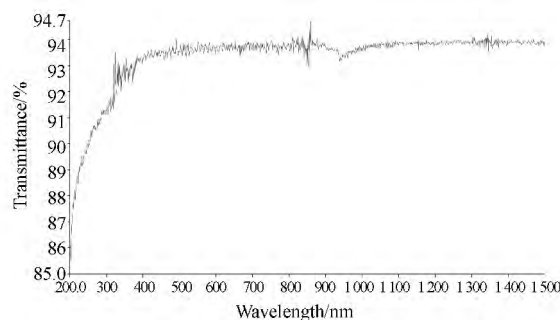


图 5 硼硅玻璃基片上氧化铝涂层的透射光谱  
Fig. 5 Light transmission spectra of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating on the substrate of borosilicate glass

## 3 铷量消耗实验

在专用的真空设备上完成有涂层和无涂层铷灯泡的充制。主要充制过程包括:真空烘烤除气、金属铷和起辉气体的充制以及灯泡封接。充制完成后将铷灯泡放入恒温的老化机柜中点灯老化并定期测量其铷量消耗。老化时设置的铷灯工作参数是:灯激励电压  $15\text{ V}$ ,射频激励功率约  $3\text{ W}$ ,环境温度  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ;

有涂层和无涂层的铷光谱灯,点灯 6 个月的铷消耗量测试曲线如图 6 所示,测试结果表明:经过 6 个月正常工作,无涂层铷光谱灯的铷量消耗约  $486\text{ }\mu\text{g}$ ,而有涂层的铷光谱灯铷量消耗约  $225\text{ }\mu\text{g}$ 。对于无涂层铷光谱灯,老化开始前 2 个月的铷量消耗以铷与灯泡内杂质的反应消耗为主,反应较快,消耗约  $260\text{ }\mu\text{g}$  金属铷。随后,铷与玻璃的相互作用以长期物理扩散为主。对于有涂层铷光谱灯,其铷量消耗在 6 个月的老化过程中始终比较平稳,说明惰性的氧化铝涂层作为有效的屏障,降低了铷在玻璃表面的浓度梯度,抑制了铷和玻璃表面杂质的反应消耗,并阻断了铷向玻璃内部扩散的通道,使得铷与

玻璃表面的相互作用明显减弱,对碱金属扩散的阻滞能力较之普通特硬玻璃有明显提高。

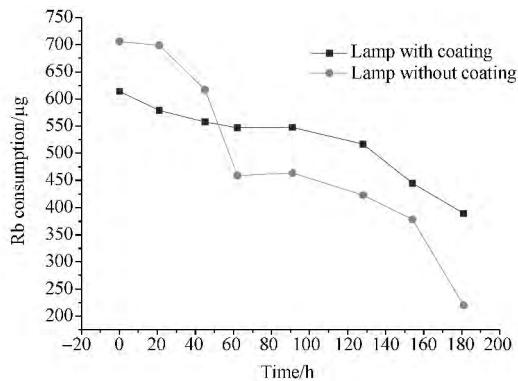


图6 有涂层和无涂层铷光谱灯的铷量消耗曲线

Fig. 6 Curve of Rb consumption versus operation time for Rb lamp with coating and without coating

## 4 结论

以硝酸铝为前驱物,水为溶剂,硝酸为胶溶剂,以溶胶凝胶法制备了粒度约 35 nm 的勃姆石( $\gamma$ -AlOOH)溶胶。采用浸涂法在铷灯泡内表面制备了厚度约 3  $\mu\text{m}$  的氧化铝涂层,表面形貌观察显示:涂层均匀致密、表面的平整度和连续性较好,且向基片发生了明显的渗透现象。在可见和近红外范围的平均透过率 >90%。

因在溶胶制备过程中未使用各种表面活性剂和分散剂,经多次抽滤洗涤和渗析过滤后得到的溶胶有机物残留和杂质较少。在铷灯真空制备和点灯老化过程中没有发生和金属铷的反应。同时,该方法避免了因使用有机溶剂引起的涂层开裂等缺陷,因而是一种简单易行的制备透明氧化铝保护涂层的方法。

通过 6 个月铷光谱灯的铷消耗量测试,对铷灯泡内表面氧化铝涂层抗耐碱金属-铷的扩散能力进

行了评估。分析测试结果显示:有涂层铷灯的铷量消耗约 225  $\mu\text{g}$ ,较无涂层的铷灯的铷量消耗减少了一倍以上。惰性的透明氧化铝涂层对铷和玻璃表面的反应及扩散的阻滞能力较之普通特硬玻璃有明显提高。

