

Er:Sr₅(PO₄)₃F 透明陶瓷的制备和上转换光学性能

刘鑫纹, 梅炳初, 谭国龙

(武汉理工大学材料学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430000)

摘 要: 随着激光二极管朝着小型化和高度集成化目标的不断发展, 包括 Sr₅(PO₄)₃F (S-FAP) 在内的一些热管理性能一般的晶体材料开始重新进入研究者的视野。本研究采用共沉淀法合成了 2% (摩尔分数) Er³⁺:S-FAP 多晶纳米粉体, 通过热压烧结合成出光学性能优异的 Er:S-FAP 透明陶瓷, 并对 Er:S-FAP 多晶纳米粉体和透明陶瓷进行了表征。结果表明: 2% Er³⁺:S-FAP 粉体和陶瓷的物相结构都符合六方晶系氟磷灰石结构, 没有观察到异常杂质峰。2% Er³⁺:S-FAP 粉体整体呈现出分散性优良的短棒状外观, 其平均晶粒尺寸为(19.10±1.6) nm。对应陶瓷的平均晶粒尺寸为 386.6±20.8 nm, 断面和表面微观结构都呈现出均匀致密的特征。2% Er³⁺:S-FAP 透明陶瓷在 500 nm 和 1 000 nm 波长处的线性光学透过率分别达到了 66.14%和 84.41%。Er³⁺在 S-FAP 陶瓷中的主要的发射峰位于 550 nm 和 661 nm, 分别对应绿色光和红色光的发射, 红绿光的上转换发光是由双光子吸收过程决定, 最后陶瓷在 550 nm 波长位置的荧光寿命为 2.1 μs。

关键词: 铒离子掺杂氟磷酸锶; 上转换性能; 光学性能; 透明陶瓷

中图分类号: O482 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0874-08

网络出版时间: 2024-02-06



上转换荧光材料因其在太阳能电池、生物诊断、红外探测和固态激光等方面的应用优势得到了广泛关注, 上转换发光过程是指将低能光子转化为高能光子的特殊 Anti-stokes 过程。通常情况下, 稀土掺杂氟化物纳米颗粒由于其低的声子能量, 对于有效的上转换发光至关重要^[1]。然而, 纳米颗粒的颗粒形态和稳定性的不足阻碍了其实际应用^[2]。从应用角度进行分析, 稀土掺杂氟化物晶体材料的成本更低、稳定性更好, 更适用于需要块状材料的复杂场合。

Er 离子被广泛地应用于各类上转换光学材料中, 因为它可以在 980 或者 808 nm 激光激发下发射绿色或者红色的荧光, 如果从发光角度考虑, 稀土离子在对称性高的晶体环境下因电偶极子跃迁禁戒导致发光性能不佳; 但从掺杂离子的发光考虑, 低对称性体系的物质应该更具有潜在优势。

氟磷酸锶[Sr₅(PO₄)₃F (简称为 S-FAP)]晶体材料, 作为六方晶系氟磷灰石家族的一员, 其晶格常数分别为 $a=b=0.9683$ 和 $c=0.7277$ nm, 其结构特点如下: 当 2 种对称性完全不同的 2 种 Sr²⁺格位[Sr(I)

和 Sr(II)]被稀土离子取代, 发光稀土离子所处的晶格结构的混乱程度将会升高, 从而进一步提高晶体场的劈裂能, 最终导致稀土掺杂的 S-FAP 晶体材料的吸收和发射截面和荧光寿命的升高^[3]。S-FAP 晶体材料近年来吸引着广大研究者的注意力^[4-5], 如将其作为发光材料应用于 LED^[6-9]、医学药物输送^[10], 疾病诊断^[10]还有临床治疗^[8]等领域。

在过去的几十年间, 氟磷灰石晶体材料的激光性能被广泛的研究^[11-15]。然而, 由于材料本身热管理性能的限制, 氟磷灰石晶体材料的应用陷入瓶颈。近年来, 随着小型化和高功率激光器的快速发展, 大大降低的激光二极管泵浦的光源强度和装载密度使一批热学性能平庸的激光材料重新引起了人们极大关注, 其中, Yb:S-FAP 晶体非常适合用做固体激光系统的激光增益介质, 为惯性约束核聚变激光点火装置服务^[16], 因为 Yb³⁺在 S-FAP 单晶材料中的吸收和发射截面分别高达 $6.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 和 $10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 极有利于激光的高效抽运, 这也是美国 Livermore 国家实验室选择 Yb:S-FAP 单晶材料作为“水星”激光点火核聚变的首选增益介质材料的重要原因^[17]。

收稿日期: 2023-06-16。 修订日期: 2023-07-07。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51972245)。

第一作者: 刘鑫纹(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 梅炳初(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-16. Revised date: 2023-07-07.

First author: LIU Xinwen (1996—), male, Doctorial Candidate.

