

不同惰性调控离子对钕掺杂氟磷酸锶透明陶瓷微观结构和光谱性能的影响

张永强, 梅炳初

(武汉理工大学材料, 复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 采用传统热压烧结法制备了不同惰性调控离子掺杂的 Nd: $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (Nd:S-FAP)透明陶瓷, 研究了陶瓷相组成对微观结构、光谱性能的影响规律。结果表明: 所制备的 S-FAP 透明陶瓷为纯相, 无杂相生成, 晶格常数随着掺杂离子与 Sr 离子半径差异的增大而减小; 所制备的样品在 $1\ \mu\text{m}$ 处透过率为 70%, 在 500 nm 处为 40%; 掺入惰性调控离子后, Nd:S-FAP 透明陶瓷的发射强度及荧光寿命存在增大的趋势, 其中掺入 Y 离子后调控作用更为有效。通过共掺惰性离子, 打破了钕离子在 S-FAP 基质材料中的团簇现象, 提升了钕离子的发光性能。

关键词: 钕掺杂氟磷酸锶; 透明陶瓷; 微观结构; 光谱性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0899-07

网络出版时间: 2024-02-05



激光技术的发展离不开激光材料。特别是高功率固体激光器, 更是要求激光材料具有非常优异的性能, 比如较低的泵浦阈值、大的吸收截面和发射截面、同时对材料的物理与机械性能也有着很高的要求^[1]。目前常用的激光材料有单晶、玻璃以及陶瓷^[2-4]。其中, 单晶材料发展时间较长, 形成了一套比较成熟的制备工艺, 而且单晶材料光学质量也较高, 目前已大规模商业化应用于多种场合。但是单晶材料还存在一些缺点, 比如制备周期长, 可掺杂量低, 样品生长难以控制等。相对于玻璃与单晶, 透明陶瓷具有许多玻璃和单晶难以比拟的潜在优势, 比如可高掺杂量, 较短的制备周期, 形状尺寸可控以及较好的机械性能等^[5-6]。高质量的透明陶瓷具有与单晶可比拟光谱性能及热学性能, 但机械性能明显优于晶体。激光透明陶瓷与激光玻璃相比(如钕玻璃), 往往具有更高的热导率, 有利于热散发。如 Nd:YAG 的热导率比钕玻璃高 1 个数量级。近些年来, 陶瓷制备技术的突破逐渐使陶瓷走进广大科研工作者的视野中。

传统高功率固体增益介质主要集中在具有高对

称结构体系的材料中, 比如氟化钙, YAG 等^[7-8]。这是由立方结构的材料自身内部结构造成的: 陶瓷是由许多取向不同的晶粒组成的, 这些晶粒之间存在着大量的晶界, 对于立方结构的材料, 其只存在一个主折射率, 当光入射时, 只要保证晶界处无杂相, 那么晶界和晶粒内部不存在明显差异, 对光的损耗较少; 然而对于非立方相结构的材料, 当光入射到晶界时, 在晶界处会发生双折射现象, 分成 2 处方向不同的光, 这一现象大大加剧了光在传输过程中的损耗, 从而影响了非立方相材料的光学透过率。然而从稀土离子发光角度, 在非对称体系材料中的发光性能是优于对称体系材料的^[9-11]。这是因为稀土离子能级跃迁主要有电偶极子跃迁、磁偶极子跃迁和电四极跃迁 3 类, 以电偶极子跃迁、磁偶极子跃迁为主, 其中电偶极子跃迁的强度是远大于磁偶极子跃迁强度的。电偶极子跃迁一般只能发生在不同宇称之间, 例如 4f 至 5d 跃迁; 而一般稀土元素为 4f-4f 能级之间的跃迁, 这就造成了电偶极子跃迁受到影响。另外, 稀土离子能级跃迁受到基质材料晶体场环境的影响, 在改变晶体场环境后,

收稿日期: 2023-07-24。 修订日期: 2023-09-16。

基金项目: 国家自然科学基金(51972245)资助。

第一作者: 张永强(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 梅炳初(1962—), 男, 教授。

Received date: 2023-07-24. Revised date: 2023-09-16.

First author: ZHANG Yongqiang (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 1152989914@qq.com

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

E-mail: bcmeilab@163.com

由于晶体场奇次项作用, 电偶极子跃迁禁戒会部分解除, 而且稀土离子所处晶体场环境对称性越低, 效果则会更明显。所以, 从掺杂稀土离子的发光角度考虑, 低对称体系的材料更具有潜在优势。而氟磷酸锶具有六方结构, 化学式为 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (S-FAP), 空间群为 $\text{P}^6_{3/m}$, 锶离子在晶胞中存在 2 种不同的配位结构, 且比例为 2:3, 为典型的非对称体系材料。S-FAP 因其独特的结构特征, 能为稀土离子提供优良掺杂格位, 使得其在发光领域具有广大的潜在应用前景。