## 参 考 文 献

- 1 王义道,王庆吉,傅济时. 量子频标原理. 北京:科学出版社,1986  
Wang Yiqiu, Wang Qinji, Fu Jishi. The principle of quantum frequency standard. Beijing: Science Press, 1986
- 2 Volk C H, *et al.* Lifetime and reliability of rubidium discharge lamps for use in atomic frequency standards. 38th Annual. Freq Control Sym, 1984
- 3 Shi Tao, Guo Xingzhou, Yang Hui. Preparation and characterization of transparent boehmite( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sol. Rare Metal Materials and Engineering, 2008; 37( Z2): 73—75
- 4 王喜娜,敬承斌,赵修建. 溶胶-凝胶法制备致密  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的研究. 材料科学与工艺, 2005; 13( 1): 1—3  
Wang Xina, Jing Chengbin, Zhao Xiujuan. Study on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compact coating fabricated by sol-gel method. Materials Science and Technology 2005; 13( 1): 1—3
- 5 吴建锋,徐晓虹,张欣. 以硝酸铝为原料制备铝溶胶的研究. 陶瓷学报, 2007; 28( 3): 155—159  
Wu Jianfeng, Xun Xiaohong, Zhang Xin. Study and preparation of aluminum sol from inorganic salt Al( NO<sub>3</sub> ). Journal of Ceramics, 2007; 28( 3): 155—159
- 6 刘振海. 热分析导论. 北京:化学工业出版社,1991  
Liu Zhenghai. Introduction to Thermal Analysis. Beijing: Chemistry Industry Press, 1991
- 7 杨志华,余萍,肖定奎,等. 利用无机盐制备  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体与薄膜的工艺技术研究. 功能材料, 2004; 35( 4): 474—476  
Yang Zhihua, Yu Ping, Xiao Dingquan, *et al.* Study on the preparation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and films by sol-gel processes using inorganic precursors. Journal of Functional Materials, 2004; 35( 4): 474—476
- 8 Macedo M I F, Osawa C C, Bertran C A. Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate. J Sol-Gel Sci Technol, 2004; 30: 135—140

(下转第 120 页)

## Application of Failure Criteria on the Deep Tight Sandstone Strength Prediction

HONG Cheng-yun , YIN Shuai , LI Guan-fang

( College of Energy Resource and State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploration , Chengdu University of Technology , Chengdu 610059 , P. R. China)

**[Abstract]** In order to predict the strength of the deep tight sandstone ,using Bieniawski Criteria ,Hoek-Brown Criteria ,Shoerey Criteria ,Ramamurthy Criteria ,Mogi Criteria( 1967) to fit the measured three axis data ,carry on the assignment ,at the same time ,the meaning of the unknown coefficient value are discussed ,scope and its method ,so the random optional values can be werconed. Finally forecast the destruction strength of the deep tight sandstone , the result shows that each criterion has a certain accuracy ,Hoek Brown Criteria has the highest precision ,the precision sort for the Criterias is: Hoek-Brown Criteria > Bieniawski Criteria > Shoerey Criteria > Mogi Criteria( 1967) > Ramamurthy Criteria.

**[Key words]** failure criterion deep tight sandstone precision application.

( 上接第 109 页)

## The Application of Alumina Potective Coating in Rubidium Spectrum Lamp

FENG Hao<sup>1</sup> , CUI Jing-zhong<sup>1</sup> , LI Guan-bin<sup>2</sup> , ZHANG Ling<sup>1</sup>

( Lanzhou Space Technology , Institute of Physics<sup>1</sup> , Lanzhou 730000 , P. R. China;  
Lanzhou University of Technology<sup>2</sup> , Lanzhou 730000 , P. R. China)

**[Abstract]** The rubidium spectrum lamp ( Rb lamp) is the critical component of Rb gas cell atomic frequency standard. The interaction of rubidium with the glass and the rubidium reaction with impurities are the two main reasons of rubidium depletion and light degradation after long-term operation. The  $\gamma$ -AlOOH boehmite sol with grain size of 30 nm was prepared by sol-gel method using  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as raw materials. A transparent nano-aluminum coating , which is fabricated with dip coating in the inner wall of lamp envelope by Sol-Gel method. The thickness of the alumina coating is 3  $\mu\text{m}$  and the average visible and near-infrared light transmission up to 90%. Observations of SEM show that the inner wall of lamp envelope with a dense uniform and continuous coating. After 6 months operation about half of rubidium consumption of the coated lamp compare to the conventional lamp indicates that nano-aluminum coating is an effective barrier layer for blocking the interaction of rubidium with the glass and reaction with impurities.

**[Key words]** rubidium spectrum lamp alumina potective coating rubidium depletion