E-mail: liuxinwen55@163.com

Correspondent author: MEI Bingchu (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: bcmeilab@163.com

虽然氟磷酸锶晶体材料的优势十分显著,然而在 S-FAP 的高质量单晶合成方面却有着不小的挑战,除了单晶合成尺寸的限制,还包括单晶生长过程中频发的性能缺陷比如气泡、云雾、裂纹还有杂质吸收等^[18]。因此,通过研制 S-FAP 多晶陶瓷材料去替代单晶的做法被认为是更合适的选择。不仅如此,对比单晶,透明陶瓷的优势还包括更经济的成本,稀土离子的均匀掺杂,形状和尺寸上的灵活性等^[4]。目前研究界已经报道的有关六方晶系氟磷灰石透明陶瓷材料的合成路径主要有 2 种:1) 通过 SPS 烧结合成纳米结构透明陶瓷^[19],这种方案可以有效减少晶界光学双折射现象对陶瓷光学性能造成的损失;2) 通过磁场辅助定向烧结技术实现晶粒的定向排列^[20],而有序的晶粒定向排列可以减少各项异性晶粒对光线的散射作用。然而,前者因为 SPS 烧结过程中的碳污染现象不利于高质量的六方氟磷酸锶透明陶瓷的制备,而后者具有比较严苛的技术限制和成本要求。所以,本工作中采用的常规一步热压烧结,有望提供一种合成高质量的氟磷酸锶透明陶瓷材料的经济途径,这将会更加有利于 S-FAP 透明陶瓷材料的应用和推广。在本次工作中,Er³⁺在六方氟磷酸锶非对称体系透明多晶陶瓷材料中的上转换发光性能将被首次报道。

本工作以 Sr(NO₃)₂、Er(NO₃)₃·5H₂O、NH₄F 和 (NH₄)₂HPO₄ 为原料,首先通过共沉淀法合成了 2% (摩尔分数) Er:S-FAP 陶瓷前驱粉体,采用热压烧结工艺制备了对应的透明陶瓷。通过对 Er:S-FAP 透明陶瓷和粉体的物相组成,显微结构和光学性能进行研究,揭示了 Er:S-FAP 透明陶瓷在上转换光学应用领域的潜在优势。

1 实验

1.1 样品制备

以高纯 Sr(NO₃)₂ [纯度>99.9% (质量分数)]、Er(NO₃)₃·5H₂O (纯度>99.9%)、NH₄F (分析纯)和 (NH₄)₂HPO₄ (分析纯)为原料,以去离子水作为溶剂,采用共沉淀法制备了 2% Er:S-FAP 胶体溶液。通过超声清洗和离心分离,得到目标物相胶体。再经过烘干和研磨,将得到的粉体经过 200 目筛后(筛孔尺寸为 74 μm),称量 3.5 g 装入石墨模具中。在 Er:S-FAP 粉体的烧结过程中,石墨垫片和石墨模具被使用作为传热载体。热压烧结温度、升温速率、保温时间和压力分别控制为 950 °C、8 °C/min、3 h 和 40 MPa。烧结完成后样品随炉冷却,冷却结束后

将样品取出,经过镜面抛光处理后进行各项测试。

1.2 样品表征

用 D/Max-RB 型 X 射线衍射仪分析对 2% Er:S-FAP 粉体和陶瓷的物相组成,测试条件:Cu 靶,管电压 60 kV,管电流 50 mA,扫描角度范围为 20°~80°,扫描步长为 0.02°。陶瓷 XRD 精修过程通过 FullProf 软件完成;在本次工作中,Scherrer 公式被用来计算粉体颗粒平均晶粒尺寸:

$$D_{\text{XRD}} = K\gamma / \beta \cos \theta \quad (1)$$

式中:K 为 Scherrer 常数,本工作中 K=0.89;β 为衍射峰半高峰宽;γ 为 X 射线波长(0.154 056);θ 为 Bragg 衍射角度。用 SU8 010 型场发射扫描电子显微镜观察粉体和陶瓷的微观结构,粉体和陶瓷样品测试前分别经过 15 s 和 20 s 的喷金处理。用 nano Measure 1.2 和 Image J 程序统计得到粉体和陶瓷样品的晶粒尺寸。用 UV-3600 型紫外-可见-红外分光光度计测量了 2% Er:S-FAP 透明陶瓷的光学线性透过率和吸收光谱。用 FLS1000 型荧光光谱仪测量陶瓷样品的室温发射光谱和荧光寿命,激发源为 980 nm 激光器。所有的测试都在室温下进行。陶瓷样品的直径和厚度分别为 16 mm 和 2.2 mm。

2 结果和讨论

2.1 粉体和陶瓷物相分析

图 1 为 2% Er:S-FAP 前驱粉体的 XRD 谱和热压法合成陶瓷的 XRD 精修结果。由图 1 可见,2% Er:S-FAP 粉体和陶瓷均为六方晶系氟磷灰石结构物相的晶型结构(JCPDS:50-1744),没有观察到异常的

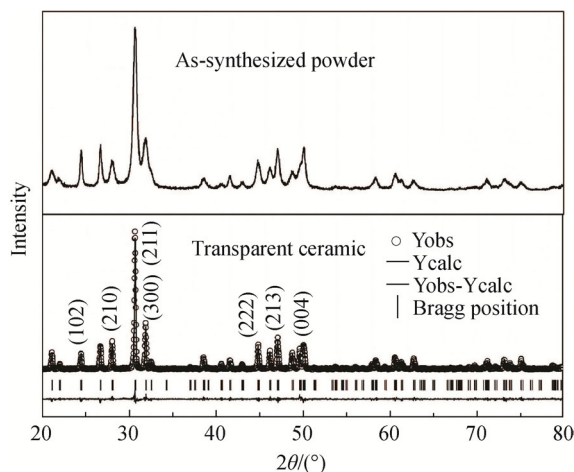


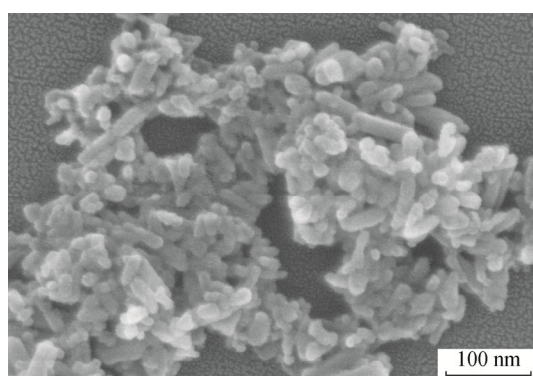
图 1 2% Er:S-FAP 前驱粉体的 XRD 谱和陶瓷的 XRD 精修结果