近红外激光在生物、光学、太阳能等领域具有广阔的应用, 在过去的几十年里一直是研究的热点领域^[12–13]。其中, 钕离子(Nd^{3+})是一种常用的激活离子, 其最强发射波长主要在 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 广泛应用于大气探测和红外成像等领域, 具有很大的应用价值^[14–15]。然而钕离子本身存在浓度淬灭的问题, 会造成发光效率的下降。为了解决钕离子浓度淬灭的问题, 广大科研工作者做出了许多努力。一般常用的解决方案就是共掺惰性调控离子, 比如镧(La^{3+}), 钆(Gd^{3+}), 铈(Y^{3+})等^[16–19], 用以打破钕离子在基质材料中的团簇现象。结果表明, 共掺惰性调控离子对稀土掺杂透明陶瓷的光学性能有显著的提升。然而, 在非对称体系材料中, 缺乏惰性离子对钕离子浓度淬灭的研究, 已有的研究只是研究了一种惰性离子的调控能力, 并没有横向对比不同惰性调控离子在同一种基质材料的表现。因此本工作采用典型的非对称体系材料 S-FAP 作为基质材料、 Nd^{3+} 作为激活离子, 制备出了钕掺杂氟磷酸锶透明陶瓷, 并研究了不同惰性调控离子作为敏化剂对 Nd:S-FAP 微观结构和光谱性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以高纯 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.5%, 国药集团), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (99.9%, 阿拉丁), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (99.9%, 阿拉丁), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (99.9%, 阿拉丁), $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (99.9%, 阿拉丁), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (99.0%, 阿拉丁), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99.0%, 国药集团) 和 NH_4F (96.0%, 国药集团) 为原料, 通过化学共沉淀法制备出具有高烧结活性的 (Nd, Re): S-FAP (Re = La, Y, Gd) 纳米粉体, 再结合传统热压烧结制备出 (Nd, Re): S-FAP 透明陶瓷。

根据 $(\text{Nd}_{0.015}\text{Re}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$ 的化学计量比称取不同质量的原料, 在烧杯中以固定的滴定速率使阳离子滴入阴离子溶液中, 然后将悬浊液放

入离心管以 $11\ 000\ \text{r/min}$ 的速率进行 4 次离心, 最终将分离后的产物放入烘箱中干燥 24 h。取出烘干后的粉体在研钵中充分研磨, 称取 3 g 粉体装入石墨模具中, 将石墨模具放入真空热压炉中, 最终在 $900\ ^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 获得 (Nd, Re): S-FAP 透明陶瓷。取出烧结后的陶瓷进行 2 面镜面抛光后, 再进行各项测试。经过热压烧结制备的所有陶瓷直径均为 $18\ \text{mm}$, 厚度为 $2\ \text{mm}$ 。

1.2 样品表征

用 D8–Advance 型 X 射线衍射仪分析陶瓷的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管内电压为 $40\ \text{kV}$, X 射线波长为 $0.154\ 056\ \text{nm}$, 衍射仪扫描速度为 $1\ (^{\circ})/\text{min}$ 。用 Prodigy 7 型电感耦合等离子体发射光谱仪在氩气压力为 $0.3\ \text{MPa}$ 的条件下测定 (Nd, Re): S-FAP 的 Nd^{3+} 和 Re^{3+} 掺杂量。用 Lambda 750 S 型分光光度计测量陶瓷的透过率, 扫描区间为 $200\sim 2\ 000\ \text{nm}$, 步进波长 $200\ \text{nm/min}$ 。用 S4800 型扫描电子显微镜观察陶瓷微观结构以及气孔分布情况。用 FLS920 型光谱仪测试陶瓷样品的发射光谱和荧光寿命, 测试条件: 用氙灯作为连续泵浦源, 测量 $796\ \text{nm}$ 的单波长激发下的 Nd^{3+} 的发射光谱; 采用脉冲光源对样品的荧光寿命进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 不同角度下 (Nd, Re): S-FAP 透明陶瓷的 XRD 谱。从图 1a 可以看出, 掺杂不同种类的惰性调控离子后, 每个样品的发射峰位置都与标准卡片 (PDF 50-1744) 基本保持一致, 无杂相出现, 且都具有很高的结晶度。经过高温烧结后, 陶瓷依然保持六方结构, 为纯相 S-FAP。此外, 从图 1b 的局部放大图可以发现, 相对于标准卡片的位置, 掺杂稀土元素后, 陶瓷发射峰的位置存在向右偏移的现象, 这表明了晶格常数在逐渐减小。而且, 对于不同种类的惰性调控离子, 偏移程度也是不同。这是因为当稀土离子 La^{3+} ($R=1.160\ \text{\AA}$), Gd^{3+} ($R=1.053\ \text{\AA}$), Y^{3+} ($R=1.019\ \text{\AA}$), Nd^{3+} ($R=1.109\ \text{\AA}$) 掺入 S-FAP 晶格中时, 会取代晶胞中 Sr^{2+} ($R=1.45\ \text{\AA}$) 离子, 而稀土离子半径都比 Sr^{2+} 半径小, 此时因为半径的差异会造成晶格常数变小; 另一方面, 稀土离子取代晶胞 Sr^{2+} 为异价取代, 造成电荷不平衡, 此时间隙 F 离子会进入晶胞中用以平衡电荷, 而间隙 F 的引入会造成晶格常数增大, 而最终显示出的晶格变化实际上是这 2 种机制共同作用在晶胞上的结果。因此, 影响晶

