

YAG:Nd 的变黄与消除

中国科学院上海光机所晶体化学组

用引上法生长 YAG:Nd 的实验中, 曾多次出现过晶体呈黄色, 经吸收光谱测试, 发现在 4600 埃处有一宽的稳定吸收带(见图

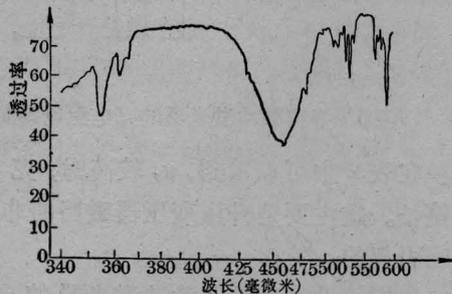


图1 黄色晶体异常吸收峰
(样品厚度=5.9毫米)

1), 带宽约 450 埃, 依吸收强度不同, 部分地或完全掩盖了 Nd 的玫瑰紫色, 使晶体变黄。发黄晶体的荧光测试结果和 W. W. Holloway^[1] 对 YAG:Ce 的测试结果极为相似(见图 2)。为了作最后判断, 并确立消除办法, 我们做了下列一些工作。

一、掺铈试验

取纯度为 99.95% 的 Y_2O_3 , 其 Ce 含量为 0.004%, 分别掺入 0.01% 和 0.1% 的 CeO_2 。按一般操作配成含 Nd_2O_3 3% 的原料, 拉制晶体, 肉眼观察所得晶体的颜色分别为黄色和深柠檬黄色。切取透明部分, 抛光后测其吸收光谱(见图 3), 与图 1 相比, 4600 埃处的强吸收带完全对应。用含 CeO_2 量为 0.4 ppm (0.00004%) 的 Y_2O_3 为原料生长的晶体, 所得吸收光谱见图 4。这时, 在 4600 埃附近只剩下 Nd^{3+} 的小吸收峰。

含铈 YAG:Nd 晶体在短波长光谱区的

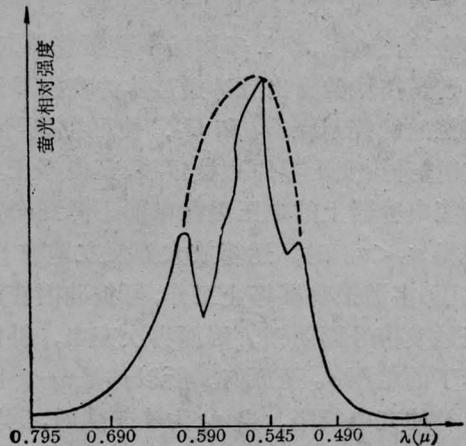
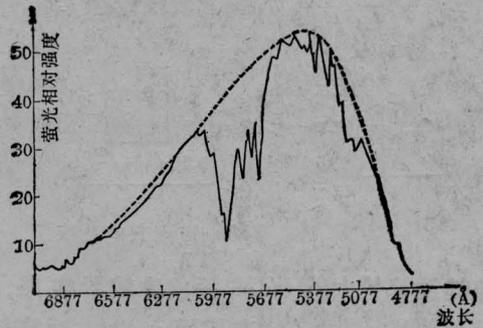


图2 黄色晶体与 W. W. Holloway 等对 YAG:Nd:Ce 的荧光测定比较

上一黄色晶体的荧光(未修正倍增管灵敏度)
下一YAG:Nd:Ce 晶体的荧光

吸收带随铈含量增加而增大(见图 3 和图 4), 这对于 YAG:Nd 晶体的激光性能是不利的^[2], 而 4600 埃的吸收带, 是否对激光效率有利, 值得探讨。至于要得到具有 Nd^{3+} 特征吸收光谱的晶体, Y_2O_3 原料中 CeO_2 含量应小于 5ppm 为宜。

