

Cr³⁺, Nd³⁺:GSGG 激光陶瓷原料制备及性能

叶 青¹, 王树明¹, 王研鑫¹, 旷峰华², 李江山¹, 张晓方¹

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘 要: 采用化学共沉淀法制备 Cr³⁺与 Nd³⁺不同配比的 Cr³⁺, Nd³⁺:GSGG 激光陶瓷的前驱粉体, 在不同的温度下对其进行煅烧得到多晶粉体原料, 采用 X 射线衍射、热分析仪、场发射扫描电镜和红外荧光综合测试系统对煅烧后多晶原料的物相转变、微观形貌和发光性能进行研究, 确定复合掺杂离子的最佳掺杂浓度。结果表明, 前驱粉体在 1000 °C 下煅烧可获得分布均匀的 GSGG 纳米粉体, Cr³⁺与 Nd³⁺之间存在能量传递机制, 能够增强发光。

关键词: GSGG; 复合掺杂; 发光性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-213-04

在过去的几十年里, 使用 Nd³⁺掺杂的激光器材料, 由于其丰富的泵浦水平(⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2})^[1], 从科学研究到工业应用在许多领域引起了广泛的关注。其中, 石榴石结构的晶体具有较高的机械强度和良好的热性能, 如 Y₃Al₅O₁₂(YAG)、Y₃Ga₅O₁₂(YGG)、Gd₃Ga₅O₁₂(GGG)等^[2-4]。因而石榴石结构的晶体一直被视为具有前景的激光应用介质。与 Nd:YAG 相比, Nd:GGG 更具有优势, 其原因如下: 容易获得大尺寸而没有中央核心, 更高的 Nd³⁺分布系数和更广泛的同质性, 且增长率较高^[5]。通过在 GGG 中以 Sc³⁺部分取代 Ga³⁺, 形成了一个新的晶体(Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂, GSGG)。幸运的是, GSGG 的 Nd³⁺分布系数约为 0.65, 而 Nd:GGG 约为 0.52^[6], 表明 Sc³⁺的存在有利于更高的 Nd³⁺掺杂浓度, 比 Nd:GGG 的光学质量更好。近年来, 许多稀土(如 Nd³⁺、Yb³⁺、Er³⁺)掺杂的含钆石榴石结构的掺杂晶体被广泛的研究, 如 Y₃Sc₂Al₃O₁₂(YSAG)、Y₃Sc₂Ga₃O₁₂(YSGG)、Lu₃Sc₂Ga₃O₁₂(LSGG)等。关于 Nd:GSGG 晶体很少受到关注。众所周知, GSGG 是传统上使用铈坩埚由 Czochraski(Cz)方法制得的, 由于 Ga₂O₃ 在高的温度下容易挥发, 不利于控制复合位置, 导致了生长晶体中 Ga 的化学价变化^[7]。此外, 在氧气氛中, 铈坩埚很容易氧化。因此, 坩埚污染和氧空位是 Cz 中尚未解决的问题。

本研究采用一步化学共沉淀法可以有效避免上述问题。同时进行 Nd³⁺和 Cr³⁺复合掺杂, Cr³⁺作为敏化剂, 将尽可能处于八面体配位场^[8]。并且 Nd³⁺的有效

泵浦带可被 Cr³⁺的额外吸收带所拓宽^[9]。本研究采用化学共沉淀法制备 Cr³⁺, Nd³⁺:GSGG 激光陶瓷原料, 并对其物相转变过程、微观形貌和发光性能进行研究。

1 实 验

Cr₂O₃、Nd₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃ 及 Ga₂O₃ 按照适当的比例分别溶于过量的稀硝酸配成溶液, 加热持续并搅拌待完全溶解后, 将得到的这些硝酸盐溶液混合均匀。用适量的氨水滴入混匀的硝酸盐溶液中, 使 pH 值调到 8, 继续滴加氢氧化铵溶液至完全沉淀, 整个体系 pH 值控制在 8~10。沉淀滴定结束后继续加热搅拌使之充分沉淀。将得到的固液混合物经过水洗、醇洗后用离心机分离, 之后放入烘箱烘干, 研磨成粉后在 800、900、1000 °C 煅烧, 即得制备的 Cr³⁺, Nd³⁺:GSGG 激光陶瓷原料。

采用 D/MAX-II B 型 X 射线衍射仪测定晶体结构, 采用 SDT2960 型热分析仪测定 TG-DTA 曲线, 采用 JSM-6701F 冷场发射扫描电镜观察样品形貌特征, 采用 Nanolog 荧光仪测定荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 沉淀剂的选择及 pH 值的影响