格常数变化的主要因素是离子半径之间的差异,且稀土离子与 Sr^{2+} 之间的半径差异越大,对晶格常数影响也会更为明显。

采用 ICP-OES 法对 (Nd, Re):S-FAP 进行定量测

定,设计的产物掺杂量结果与测试结果见表 1。结果证实了 Nd^{3+} 和 Re^{3+} 在 S-FAP 基质内的良好结合,与初始溶液相比,最终产物中 Nd^{3+} 和 Re^{3+} 的损失较少。

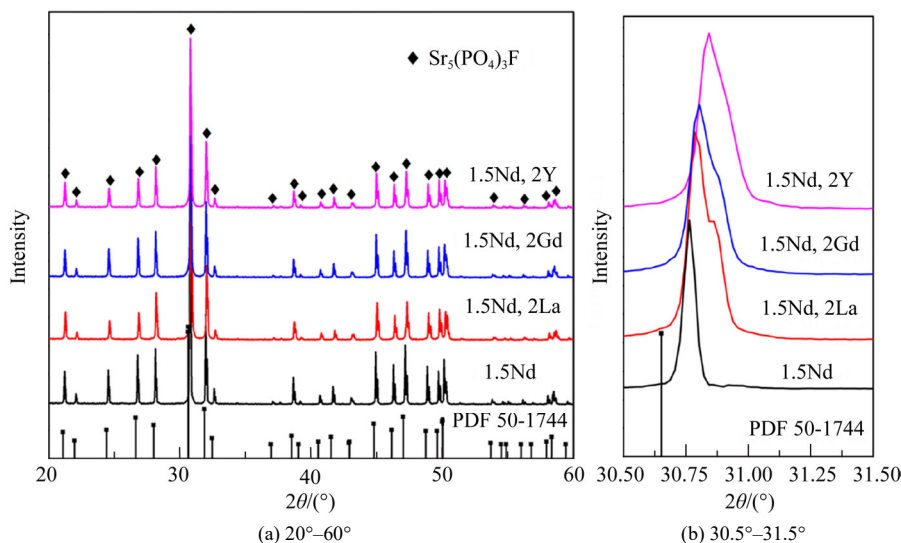


图 1 不同角度下 (Nd, Re): S-FAP 透明陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of (Nd, Re): S-FAP transparent ceramic at different region

表 1 采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)测试出的离子掺杂量与设计离子掺杂量的比较

Table 1 Comparison of doped ion content measured by inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP) with design ion content $x/\%$

Transparent ceramics samples	Designed concentrations of Nd^{3+}	ICP results of Nd^{3+}	Designed content of Re^{3+}	ICP results of Re^{3+}
$(\text{Nd}_{0.015}\text{Y}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$	0.015 0	0.014 6	0.020	0.019 7
$(\text{Nd}_{0.015}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$	0.015 0	0.014 5	0.020	0.018 8
$(\text{Nd}_{0.015}\text{Gd}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$	0.015 0	0.014 1	0.0200	0.018 9

x —Mole fraction.

2.2 样品透过率及微观结构分析

图 2 为 (Nd, Re):S-FAP 样品照片以及对应的透过率曲线图。从图 2 可以看出,即使掺入了一定量的惰性调控元素,每个样品都依旧显示出了钕离子特有的颜色,并没有因为共掺离子的种类而发生改变。样品下面的字体透过样品可以被清楚的看到,这表明样品具有良好的光学透过率。观察透过率曲线,发现在 300 至 900 nm 之间每个样品都呈现了一系列的吸收峰,这些吸收峰都对应着钕离子 $^4\text{I}_{9/2}$ 基态能级跃迁至各个激发态能级的吸收峰,每个样品吸收峰的位置都是相同的,而且吸收峰强度也无较大差异,这说明掺杂不同种类惰性并不会对钕离子的吸收产生影响。另外,对不同样品之间的透过率进行分析,发现共掺入惰性调控离子后,相对于 $(\text{Nd}_{0.015}, \text{Sr}_{0.975})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.075}$ 的陶瓷,透过率都存在明显下降的趋势。这是因为随着共掺入惰性调控离子的掺入,使得晶格中锶离子被取代量的增加,这就