二、 Y_2O_3 中微量铈的测定

由于发射光谱^[3]和 X-光荧光光谱分析

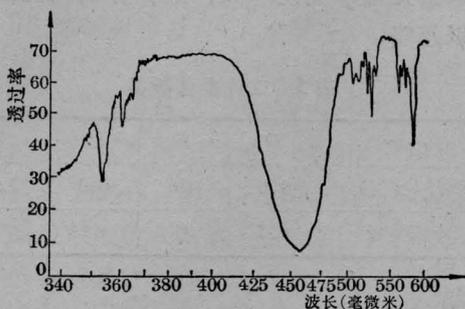
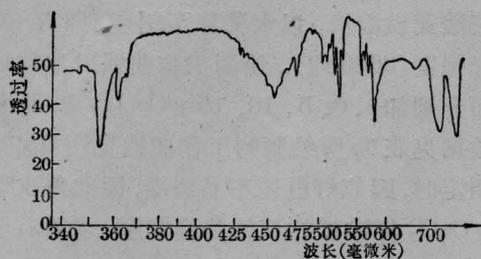


图3 掺铈后 YAG:Nd 晶体的吸收光谱

上—在 Y_2O_3 中 CeO_2 含量为 0.014%

下—在 Y_2O_3 中 CeO_2 含量为 0.104%

(样品厚度=5.9 毫米)

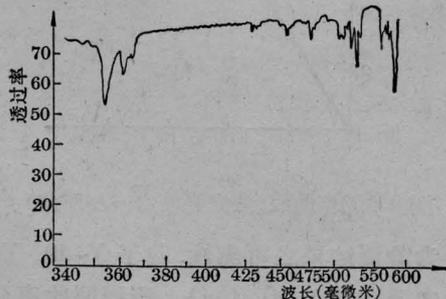


图4 Y_2O_3 中含 CeO_2 0.4ppm, YAG:Nd 晶体的吸收光谱

(样品厚度=2.5 毫米)

Y_2O_3 中 CeO_2 的灵敏度都很低,我们采用了荧光光谱法^[4]测定 Y_2O_3 中 CeO_2 含量。这一方法系将试样溶于过氧酸中,加 Ti^{3+} 将铈还原成三价并消除 Ti^{3+} 的干扰,用 2550 埃光源激发,测定 3600 埃荧光,即可计算 CeO_2 含量。这一方法测定灵敏度高(可测至 0.1 ppm),且操作方便。

1. 仪器、试剂和测定条件

仪器:

岛津 SV-50 分光光度计及其荧光附件,光源用 500 瓦超高压汞灯。

试剂:

$Ce(SO_4)_2$ 贮备溶液: 1.00 毫克/毫升 CeO_2 溶于 3% H_2SO_4 介质中。按实际需要稀释至一定浓度。

$Ti_2(SO_4)_3$ 溶液: 100 毫克金属钛溶于 100 毫升 25% H_2SO_4 中,每天新配。

测定条件:

测试过程中,我们发现仪器所附的测荧光石英液槽在 3900 埃处有一强的荧光带,严重干扰 Ce^{3+} 的测定。我们选用了人工水晶*加工成液槽,3600 埃处的荧光即可忽略不计(见图 5b)。

激发波长最佳值为 2550 埃(见图 6)。

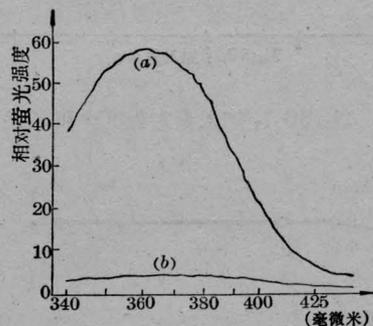


图5 荧光光谱图激发波长 2250 埃
曲线(a)10% CeO_2 ; 曲线(b)蒸馏水

硫酸酸度及 Ti^{3+} 加入量的影响见图 7 和图 8,在比较大的范围内, Ti^{3+} 与酸度**不影响测定。实验中, $Ti_2(SO_4)_3$ 加入量为 0.6 毫克。

2. 分析步骤

5 克 Y_2O_3 试样,加水润湿后,加入 70% $HClO_4$ 15 毫升溶解后,移入 50 毫升容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。分析时取 5.00 毫升试样溶液移入 10 毫升容量瓶中(所取毫