Fig. 1 XRD patterns of 2% Er:S-FAP precursor powders and XRD Rietveld refinement results of ceramic

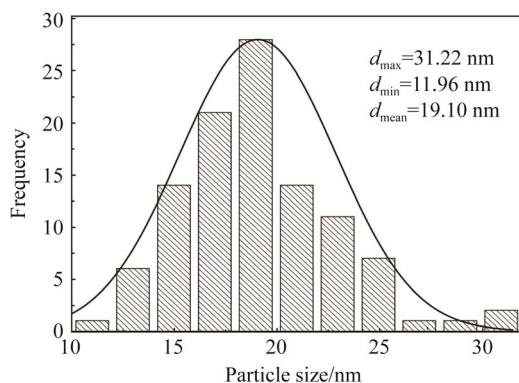
杂峰, 主要的晶面已经在陶瓷精修 XRD 谱上标出, 并且通过式(1)计算得到的平均晶粒尺寸值为 17.0 nm。

2.2 陶瓷表面和断面 SEM 分析

图 2 为采用共沉淀法合成的 2% Er:S-FAP 粉体的 SEM 照片和对应的粉体颗粒尺寸分布图。由图 2a 可以看出, 共沉淀法合成的 Er:S-FAP 粉体具有良好的分散性, 没有出现明显的团聚体, 整体呈现出棒状形貌。由图 2b 可见, 粉体平均晶粒尺寸为 $(19.10 \pm 1.6) \text{ nm}$, 与通过 Scherrer 公式计算得到的粉体平均晶粒尺寸(17.0 nm)相比非常接近, 说明粉体晶粒尺寸数据统计的随机性已经被排除。



(a) SEM image

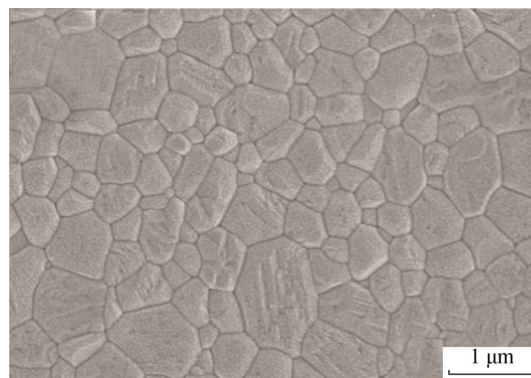


(b) Size and distribution of powder

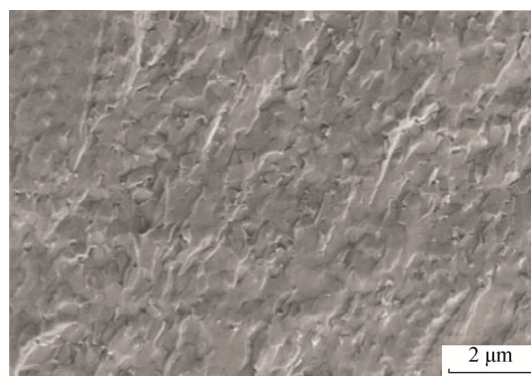
图 2 2% Er:S-FAP 纳米粉体 SEM 照片和粉体的尺寸分布曲线

Fig. 2 SEM image of 2% Er:S-FAP nano powder and size and distribution of powder

图 3 为 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的表面热腐蚀和断面 SEM 照片。图 3a 展示了干净致密的陶瓷表面结构, 陶瓷的平均晶粒尺寸为 $(386.6 \pm 20.8) \text{ nm}$ (统计晶粒数为 200), 每个晶粒之间的晶界分明, 易于辨认。断面结构表明, 2% Er:S-FAP 透明陶瓷的断裂方式主要是沿晶断裂, 并且几乎没有发现明显的残余气孔的存在(见图 3b)。



(a) Thermally-etched surface



(b) Cross section

图 3 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的表面热腐蚀和断面 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of thermally-etched surface of 2% Er:S-FAP polycrystalline transparent ceramic and SEM image of cross section

2.3 陶瓷光学透过率

图 4 为热压烧结的 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的光学透过率和陶瓷外观照片。由图 4 可以看出, 陶