会导致晶格畸变的程度更高。在烧结时,当采用同一烧结条件(为 $(\text{Nd}_{0.015}, \text{Sr}_{0.975})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.075}$ 的烧结条件)时,由于晶格畸变的程度不同,晶界扩散的速率也会存在差异,这就会造成陶瓷的微观结构存在差异。在透过率曲线上就表现出每个样品具有不同的透过率。而后续可以针对此问题进行烧结制度的调节,用以提高样品的透过率。此外,对于陶瓷透过率曲线,可以看出每个样品在低波段都存在 1 个明显下降的趋势。图 2 表现为在 $1\mu\text{m}$ 处透过率为 70% 左右,而在 500 nm 处透过率仅为 40% 左右,这一变化的原因要结合陶瓷的微观结构进行分析。

图 3 为不同种类惰性调控离子掺杂的 (Nd, Re):S-FAP 陶瓷断面图。从图 3 可以看出,对于不同种类惰性调控离子掺杂的样品,其微观结构存在明显的差异,这也是样品透过率之间存在差异的原因。晶粒大小、断裂方式、气孔率这些因素的不同都会对样品透过率造成影响。对于晶粒尺寸,每个样品

之间都存在着差异, $(\text{Nd}_{0.015}\text{La}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$ 约为 373 nm, $(\text{Nd}_{0.015}\text{Gd}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$ 约为 516 nm, $(\text{Nd}_{0.015}\text{Y}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$ 约为 637 nm。晶粒尺寸之间的差异可以归因于以下解释: 由于惰性离子半径不同, 掺入 S-FAP 晶格时造成的畸变也存在差异, Y 离子半径最小, 晶格畸变程度更大; 在烧结时, 晶格畸变将会提供一部分的烧结能, 提高了晶界的扩散速率, 最终造成较大的晶粒尺寸^[20]。对于断裂方式, 穿晶断裂相对于沿晶断裂需要更大的能量, 这就意味着发生穿晶断裂的样品结合更加紧密, 在破坏时需要更大的能量。而样品的致密度也是影响陶瓷透过率的一个重要因素, 通常来讲, 致密度越高的样品其透过率越高。而观察图 3, 发现(Nd, Gd): S-FAP 样品断裂方式为沿晶断裂, 其他样品则为穿晶断裂, 表明(Nd, La): S-FAP 和(Nd, Y): S-FAP 拥有更高的致密度。另外, 在断面形貌图中每个样品断面都可以观测到气孔, 且气孔尺寸在 100 nm 左右。这些气孔在光穿过时会形成散射中心, 造成透过率的下降, 与气孔尺寸越接近的光影响会

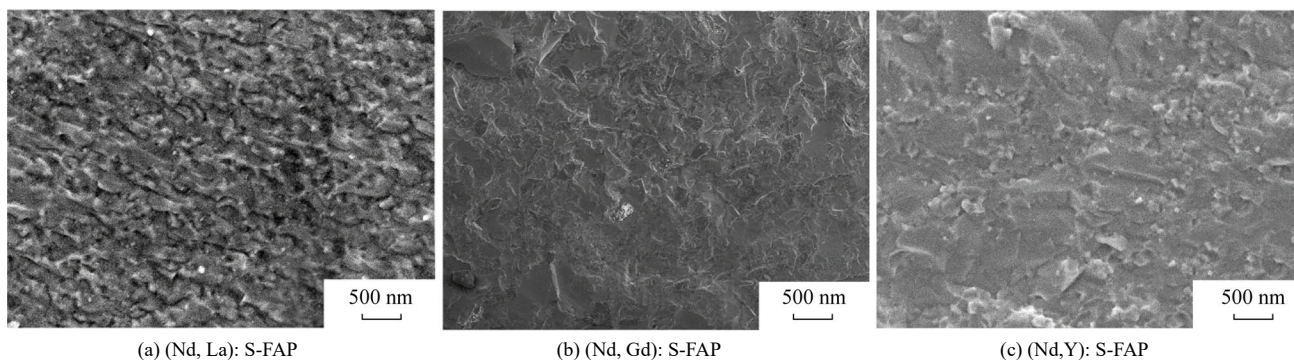


图 3 不同种类惰性调控离子掺杂的(Nd, Re): S-FAP 陶瓷断面图

Fig. 3 Fracture surface of (Nd, Re): S-FAP transparent ceramics with different kinds of buff ion doping.

2.3 光谱性能分析

图 4 为不同种类惰性调控离子掺杂的(Nd, Re): S-FAP 陶瓷在 796 nm 激发下的发射光谱。由图 4 可见, 钕离子在不同基质中主要的能级跃迁为 $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, 发射峰的位置处在 1054 nm 附近。在共掺惰性调控离子后, 发射峰的强度相对于 $(\text{Nd}_{0.015}, \text{Sr}_{0.975})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.075}$ 透明陶瓷的发射强度有一个明显的增强, 这表明共掺惰性调控离子对钕离子的光谱性能调控是有效的。发射光谱强度的提升可以认为惰性调控离子的添加打破了钕离子的团簇, 使不同钕离子之间的距离增大, 从而一定程度上避免了钕离子之间交叉弛豫的现象, 从而提升了发射强度^[16, 21–22]。另外, 对比发射峰位置, 发现 $(\text{Nd}_{0.015}, \text{Sr}_{0.975})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.075}$ 透明陶瓷的发射峰在 1054 nm, 而掺入惰性调控离子后,