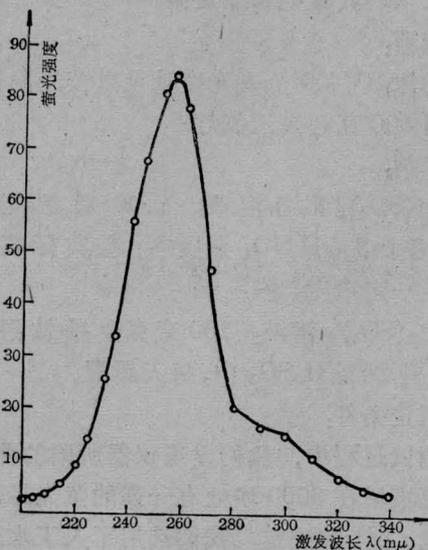


图6 激发波长与荧光强度的关系

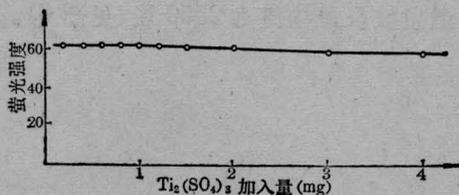


图7 $Ti_2(SO_4)_3$ 加入量对荧光强度的影响

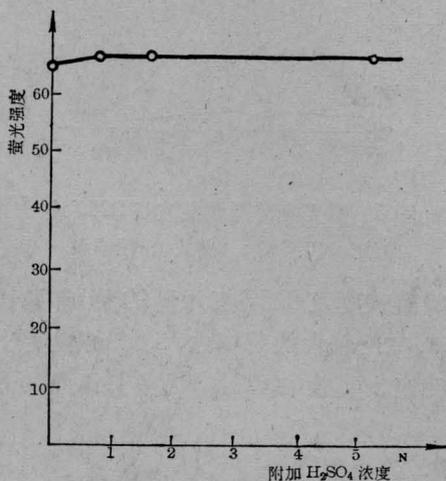


图8 附加 H_2SO_4 酸度对荧光强度的影响

升数可根据样品中含铈量而定),加入0.6毫升硫酸亚钛溶液,以水稀释至刻度,摇匀,测荧光强度(3600埃)。绘制工作曲线时不加试样而分别加入0、5、10、15 γ CeO_2 ,测得荧光数据见表1,所绘制的工作曲线见图9。每次测定时,因氙灯电压不易调准,因此每次以10 γ CeO_2 标准试样调整狭缝宽度,求得其荧光强度达到预定值,使与工作曲线重合。考虑到荧光谱线宽度较大,这样作引入的误差可以忽略。

表1 工作曲线数据

$CeO_2(\gamma)$	0	5	10	15
Ti^{3+} (毫克)	0.6	0.6	0.6	0.6
荧光强度	0.5	31	62	93.5

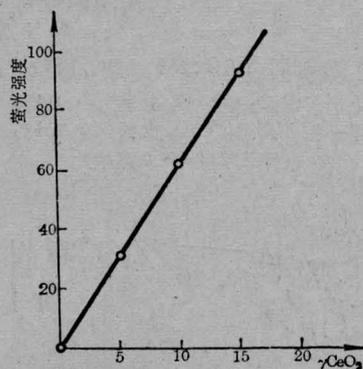


图9 工作曲线(荧光强度为一相对值)

为验证结果之可靠性,曾于Y-49, Y-50试样中分别加入10 γ CeO_2 ,测得回收率分别为98%和94%。

3. 分析结果

分析了几批国内生产的和本单位提纯的氧化钇,其结果见表2。

由以上结果可以看出,国内生产的氧化钇,由于不控制 CeO_2 ,所以其含量相差悬殊,最低可达4.2ppm,而最高者竟达4700ppm。用 $NH_4AC-HAC$ 系统离子交换分离法提纯 Y_2O_3 时,如不采取除铈措施并不能有效地分离铈,如Y-14、Y-40、东方厂的Y-13(曾用

* 人工水晶为中国科学院上海硅酸盐研究所生产。

** 文中无另外注明时,附加酸度均为0。

此料生长晶体呈黄色)。而采取除铈措施后, CeO_2 含量能够控制在 2ppm 以下, 如 Y-47、Y-48、Y-49、Y-50。

表 2 对不同试样(Y_2O_3)含铈量的分析结果

产品编号	江西 99.95%	江西 99.98%	跃龙 99.95%
CeO_2 含量 (ppm)	10	4.2	40
产品编号	广东 661厂	湖南 99.99%	东方厂* Y-13
CeO_2 含量 (ppm)	16	4700	850
产品编号	Y-14**	Y-40	Y-47
CeO_2 含量 (ppm)	250	>800	1.4
产品编号	Y-48	Y-49	Y-50
CeO_2 含量 (ppm)	2	1.8	0.4

* 使晶体颜色发黄的一次提纯料(东方厂)