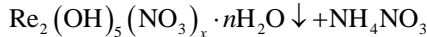
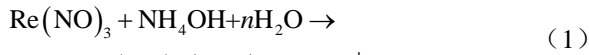
2.1.1 沉淀剂的选择

用 Re 表示稀土离子, 以氨水为沉淀剂, Re(NO₃)₃ 发生如下反应^[10]:

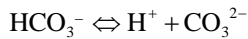
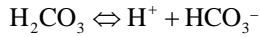
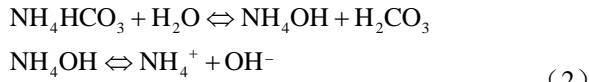
收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(51172016)

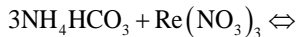
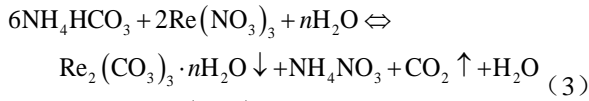
作者简介: 叶 青, 女, 1992 年生, 硕士, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: 18231109296@163.com



以碳酸氢铵为沉淀剂，溶液中存在水解平衡：



Re^{3+} 与 NH_4HCO_3 可能发生的反应如下：



加入不同的沉淀剂，溶液中发生的水解反应是不一样的，最后得到的沉淀物不相同。因而，可以制备出不同的前驱物。

2.1.2 pH 值的影响

pH 值会影响溶液中的离子浓度，离子浓度不同会使溶液中的反应产生变化，从而最终生成的产物不同。以 NH_4HCO_3 为沉淀剂时，pH 值影响着 NH_4HCO_3 的水解反应。 CO_3^{2-} 浓度在不同的范围，溶液中得到的沉淀物不同。浓度较低时为 $\text{Re}(\text{OH})\text{CO}_3$ ，浓度较高时为 $\text{Re}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [11]。

2.2 XRD 分析

图 1 为 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 前驱粉体在不同温度下煅烧得到粉末的 XRD 图谱。图谱显示未经处理的粉末是无定形的，900 °C 以下温度煅烧，图谱中没有出现明显的衍射峰。随着煅烧温度上升到 1000 °C，出现了明显的衍射峰，将谱线与标准卡片 (PDF#88-1199) 对比，衍射峰偏移。这是由于 Cr^{3+} 、 Nd^{3+} 的掺杂所引起，但是峰的形状一致。可知，当煅烧温度为 1000 °C 时，谱线吻合，并且特征峰强度很强，表明已经形成 GSGG

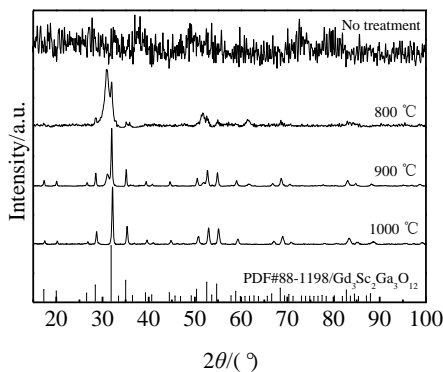


图 1 不同煅烧温度 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 激光陶瓷原料的

XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG laser ceramic raw materials at various sintering temperatures

($\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$) 晶相。 Nd^{3+} 与 Gd^{3+} 、 Cr^{3+} 离子与 Sc^{3+} 离子半径相似， Nd^{3+} 将进入 Gd^{3+} 格位， Cr^{3+} 将进入 Sc^{3+} 格位。因此，最佳煅烧温度是 1000 °C，保温 4 h。

2.3 TG-DTA 分析

图 2 为 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 激光陶瓷原料的 TG-DTA 谱图。TG 曲线表明，小于 600 °C 质量损失非常明显。当温度达到 850 °C 后，总体质量基本不再发生变化。DTA 曲线表明，在 230 °C 附近的吸热峰是由水和自由水蒸发引起的。在 1000 °C 周围的放热峰对应于 GSGG 相的结晶。因此推测，GSGG 相应该在 1000 °C 左右形成，这与 XRD 结果一致。

2.4 FESEM 测试

图 3 为 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 前驱粉体在 1000 °C 煅烧 4 h 得到的场发射扫描电镜照片。从图 3 中可以看出，粉末粒子形状较为规则，平均粒径约为 65 nm，边界清晰可见。