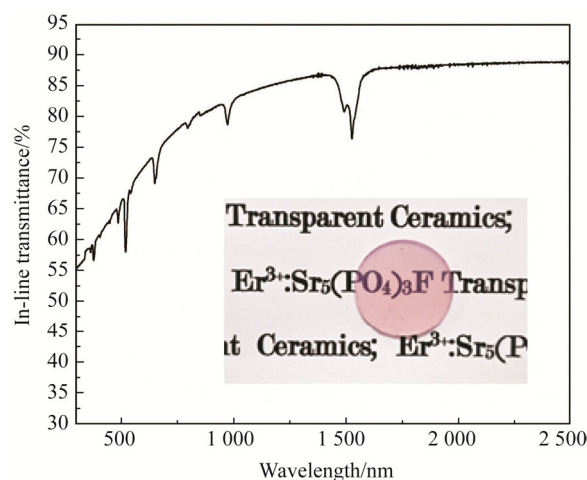


图 4 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的线性光学透过率和陶瓷外观图

Fig. 4 Linear optical transmittance of 2% Er:S-FAP and appearance of ceramic

瓷下方的字迹清晰可见,陶瓷样品在 500 和 1000 nm 波长位置的线性光学透过率分别达到了 66.14% 和 84.41%。除此之外,由于 Er³⁺ 的掺杂造成的能量从基态能级 ⁴I_{15/2} 向上能级跃迁,可以观察到伴随产生的吸收峰,其中,吸收明显的峰的位置分别位于 520、651、976 nm 和 1529 nm,这些吸收峰分别对应着从 ⁴I_{15/2} 基态能级到 ⁴S_{3/2}、⁴F_{9/2}、⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2} 能级的吸收跃迁过程。为了进一步解释说明陶瓷样品优异光学透过率的原因以及可能的散射源,需要讨论必要的散射模型。Lambert-Beer 定律^[21-22]一般用于确定材料的真实线性透射率(RIT),公式如下:

$$RIT = (1 - R_s) \exp(-\gamma d) \quad (2)$$

式中: R_s 为 S-FAP 材料表面的反射率; γ 为总散射系数; d 为陶瓷体的厚度。 R_s 的计算公式如下:

$$R_s = R^* / (1 + R^*) \quad (3)$$

$$R^* = (n - 1 / n + 1)^2 \quad (4)$$

式中: R^* 为法线方向光线在单个表面上发生的反射; n 为 S-FAP 材料的折射率。在 1044 nm 波长处, $n = 1.61$ 。根据文献[23],在没有散射或者吸收损耗的情况下,陶瓷材料的理论最大线性透过率为 100% 减去材料 2 个面的光线反射。结合式(2)~式(4),可以计算 S-FAP 透明陶瓷材料在 1044 nm 位置的理论线性光学透过率,其值约为 89%。由图 4 还可以看出,2% Er:S-FAP 透明陶瓷的线性光学透过率距离理论透过率还有一段距离,这一结果应该归咎于一些降低光透过率的因素,包括杂质散射、气孔、晶界双折射等。由于粉体和陶瓷样品的物相纯度已经得到保证,而且透明陶瓷的实际平均晶粒尺寸小于 1 μm (如图 3 所示),由粗晶界引起的散射较小,由此可知,孔隙和晶界双折射散射应该是光散射损失的主要原因。

文献[24]表明,当忽略气孔,晶粒尺寸和其它散射中心带来的光线损失,陶瓷散射系数随着入射光线波长的降低而升高,这也解释了 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的光学透过率在紫外和可见波段降低的原因。由于图 3 中的微观结构揭示了均匀致密的晶粒排布,这说明相较于气孔散射,晶界双折射散射损耗对陶瓷的光学透过率的损失占有更大的比例。由文献[24]可知,理想条件下的气孔散射因子与陶瓷平均晶粒尺寸呈正比。为了合成更高光学质量的 S-FAP 透明陶瓷材料,未来的研究方向应该是在尽可能控制低气孔率的同时,减小单晶粒半径的值。

2.4 陶瓷吸收光谱

图 5 为 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的室温吸收

光谱。由图 5 可见,从 340~1700 nm 波长的测量范围内检测到了 6 个主要吸收峰,其分别对应了基态能级 ⁴I_{15/2} 到 ⁴G_{11/2}、²H_{11/2}、⁴F_{9/2}、⁴I_{9/2}、⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2}, 其中,最强的吸收峰位于 377 nm,其次是位于 521 nm。

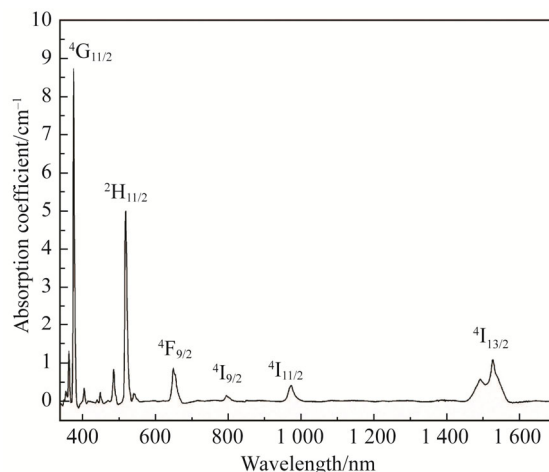


图 5 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的室温吸收光谱

Fig. 5 Room temperature absorption spectrum of 2% Er:S-FAP polycrystalline transparent ceramic

2.5 陶瓷上转换发射光谱

图 6 为陶瓷样品在 980 nm 激光器不同激发功率下的上转换发射光谱。由图 6 可以看出,由于 Er³⁺ 的 ³H_{11/2}、⁴S_{3/2} 和 ⁴F_{9/2} 到基态 ⁴I_{15/2} 的发射跃迁,可观察到 3 个分别对应上述跃迁过程的发射峰,它们分别位于 525、550 nm 和 661 nm,并且随着激光器功率强度的升高,所有发射峰强度都在依次增强,