** Y-xx 为本所提纯 Y_2O_3 原料的编号

三、 Y_2O_3 提纯过程中除铈的方法

我们的提纯方法是采用中国科学院上海冶金所的实验方法, 即用 $NH_4AC-HAC$ 溶液作淋洗剂来提纯 Y_2O_3 , 在离子交换分离时, 测得淋洗顺序为 Tb、Dy、Gd、Ho、Er、Sm、Y、Nd、Pr、Ce、La (Yb 没有测定)。一次实验结束后, Ce、La 并不被淋洗下来, 只有在以后的实验中继续淋洗时才被淋下, 杂质铈、镧沾污了下一次的产品。

由于在分离过程中铈与钇极易分离, 故一般工厂生产中并不控制检验铈的含量, 从而产品中铈含量有时很高。我们认为应在提纯过程中采取除铈措施才能得到含铈量 <1ppm 的产品。为此, 我们在以往提纯基础上, 寻求一次提纯后即将铈完全淋洗下来的条件, 认为这是防止铈沾污下次产品, 降低 Y_2O_3 中 CeO_2 含量简单而有效的方法。

我们曾用 $2MNH_4AC$; $1MNH_4AC$; $1MNH_4AC-0.9MHAC$; $1NHCl$ 作洗脱剂洗脱分离柱上的铈, 发现用 $1NHCl$ 洗脱稀土非

常困难 (几乎不可能洗脱), $1MNH_4AC$ 与 $2MNH_4AC$ 洗脱速度差别不大, $2MNH_4AC$ 使树脂收缩严重。而用 $1MNH_4AC-0.9MHAC$ 洗脱速度最大, 树脂收缩也小。用 $\phi_{内径}=23$ 毫米, 树脂高度 = 37.6 厘米的小柱子试验时, 加入 CeO_2 1.8 克, 以 $1MNH_4AC-0.9MHAC$ 洗脱时, 其洗脱曲线见图 10。

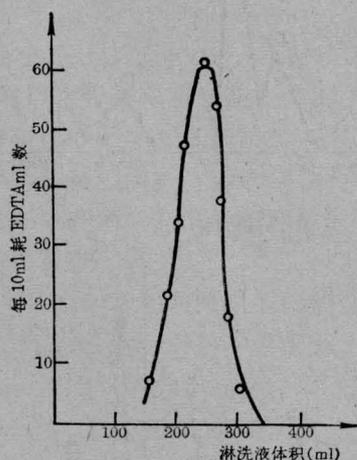


图 10 CeO_2 的淋洗曲线
淋洗剂为 $1MNH_4AC-0.9MHAC$

图中, 横座标为洗脱液消耗之毫升数, 纵座标为取洗脱液 10 毫升 (浓度高时取 2 毫升滴定, 然后换算成 10 毫升) 加入 NaOH 使 $[AC^-]$ 与 $[HAC]$ 之比为 2:1 左右, 加 0.1% 二甲酚橙 6 滴, 一滴吡啶, 以 0.05MEDTA 溶液滴定至红变黄色, 再加一滴吡啶, 如红色重新显现, 滴定至黄色不变, 记下 EDTA 溶液所消耗的毫升数, 作图。由图可见, 在以 $1MNH_4AC-0.9MHAC$ 洗脱铈时, 消耗洗脱液是较少的。为确定在分离过程中应用 $1MNH_4AC-0.9MHAC$ 洗脱铈所需的体积, 作了下列两组试验, 取 Dy_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 各 0.6 克混合吸附后, 其一, 以 $0.5MNH_4AC-0.9MHAC$ 淋洗, 作淋洗曲线 (见图 11a)。由图中可以看出, 以往用这种淋洗液提纯 Y_2O_3 时, 如果一次实验后不加处理, 将有大部分铈沾污了下次的实验。其二, 以 $0.5MNH_4AC-0.9MHAC$ 为淋洗液淋至 Y_2O_3 完全洗脱,

然后以 $1M\text{NH}_4\text{AC}-0.9M\text{HAC}$ 为淋洗液继续淋洗,其洗脱曲线见(图 11b)。可见只需减少体积的淋洗剂即可将树脂上的铈洗脱。