更严重, 所以样品透过率在紫外区域都存在下降的趋势。综上所述, 影响样品整体透过率的主要原因是致密度的差异, 样品致密度越高, 透过率越高。

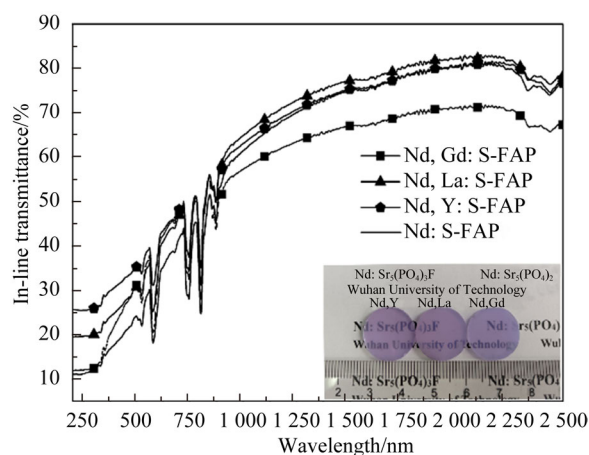


图 2 不同种类惰性调控离子掺杂的(Nd, Re): S-FAP 陶瓷样品照片以及对应的透过率曲线

Fig. 2 Sample photo and corresponding transmittance curve of different kinds of buff ion doped (Nd, Re): S-FAP transparent ceramics

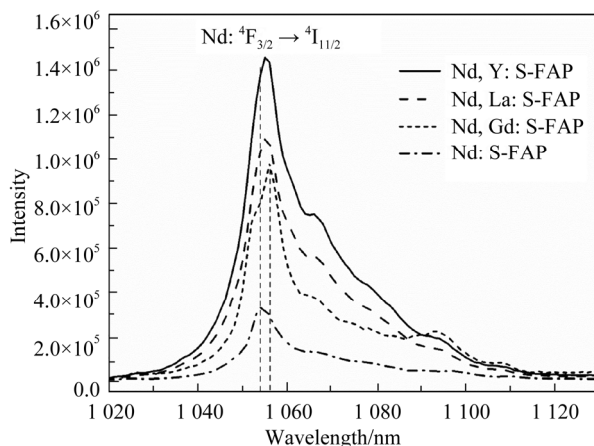


图 4 不同种类惰性调控离子掺杂的(Nd, Re): S-FAP 陶瓷在 796 nm 激发下的发射光谱

Fig. 4 Emission spectra of different kinds of buff ion doped (Nd, Re): S-FAP transparent ceramics under 796 nm excitation

3 个样品的发射峰的位置都向右进行了一定程度的偏移, 其中, $(\text{Nd}_{0.015}\text{Gd}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$ 透明陶瓷的发射峰偏移至 1057 nm 处。这一结果表明, 共掺惰性调控离子, 会改变钕离子的晶体场环境, 造成发射峰的位置发生偏移。此外, 对不同惰性调控离子之间的调控能力进行讨论, 发现掺入 Y 离子后, 发射强度提升最为明显, 这一原因可以认为由于不同惰性调控离子之间半径差异造成的。当惰性调控离子和钕离子一同掺入氟磷酸锶晶格后, 钕离子团

簇被打破, 钕离子的位置会被惰性调控离子取代, 而这个取代能力的差异则就是惰性调控离子对光谱性能调控的差异。因此对不同惰性离子半径进行讨论, 发现 Y 离子的离子半径最小, 对打破团簇有更大的作用, 而调控作用最为明显。