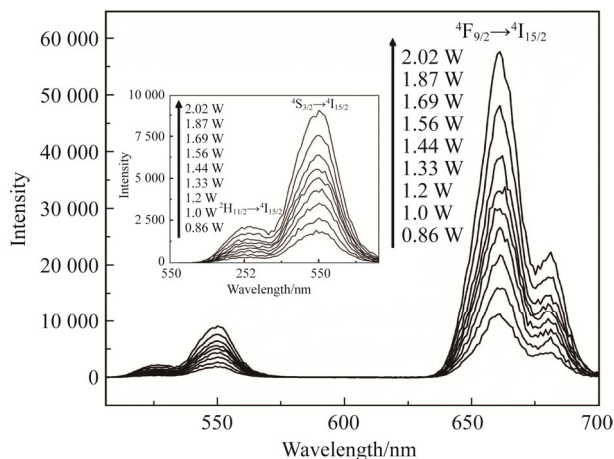


图 6 在 980 nm 激光器不同激发功率下 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的室温上转换发射光谱

Fig. 6 Upconversion emission spectra of 2% Er:S-FAP polycrystalline transparent ceramic at room temperature at different excitation powers under 980 nm laser pumping

其中, 位于 661 nm 位置的与红色发光相关的发射峰的强度增强更为明显(见图 7)。

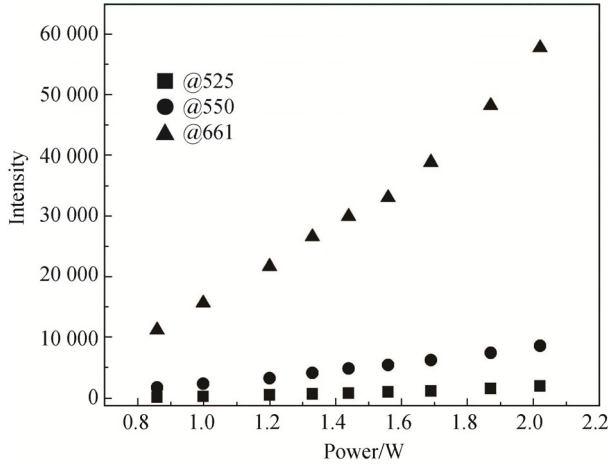


图 7 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷在 980 nm 激光器不同激发功率下主要发射峰的强度变化

Fig. 7 Intensity changes of main emission peaks of 2% Er:S-FAP polycrystalline transparent ceramic under different excitation powers of 980 nm laser

图 7 为 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷在 980 nm 激光器不同激发功率下主要发射峰的上转换发射强度变化。为了更直观的展示激发功率与发射强度的关系, 对图 7 的横纵坐标进行了数学处理, 如图 8 所示。激发功率 P 和上转换发射强度 I_{UC} 可以建立以下联系: $I_{UC} \propto P^n$ ^[25]。其中, n 指的是将电子激发到发射态所需的泵浦光子数。由图 8 可见, 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷在 550 (绿光) 和 661 nm (红光) 处的 n 值分别为 1.838 和 1.746 7, 这说明了 Er^{3+} 在 S-FAP 陶瓷基质中的上转换发光过程, 包括红光和绿光发射, 都是由双光子吸收过程主导^[19]。

图 9 为在 980 nm 激光器的激发下 Er^{3+} 在 S-FAP 多晶透明陶瓷中的上转换双光子吸收过程。由图 9 可见, 可见 S-FAP 透明陶瓷基质中的红光和绿光发射跃迁过程, 当 Er^{3+} 受到 980 nm 激光的激发, 基态上的 Er^{3+} 电子通过基态吸收(GSA)、激发态吸收(ESA)和能量传递过程, 从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 被激发到上能级 $^4\text{F}_{7/2}$ 。之后 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级上的电子通过非辐射跃迁到达 $^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级, 然后跃迁到基态, 发出绿色光($^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)和红色光($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)的上转换发光。当 Er^{3+} 在宿主基质中收到 980 nm 激光的激发, 会发生 3 种可能的交叉驰豫(CR)现象: 1) $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{F}_{9/2}$; 2) $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{I}_{13/2}$; 3) $^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} + ^4\text{F}_{9/2}$ 。而之所以随着泵浦功率的升高, 2% 的 Er^{3+} 在 S-FAP 基质中发出更强的红色

光的原因则是因为 Er^{3+} 占据 Sr^{2+} 格位之后, $\text{Er}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 之间的交叉驰豫效应增强导致了红色发光相对绿色发光的相对增强^[26]。

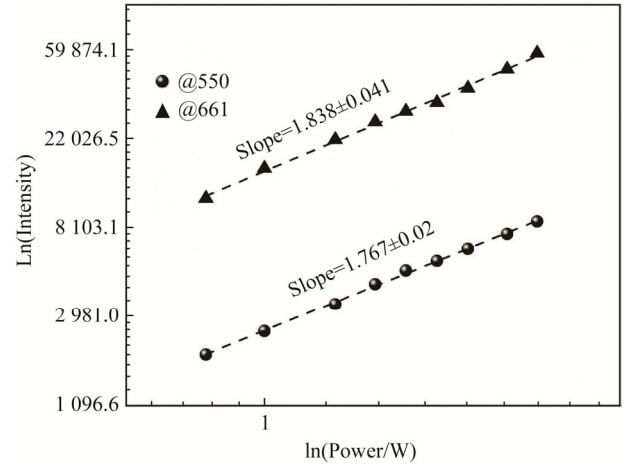


图 8 2% Er:S-FAP 多晶透明陶瓷的上转换发射强度与泵浦功率关系曲线

Fig. 8 Dependence of the up-conversion emission intensities on the pump power for the 2% Er:S-FA transparent ceramic