2.5 光谱性能测试

图 4 为 Nd^{3+} 掺杂浓度均为 1.0% (原子分数，下同) 时， Cr^{3+} 掺杂浓度分别为 0%、1.0%、2.0%、3.0% (原子分数，下同) 时，在 1000 °C 煅烧 4 h Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 前驱粉体所测得的发射光谱，激发波长均为 880 nm。发射光谱中有 3 个发射谱带，850~1000 nm、1000~1150 和 1300~1400 nm，分别来自于 Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 和 $^4\text{I}_{31/2}$ 的能级跃迁 [12,13]。在 1060 nm 附近，能级跃迁得最多，而 940 nm 附近的能级跃迁则稍微弱一些。当在 GSGG 基体中不掺杂 Cr^{3+} 而只掺杂 1.0% 的 Nd^{3+} 时，粉体的最高发射峰位于 1063 nm 处，这种荧光发射对应于 Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 能级跃迁。当 Nd^{3+} 的掺杂量固定为 1.0% 时，在此基础上掺杂 1.0% 的 Cr^{3+} ，粉体的最大荧光发射峰位于 1060 nm 处，荧光强度低于只掺杂 Nd^{3+} 的粉体。当掺杂 2.0% 的 Cr^{3+} 时，最强的发射峰

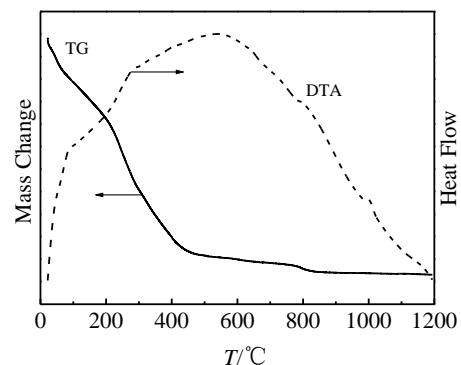
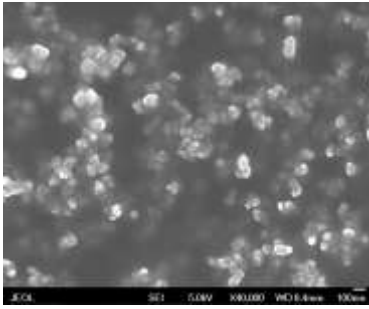
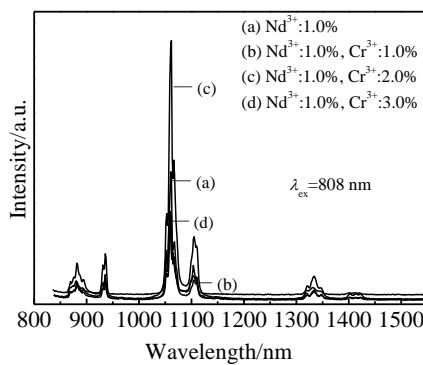
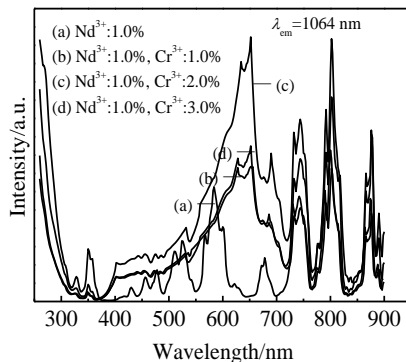


图 2 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 激光陶瓷原料的 TG-DTA 曲线Fig.2 TG-DTA curves of Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG laser ceramic raw materials图 3 1000 °C 煅烧的 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 激光陶瓷原料的场发射 SEM 照片Fig.3 FESEM image of Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG laser ceramic raw materials at sintering temperature of 1000 °C图 4 1000 °C 煅烧 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 激光陶瓷原料的发射光谱Fig.4 Emission spectra of Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG laser ceramic raw materials at sintering temperature of 1000 °C

位于 1064 nm 处, 荧光强度明显强于其他掺杂的粉体。当掺杂 3.0% 的 Cr^{3+} 时, 最强的发射峰位于 1061 nm 处, 荧光强度与掺杂 1.0% 的 Cr^{3+} 粉体相似。

图 5 为 1000 °C 煅烧 4 h 后不同掺杂浓度的 Cr^{3+} ,

图 5 1000 °C 煅烧 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 激光陶瓷原料的激发光谱Fig.5 Excitation spectra of Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG laser ceramic raw materials at sintering temperature of 1000 °C