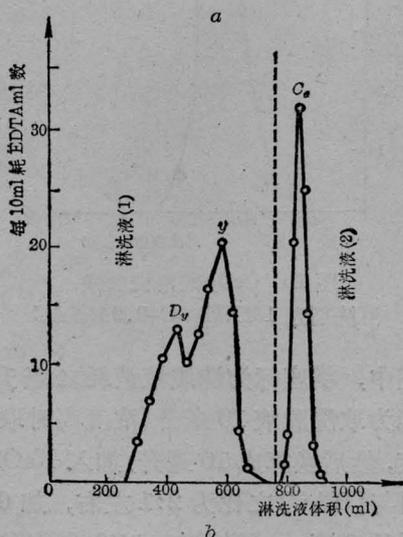
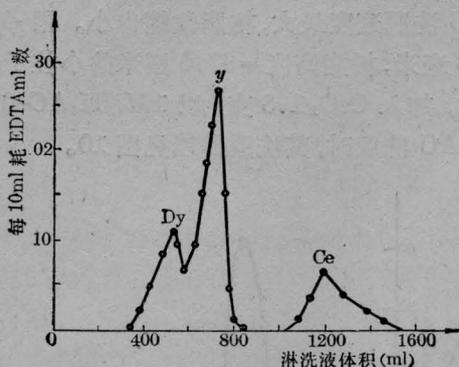


图 11 Y_2O_3 提纯中铈的洗脱
a—用 $0.5M\text{NH}_4\text{AC}-0.9M\text{HAC}$ 作淋洗剂。b—用① $0.5M\text{NH}_4\text{AC}-0.9M\text{HAC}$,
② 用 $1M\text{NH}_4\text{AC}-0.9M\text{HAC}$ 作淋洗剂。
(其分界处以垂直虚线分开)

将所得结果按比例扩大进行大分离柱试验(大柱内径为 0.15 米,树脂高度为 2.45 米),即在每次淋洗试验结束后,继续用 $1M\text{NH}_4\text{AC}-0.9M\text{HAC}$ 淋洗 50 立升。由表 2 的分析结果可以看到,在未加改进时,提纯的 Y_2O_3 产品中, CeO_2 含量可高至数百 ppm,当提纯一次后,用 $0.5M\text{NH}_4\text{AC}-0.9M\text{HAC}$ 继续淋洗 280 升,再提纯的 Y_2O_3 产品中, CeO_2 含量可降至 2ppm 以下(Y-47, Y-48)。而当

提纯一次以后,继续再用 $1M\text{NH}_4\text{AC}-0.9M\text{HAC}$ 溶液淋洗 50 升后,再进行提纯的产品中 CeO_2 含量可降至 1ppm 以下(Y-49, Y-50)。用 Y-50 的 Y_2O_3 生长 YAG 晶体,颜色正常,加工成样品所测吸收光谱见图 4。这样的处理方法,药品和时间的消耗却大大降低,现有条件下,这是方便而有效的方法。

结 束 语

一、呈黄色 YAG:Nd 晶体,在 4600 埃处有一强吸收带,带宽约 450 埃,其原因这是由于晶体中含有铈,当 Y_2O_3 含 CeO_2 到 40ppm 时,已足以使晶体变为淡黄色。

二、采用荧光光谱法分析 Y_2O_3 中的 CeO_2 方法简单,灵敏度高,可测至 0.1ppm CeO_2 。但液槽材料必须严格选择,以避免液槽本身的荧光给测定带来的困难。

三、分析了国产 Y_2O_3 产品与分析本所提纯的 Y_2O_3 中 CeO_2 含量,发现其中 CeO_2 含量相差悬殊,可达万倍之多。以往拉晶实验中,出现黄色晶体的几次原料 Y_2O_3 (如 Y-14, 东方厂 Y-13, 湖南冶金所出产的 Y_2O_3) 都含有较大量的 CeO_2 。

四、使用文中所提出的方法提纯 Y_2O_3 时,产品中 CeO_2 的含量可降至 1ppm 以下,应用这种产品生长晶体不再呈现黄色,在 4600 埃处的强吸收带已消失。紫外区的光吸收亦大大降低。

参 考 资 料

- [1] W. W. Hollway, Jr., M. Kertigian; *J. Am. Opt. Soc.* **59**, 60(1969).
- [2] P. A. Arsenov et al., *Physical Status Solidi* (a) **15**, No. 1, 71(1973).
- [3] 佐藤松次, 松井博, 松原忠雄; *分析化学(日本)* **20**, 215(1971).
- [4] R. P. Weberling; *Anal. Chem. Acta*, **41**, No. 2, 404(1968)