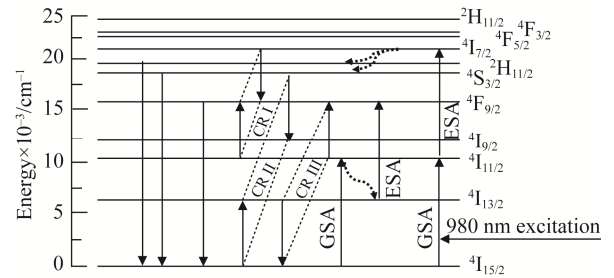


图 9 在 980 nm 激光器的激发下, Er^{3+} 在 S-FAP 多晶透明陶瓷中的上转换双光子吸收过程

Fig. 9 Up-conversion two-photon absorption process of Er^{3+} in S-FAP polycrystalline transparent ceramic excited by a 980 nm laser

2.6 陶瓷荧光寿命

图 10 为 980 nm 激光器的激发下 Er^{3+} 在 S-FAP 多晶透明陶瓷中的荧光衰减曲线。对该曲线进行双指数方程拟合:

$$I_t = \alpha_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \alpha_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_0 \quad (5)$$

$$t = \frac{\alpha_1 \tau_1^2 + \alpha_2 \tau_2^2}{\alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2} \quad (6)$$

式中: α_1 和 α_2 为拟合常数; I_0 和 I_t 分别为在 t_0 和 t 时刻的荧光强度。经过计算得到了 2% Er^{3+} 在 S-FAP 透明陶瓷基质中的荧光衰减时间为 2.1 μs 。

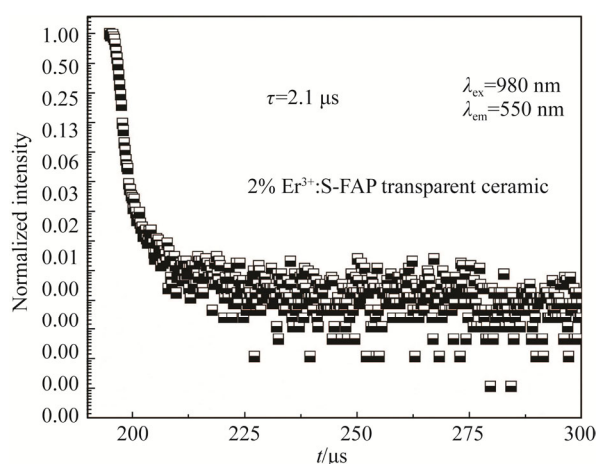


图 10 980 nm 激光器激发下在 550 nm 波长位置, Er³⁺在 S-FAP 多晶透明陶瓷中的荧光衰减曲线

Fig. 10 Fluorescence decay curve of Er³⁺ in S-FAP polycrystalline transparent ceramic under excitation of 980 nm laser at the wavelength of 550 nm

3 结论

1) 目标粉体和陶瓷 XRD 均显示出六方晶系氟磷灰石晶型结构, 没有观察到杂质峰的出现。优良分散性的 2% Er:S-FAP 纳米粉体呈现出平均晶粒尺寸为(19.10±1.6)nm 的短棒状外观。说明了通过共沉淀法合成的稀土离子掺杂 S-FAP 纳米粉体具有良好的烧结性能。

2) 高致密度的陶瓷断面结构和均匀致密的表面显微结构是陶瓷样品具有优良线性光学透过率的原因, 陶瓷体在 500 和 1 000 nm 位置的光学透过率分别达到了 66.14 和 84.41%。通过对 S-FAP 晶体材料理论透过率的推导和散射模型的分析, 结果表明本文中的样品的散射因子主要是晶界双折射散射。

3) 室温吸收光谱表明 Er³⁺在 S-FAP 透明陶瓷中, 绿光波长的吸收峰强度远大于红光。而随着 980 nm 激光器泵浦功率的升高, 在上转换发射光谱中, 陶瓷的红光发射峰的强度却远大于绿光, 这是因为交叉弛豫现象的增强导致。通过对红绿上转换光的强度随激光器的激发功率的变化趋势拟合作图, 发现双光子吸收主导了 2% Er³⁺在 S-FAP 透明陶瓷基质中的上转换发光过程。

以上结果表明了 Er³⁺:S-FAP 透明陶瓷材料是一种具有应用潜力的红色上转换发光材料。

参考文献:

[1] KRIEKE G, SARAPOVSKIS A, SPRINGIS M. Ordering of fluorite-type phases in erbium-doped oxyfluoride glass ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(1): 235–243.

[2] JIANG S, ZENG P, LIAO L Q, et al. Optical thermometry based on upconverted luminescence in transparent glass ceramics containing NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals[J]. J Alloys Compd, 2014, 617: 538–541.

[3] WU Y Q, DU J, CLARK R L. Synthesis of Yb³⁺ doped Sr₅(PO₄)₃F nanoparticles through co-precipitation[J]. Mater Lett, 2013, 107: 68–70.

[4] IKESUE A, AUNG Y L. Ceramic laser materials[J]. Nat Photonics, 2008, 2(12): 721–727.

[5] WISDOM J, DIGONNET M, BYER R L. Ceramic lasers: Ready for action[J]. Photonics Spectra, 2004, 38(2): 2–8.

[6] DHOBLE K N, SHINDE S J. Influence of Li⁺ doping on photoluminescence properties of Sr₅(PO₄)₃F:Eu³⁺[J]. Adv Mater Lett, 2010, 1(3): 254–258.