图 5 为不同种类惰性调控离子掺杂的(Nd, Re): S-FAP 陶瓷在 796 nm 激发下的室温荧光寿命图。本工作采用单指数拟合公式对荧光寿命进行计算。

$$I_t = I_0 + A \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

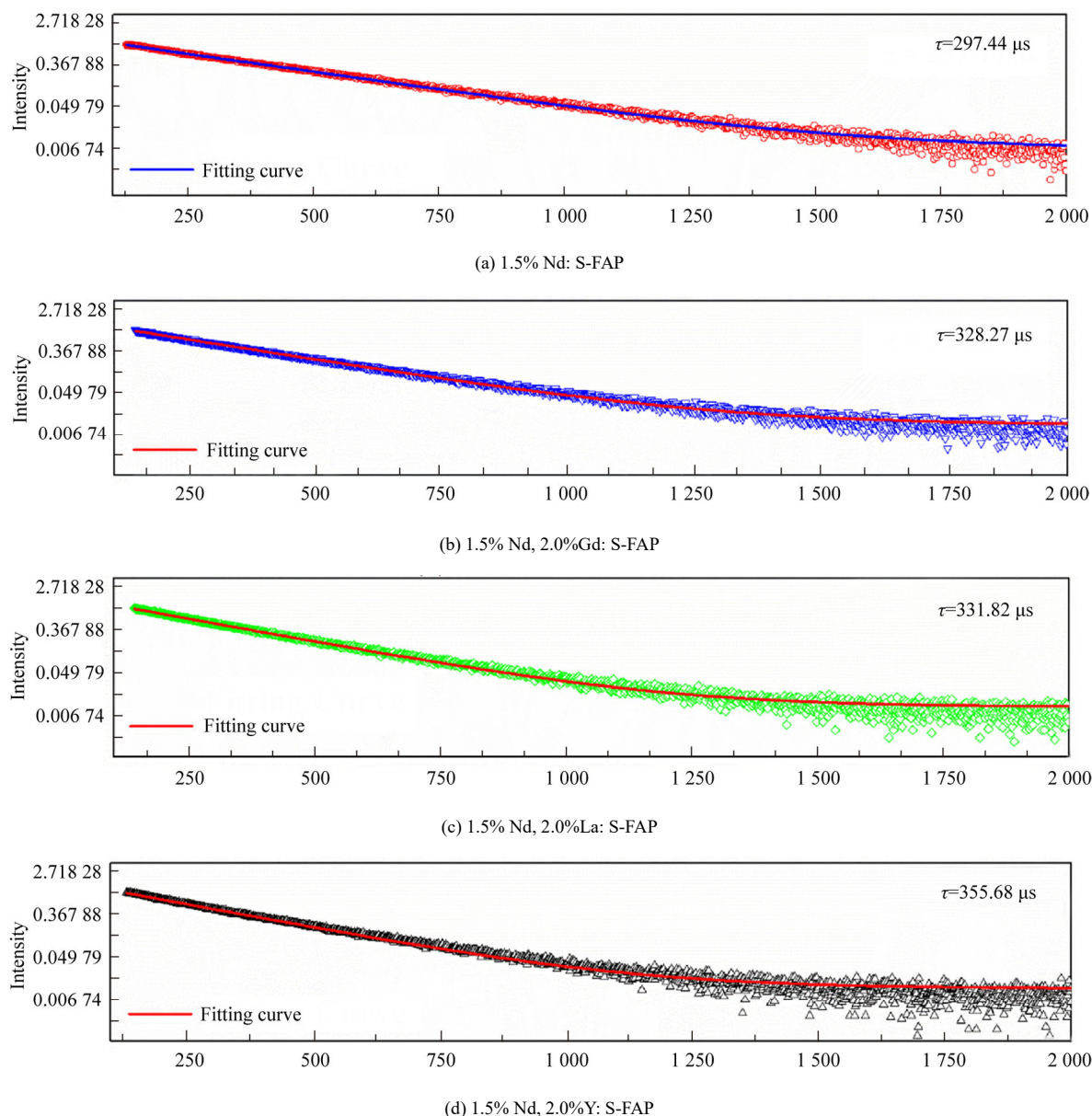


图 5 不同种类惰性调控离子掺杂的(Nd, Re): S-FAP 陶瓷在 796 nm 激发下的荧光寿命图

Fig. 5 Luminescence decay curve of different kinds of buff ion doped (Nd, Re): S-FAP transparent ceramics under 796 nm excitation

其中: t 为时间, I_0 和 I_t 分别对应着 $t=0$ 和 $t=t$ 时的发射强度; A 为拟合曲线得出的常数; τ 为荧光寿命。根据式(1)进行计算, 得出不同种类惰性稀土离子掺

杂的陶瓷样品荧光寿命分别为 328.44 、 331.82 、 $355.68\text{ }\mu\text{s}$, 相对于 $(\text{Nd}_{0.015}, \text{Sr}_{0.975})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.075}$ 透明陶瓷的 $297.74\text{ }\mu\text{s}$, 掺入惰性离子后荧光寿命都存在不

同程度的上升趋势,这一变化和发射光谱强度变化规律相同。而且掺杂惰性稀土离子后样品的荧光寿命接近与未发生团簇现象时($\text{Nd}_{0.01}, \text{Sr}_{0.975})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.05}$ 的荧光寿命($344.42 \mu\text{s}$)^[23]。因此可以认为钕离子团簇被打破,造成荧光强度和荧光寿命的增加。另外,对比不同种类的惰性稀土离子掺杂,可以发现掺入 Y 离子后荧光寿命提升最高,这一结果也反映出了在 S-FAP 基质材料中, Y 离子对于打破团簇更有效率,是最适合掺杂的惰性调控离子。