Nd^{3+} :GSGG 粉体的激发光谱, 监测波长均为 1064 nm。参考 GSGG 中 Nd^{3+} 的能级, 分析在 350~380 nm、500~550 nm、560~600 nm、620~660 nm、730~770 nm、780~830 nm 及 850~900 nm 区间内的谱带分别由 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{D}_{3/2} + ^4\text{D}_{5/2}$ 、 $^2\text{K}_{13/2} + ^4\text{G}_{9/2}$ 、 $^2\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{5/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^4\text{F}_{3/2} + ^4\text{H}_{9/2}$ 、 $^4\text{F}_{3/2}$ 跃迁产生的^[12,13]。当 Cr^{3+} 掺杂浓度为 2.0% 时, 出现最强激发峰值。根据八面体晶体场中 Cr^{3+} 能级图可知, $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 和 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 之间存在跃迁。掺入 Cr^{3+} 后, 更能增强 Nd^{3+} 的发光作用, 存在着能量传递机制。

3 结论

1) 1000 °C 煅烧得到的粉体已经形成 Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 晶相。

2) 在 1000 °C 煅烧得到的粉体粒径小, 约为 65 nm, 形状较为规则, 边界清晰可见。

3) Cr^{3+} , Nd^{3+} :GSGG 多晶粉体具备较强的发光性能, 在 1060 nm 附近能级跃迁得最多, 940 nm 附近的能级跃迁则稍微弱一些。当 Nd^{3+} 的掺杂量固定为 1.0% 时, 在此基础上掺杂 2.0% 的 Cr^{3+} , 粉体发光性能最强。并且掺入 Cr^{3+} 后, Nd^{3+} 的发光作用明显变得更强, 存在着能量传递机制。

参考文献 References

- [1] Jiang Lili(姜黎黎), Sun Jing(孙晶), Zeng Fanming(曾繁明) *et al. Journal of The Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2014, 148(2): 177
- [2] Tang Jie(唐杰), Zhang Lin(张林), Wei Chengfu(魏成富) *et al. High Power Laser And Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2010, 22(8): 1930
- [3] Shen Youde(沈友德), Dong Yan(董岩), Li Huijuan(李慧娟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1268
- [4] Jiang Benxue(姜本学), Zhao Zhiwei(赵志伟), Xu Jun(徐军) *et al. Journal of the Chinese Society Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(1): 27
- [5] Zhang Ying(张颖), Su Jing(苏静). *Journal of the Chinese Society Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2012, 140(6): 738
- [6] Zeng Fanming(曾繁明), Sun Jing(孙晶), Zhang Ying(张莹) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2010, 38(5): 815
- [7] Liu Jinghe(刘景和), Sun Jing(孙晶), Zeng Fanming(曾繁明)

- et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(1): 591
- [8] Li Jiansheng(李剑生), Liu Yanli(刘艳丽). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 802
- [9] Su Chunhui(苏春辉), Song Qiong(宋琼), Zhang Huashan(张华山) *et al. Journal of the Chinese Society Rare Earths*(中国稀土学报)[J], 2006, 24(1) : 56
- [10] Mohamad Y A, Atassi Y, Moussa Z. *Journal of Rare Earths*[J], 2016, 34(11): 1077
- [11] Gao J Y, Sun D L, Zhang Q L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 671: 389
- [12] Sun D L, Luo J Q, Xiao J Z *et al. Applied Physics B*[J], 2008, 92(4): 529
- [13] Bufetova G A, Gusev M Y, Ivanov I A *et al. Physics of Wave Phenomena*[J], 2009, 17(2): 77

Preparation and Performances of Cr³⁺, Nd³⁺:GSGG Laser Ceramic Raw Materials

Ye Qing¹, Wang Shuming¹, Wang Yanxin¹, Kuang Fenghua², Li Jiangshan¹, Zhang Xiaofang¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: The precursor powders of Cr³⁺, Nd³⁺:GSGG laser ceramic with different ratios of Cr³⁺ and Nd³⁺ were prepared by a coprecipitation method. Polycrystalline materials were obtained at different sintering temperatures. The phase transformation, morphology and luminescent property were analyzed by XRD, TG-DTA, FESEM and fluorescence spectrum. And the optimum doping concentration of composite doped ions was determined. The results show that GSGG nano-powder with uniform distribution can be obtained from the precursor powder at sintering temperature of 1000 °C, and the energy transfer mechanism between Cr³⁺ and Nd³⁺ can enhance the luminescence.

Key words: GSGG; composite doping; luminescent property

Corresponding author: Wang Shuming, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science & Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, E-mail: wangshuming@ustb.edu.cn