[7] NAGPURE I M, SHINDE K N, DHOBLE S J, et al. Photoluminescence characterization of Dy³⁺ and Eu²⁺ ion in M₅(PO₄)₃F (M=Ba, Sr, Ca) phosphors[J]. J Alloys Compd, 2009, 481(1/2): 632–638.

[8] 杨继兰, 王卓, 刘慧, 等. 用燃烧法和沉淀法制备橙红色 Sr₅(PO₄)₃X:Eu³⁺, Na⁺ (X=F, Cl) 荧光粉[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(6): 913–917.

YANG Jilan, WANG Zhuo, LIU Hui, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(6): 913–917.

[9] WU Y M, XU X H, YU X E, et al. Improved photoluminescence behavior of Eu³⁺-activated Ca₅(PO₄)₃F red nanophosphor by adding Li⁺, Au³⁺, and Bi³⁺ as co-dopants[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(10): 101602.

[10] WANG W, SHI D L, LIAN J E, et al. Luminescent hydroxylapatite nanoparticles by surface functionalization[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(18): 183106.

[11] STEINBRUEGGE K B, HENNINGSEN T, HOPKINS R H, et al. Laser properties of Nd(+3) and Ho(+3) doped crystals with the apatite structure[J]. Appl Opt, 1972, 11(5): 999–1012.

[12] ZHAO S, WANG Q, ZHANG X, et al. Laser characteristics of a new crystal Nd:Sr₅(PO₄)₃F at 1.059 μm[J]. Opt Laser Technol, 1996, 28(6): 477–480.

[13] WANG Q P, ZHAO S Z, ZHANG X Y, et al. Laser demonstration of a diode-laser-pumped Nd:Sr₅(PO₄)₃F crystal[J]. Opt Commun, 1996, 128(1–3): 73–75.

[14] MATTHEWS D G, BOON J R, CONROY R S, et al. A comparative study of diode pumped microchip laser materials: Nd-doped YVO₄, YOS, SFAP and SVAP[J]. J Mod Opt, 1996, 43(5): 1079–1087.

[15] SONG P X, ZHAO Z W, XU X D, et al. Growth and spectral properties of Yb: FAP single crystal[J]. Opt Mater, 2007, 29(5): 471–474.

[16] VETROVEC J, COPELAND D A, LITT A S. Yb:YAG ceramic-based laser driver for Inertial Fusion Energy (IFE)[C]//SPIE LASE. Proc SPIE 9726, Solid State Lasers XXV: Technology and Devices, San Francisco, California, USA. 2016, 9726: 241–254.

[17] SCHAFFERS K I, TASSANO J B, BAYRAMIAN A B, et al. Growth of Yb:S-FAP [Yb³⁺:Sr₅(PO₄)₃F] crystals for the Mercury laser[J]. J Cryst Growth, 2003, 253(1–4): 297–306.

[18] BIBEAU C, BAYRAMIAN A, ARMSTRONG P, et al. The mercury laser system—An average power, gas-cooled, Yb:S-FAP based system with frequency conversion and wavefront correction[J]. J Phys IV France, 2006, 133: 797–803.

[19] CHEN S, WU Y Q, YANG Y. Spark plasma sintering of hexagonal structure Yb³⁺-doped Sr₅(PO₄)₃F transparent ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(6): 1694–1697.

[20] SATO Y, ARZAKANTSYAN M, AKIYAMA J, et al. Anisotropic Yb:

- FAP laser ceramics by micro-domain control[J]. *Opt Mater Express*, 2014, 4(10): 2006.
- [21] STUER M, BOWEN P, CANTONI M, et al. Nanopore characterization and optical modeling of transparent polycrystalline alumina[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(11): 2303–2309.
- [22] WEI J B, TOCI G, PIRRI A, et al. Fabrication and property of Yb:CaF₂ laser ceramics from co-precipitated nanopowders[J]. *J Inorg Mater*, 2019, 34(12): 1341.
- [23] KRELL A, HUTZLER T, KLIMKE J. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(2): 207–221.
- [24] APETZ R, BRUGGEN M P B. Transparent alumina: A light-scattering model[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(3): 480–486.
- [25] CHEN S, SONG W H, CAO J K, et al. Highly sensitive optical thermometer based on FIR technique of transparent NaY₂F₇: Tm³⁺/Yb³⁺ glass ceramic[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 825: 154011.
- [26] TARELHO L V G, GOMES L, RANIERI I M. Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals[J]. *Phys Rev B*, 1997, 56(22): 14344–14351.

Preparation and Up-Conversion Luminescent Properties of Er:Sr₅(PO₄)₃F Transparent Ceramics

LIU Xinwen, MEI Bingchu, TAN Guolong

(State Key Laboratory of New Materials Composite Technology, School of Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430000, China)