3 结论

通过热压烧结法成功制备出了不同种类惰性调控离子掺杂的(Nd, Re):S-FAP 透明陶瓷。所有陶瓷样品都为 S-FAP 六方结构,无其他杂相,且具有良好的结晶性。稀土离子掺杂后晶格常数存在减小的趋势,而且影响晶格常数变化的主要因素是稀土离子半径差。所制备的样品在 $1 \mu\text{m}$ 处透过率为 70%,在 500 nm 处为 40%,而影响透过率的主要因素为致密度以及气孔率。掺入惰性调控离子后,发射光谱的强度相对于未掺入的有很明显的提升,且 Y 离子调控作用最为明显。荧光寿命相对于未掺入惰性调控离子的样品,也有显著的提升,接近与未发生团簇现象时的荧光寿命($344.42 \mu\text{s}$)。

参考文献:

- [1] 陈跃,姜本学,冯涛,等.重频纳秒大能量激光增益介质初探[J].发光学报,2022,43(11):1789–1807.
CHEN Yue, JIANG Benxue, FENG Tao, et al. Chin J Lumin, 2022, 43(11): 1789–1807.
- [2] 王苏钰,刘子畅,罗成西,等.磷硅酸盐发光玻璃及光纤研究进展[J].激光与光电子学进展,2023,60(23):2300005.
WANG Suyu, LIU Zichang, LUO Chengxi, et al. Laser and Optoelectr Progr, 2023, 60(23): 2300005.
- [3] 苏良碧,徐军,杨卫桥,等.氟化钙晶体的生长和应用研究[J].硅酸盐学报,2003,31(12):1202–1207.
SU Liangbi, XU Jun, YANG Weiqiao, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(12): 1202–1207.
- [4] 刘颂豪.透明陶瓷激光器的研究进展[J].光学与光电技术,2006,4(2):1–8.
LIU Songhao. Opt Optoelectr Technol, 2006, 4(2): 1–8.
- [5] GAO P, ZHANG L, YAO Q, et al. Fabrication, mechanical and optical performance of AM-gel casted YAG transparent ceramics [J]. Ceram Int, 2020, 46(2): 2365–2372.
- [6] LUPEI V, LUPEI A, IKESUE A. Transparent polycrystalline ceramic laser materials[J]. Opt Mater, 2008, 30(11): 1781–1786.
- [7] KAWANO N, NAKAUCHI D, NAKAMURA F, et al. Scintillation and dosimetric properties of Dy-doped CaF_2 translucent ceramic and single crystal[J]. J Ceram Soc Japan, 2020, 128(2): 57–61.
- [8] CHEN X T, LU Z W, HU M Z, et al. Investigation of the structure, optical properties and Cr^{4+} conversion level of Yb^{3+} and Cr^{3+} codoped YAG transparent ceramics[J]. Opt Mater, 2020, 109: 110406.
- [9] FURUSE H, HORIUCHI N, KIM B N. Transparent non-cubic laser ceramics with fine microstructure[J]. Sci Rep-Uk, 2019, 9: 10300.
- [10] QIAO X B, SEO H J. Luminescence and crystallographic sites for Eu^{3+} ions in $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ phosphor[J]. J Alloys Compd, 2014, 615: 270–275.
- [11] AKIYAMA J, SATO Y, TAIRA T. Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials[J]. Opt Lett, 2010, 35(21): 3598–3600.
- [12] LI L Q, LI Z Q, NIE W J, et al. Femtosecond-laser-written s-curved waveguide in Nd:YAP crystal: fabrication and multi-gigahertz lasing[J]. J Light Technol, 2020, 38(24): 6845–6852.
- [13] KWON S, RYU H Y, CHO S H, et al. Effect of the electrolyte composition on the electrochemical behavior of Nd fluoride complex in a $\text{LiF-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ molten salt[J]. J Electr Chem, 2020, 879: 114751.
- [14] STANCIU C A, DASCALU T, STANCIU G, et al. Transparent Nd doped YAG ceramics[J]. J Phys: Conf Ser, 2016, 741: 012074.
- [15] WAGNER N, HERDEN B, DIERKES T, et al. Towards the preparation of transparent LuAG:Nd^{3+} ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(12): 3085–3089.
- [16] SUN Z C, MEI B C, LI W W, et al. Synthesis and optical characterizations of Nd, Y: CaF_2 transparent ceramics[J]. Opt Mater, 2017, 71: 35–40.
- [17] 黄毅华,江东亮,张景贤,等. Nd^{3+} , La^{3+} 共掺杂氧化钇透明陶瓷的制备及其性能[J].无机化学学报,2009,25(4):571–577.
HUANG Yihua, JIANG Dongliang, ZHANG Jingxian, et al. Chin J Inorg Chem, 2009, 25(4): 571–577.
- [18] KRUK A, WAJLER A, BOBRUK M, et al. Preparation of yttria powders co-doped with Nd^{3+} , and La^{3+} using EDTA gel processes for application in transparent ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(13): 4129–4140.
- [19] YI G Q, LI W W, SONG J H, et al. Structural, spectroscopic and thermal properties of hot-pressed $\text{Nd:}(\text{Ca}_{0.94}\text{Gd}_{0.06})\text{F}_{2.06}$ transparent ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(9): 3240–3245.
- [20] 张联盟,黄学辉,宋晓岚.材料科学基础[M].武汉:武汉理工大学出版社,2008.
- [21] JIANG Y G, WANG Z Y, ZHANG L F, et al. Transparent Nd,Y-Codoped $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ glass-ceramic with large emission bandwidth tailored by a controllable spontaneous precipitation under supersaturated state[J]. Ceram Int, 2019, 45(18): 24651–24655.
- [22] ZHU T, MEI B C, LI W W, et al. Fabrication, microstructure and spectral properties of Nd: SrF_2 transparent ceramics with different concentration of La^{3+} ions[J]. Opt Mater, 2019, 89: 598–603.
- [23] ZHANG Y Q, ZHOU Z W, LI W W, et al. The effect of Nd^{3+} concentration on fabrication, microstructure, and luminescent properties of anisotropic S-FAP ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(4): 2932–2944.