Extended Abstract

Introduction Fluorescent materials have attracted much attention due to their application advantages in solar cells, biological diagnostics, infrared detection and solid-state laser. Up-conversion luminescence process refers to a special anti-stokes process that converts low-energy photons into high-energy photons. Rare-earth element doped fluoride nanoparticles are beneficial to obtaining a high up-conversion luminescence efficiency due to their low phonon energy. However, the lack of particle morphology and stability of the nanoparticles hinders their practical application. From the perspective of application analysis, rare-earth element doped fluoride crystal materials have a lower cost and a better stability, and are more suitable for complex occasions where bulk materials are needed. Er³⁺ ion is widely used in various up-conversion optical materials because it can emit green or red fluorescence under the excitation at 980 or 808 nm laser. From the perspective of luminescence, rare-earth element ion has a poor luminescence performance in the crystal environment with a high symmetry due to the prohibition of electric dipole transition. For the luminescence of doped ions, substances with a low symmetry system should have more potential advantages. Strontium fluorophosphates (Sr₅(PO₄)₃F (referred to as S-FAP) crystal material is considered as a member of the hexagonal crystalline system fluorapatite family. The synthesis of high-quality single crystal has challenges. The single crystal growth process has frequent performance defects such as bubbles, clouds, cracks and impurity absorption. In this paper, a high quality strontium fluorophosphate transparent ceramic material was synthesized *via* conventional one-step hot pressing sintering as an economic way. In addition, the up-conversion luminescence properties of Er³⁺ in hexagonal strontium fluorophosphate asymmetric transparent polycrystalline ceramic material were also investigated.

Materials and method The phase composition of 2% Er:S-FAP powder and ceramics was analyzed by a model D/Max-RB X-ray diffractometer (XRD) with Cu target at a tube voltage of 60 kV, tube current of 50 mA, scanning angle range of 20°–80°, and scanning step of 0.02°. The Rietveld refinement results of XRD were completed by a software named FullProf. The microstructure of powder and ceramic was determined by a model SU8010 field emission scanning electron microscope (SEM). For the SEM determination, the powder and ceramic samples were treated with gold spraying for 15 s and 20 s, respectively. The grain sizes of powder and ceramic samples were analyzed *via* softwares named nano Measure 1.2 and Image J. The optical linear transmittance and absorption spectra of 2% Er:S-FAP transparent ceramics were measured by a model UV-3600 UV-Visible-infrared spectrophotometer. The emission spectrum and fluorescence lifetime of ceramic samples at room temperature were measured by a model FLS1000 fluorescence spectrometer with excitation laser at 980 nm. All the tests were conducted at room temperature. The diameter and thickness of the ceramic samples were 16 mm and 2.2 mm, respectively.

Results and discussion Based on the XRD patterns of 2% Er:S-FAP precursor powder and the XRD Rietveld refinement results of hot-pressing ceramics, the synthesized phase crystal structure is a hexagonal fluorapatite crystal structure. The SEM results of the powder show that the short rod-like fluorapatite nanoparticles with a high sintering activity and a well dispersion can be synthesized by a simple liquid-phase co-precipitation method. The average grain size is (19.10±1.6) nm, which is similar to the calculated value (*i.e.*, 17.0 nm). The existence of compact and uniform surface and sectional structure is a basis of high optical quality 2% Er:S-FAP transparent ceramics, and the average grain size of the ceramics is (386.6±20.8) nm. The linear optical transmittance of the ceramic samples at 500 nm and 1 000 nm is 66.14% and 84.41%, respectively. The linear optical transmittance of 2% Er:S-FAP transparent ceramics is not close to the theoretical transmittance possibly due to some factors that reduce the transmittance (*i.e.*, impurity scattering, porosity, and grain boundary birefringence). The actual average grain size of transparent ceramics is less than 1 μm. The

scattering caused by coarse grain boundaries is small, and the pore and grain boundary birefringent scattering is a main reason of light scattering loss. The intensity of all emission peaks of 2% Er:S-FAP polycrystalline transparent ceramics increases with the increase of laser power intensity, and the intensity of emission peaks related to red emission at 661 nm is more obvious. The up-conversion luminescence process of Er³⁺ in S-FAP ceramic matrix, including red and green light emission, is dominated by a two-photon absorption process through fitting of excitation power P and up-conversion emission intensity I_{uc} . 2% of Er³⁺ emits an intense red light in S-FAP matrix when exciting Er³⁺ by a laser at 980 nm after Er³⁺ occupies Sr²⁺ site. The enhanced cross relaxation effect between Er³⁺-Er³⁺ leads to the relative enhancement of red emission relative to green emission. The specific cross relaxation process is as follows: *i.e.*, 1) $^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4O_{9/2} + ^4F_{9/2}$; 2) $^4S_{3/2} + ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2} + ^4I_{13/2}$; and 3) $^4I_{13/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2} + ^4F_{9/2}$.

Conclusions The XRD and SEM results show that 2% Er:S-FAP nano-powder with a short rod-like morphology and an average grain size of (19.10±1.6) nm was synthesized. The superior linear optical transmittance of the ceramic was due to the high dense and uniform ceramic cross section and surface microstructure. The optical transmittance of the ceramic at 500–1 000 nm was 66.14 and 84.41%, respectively. The scattering factor of the ceramic was mainly grain boundary birefringent scattering. The absorption spectra at room temperature show that the absorption peak intensity of green light of Er³⁺ in S-FAP transparent ceramic was greater than that of red light. The intensity of the red emission peak of the ceramic was greater than that of the green light in the up-conversion emission spectrum as the laser pump power at 980 nm increases possibly due to the enhancement of cross relaxation phenomenon. Two-photon absorption dominates the up-conversion process of 2% Er³⁺ in S-FAP transparent ceramic matrix by means of the intensity of red-green upconversion light with the excitation power of the laser. It is indicated that Er³⁺:S-FAP transparent ceramic material is a kind of red up-conversion luminescent material with a promising application potential.

Keywords erbium ion doped strontium fluorophosphate; up-conversion performance; optical properties; transparent ceramic