Effect of Buffer Ions on Microstructure and Spectral Properties of Neodymium-Doped Strontium Fluorophosphate Transparent Ceramics

ZHANG Yongqiang, MEI Bingchu

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Introduction The development of laser technology is related to laser materials. In particular, high-power solid-state lasers require the laser material to have the superior performance (*i.e.*, lower pumping thresholds, large absorption and emission cross sections). Compared with glass and single crystal, transparent ceramics have many potential advantages that glass and single crystal are incomparable. In recent years, the breakthrough of ceramic preparation technology has gradually brought ceramics into the field of vision of the majority of scientific researchers. From the perspective of luminescence of doped rare-earth element ions, materials with a low symmetry system have more potential advantages. Strontium fluorophosphate has a hexagonal structure as a typical asymmetric system material. It can provide superior doping sites for rare-earth element ions, having broad potential application prospects in luminescence. Also, neodymium ion (Nd^{3+}) is a commonly used active ion, its intense emission wavelength is mainly approximately 1 μm , which is widely used in atmospheric detection and infrared imaging and other fields. However, neodymium ion has a problem of concentration quenching, which will cause the reduction of luminous efficiency. To solve this problem, the commonly used solution is to co-dope inert regulatory ions to break the cluster phenomenon of neodymium ions in the matrix material. Therefore, Nd-doped strontium fluorophosphates transparent ceramics were prepared with S-FAP as a matrix material and Nd^{3+} as an activator ion. In addition, the effect of inert regulatory ions as a sensitizer on the microstructure and spectral properties of Nd:S-FAP was also investigated.

Materials and method According to the stoichiometric ratio of $(\text{Nd}_{0.015}\text{Re}_{0.02}\text{Sr}_{0.965})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1.175}$, raw materials were weighed and cation was dropped into the anionic solution at a fixed titration rate, and then the suspension was separated in a centrifuge at 11 000 r/min for 4 times. Finally, the separated products were dried in an oven for 24 h. The dried powder was ground in a mortar. The dried powder of 3 g was put into a graphite mold, placed in a vacuum hot press furnace, and sintered at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h to obtain (Nd, Re):S-FAP transparent ceramics.

The phase composition of the ceramic was analyzed by a model D8-Advance X-ray diffractometer. The Nd^{3+} and Re^{3+} concentrations of (Nd, Re): S-FAP were determined in argon at 0.3 MPa by a model Prodigy 7 inductively coupled plasma emission spectrometer. The transmittance of ceramics was measured by a model Lambda 750S spectrophotometer. The microstructure and pore distribution of ceramics were characterized by a model S4800 scanning electron microscope, and the emission spectrum and fluorescence lifetime of ceramic samples were measured by a model FLS920 spectrometer.

Results and discussion After doping different kinds of inert regulated ions, each sample has no impurity and a high crystallinity. After high-temperature sintering, the ceramic still maintains a hexagonal structure with a pure phase S-FAP. Moreover, the position of the ceramic emission peak shifts to the right, indicating that the lattice constant gradually decreases. The ceramic samples have a good optical transmittance, showing the absorption peaks of the $^4\text{I}_{9/2}$ ground state level transition to the excited state level. For the samples doped with different kinds of inert regulated ions, there are differences in their microstructures. This is because the distortion caused by the doped S-FAP lattice is also different due to the different radii of inert ions. Y ion has the smallest radius and the greater lattice distortion degree. In sintering, the lattice distortion will provide part of the sintering energy, increase the diffusion rate of the grain boundary, eventually resulting in the larger grain size. The main reason affecting the overall transmittance of the sample is a difference in density, and the higher the density of the sample is, the higher the transmittance will be. The emission intensity of transparent ceramics is enhanced after co-doping inert regulated ions. The addition of inert regulated ions breaks the clusters of neodymium ions and increases the distance between different neodymium ions, thereby avoiding the phenomenon of cross relaxation between neodymium ions to a certain extent and thus improving the emission intensity. In addition, the emission peaks of the samples shift to the right to a certain extent after the addition of inert ions, indicating that the crystal field environment of neodymium ions can be changed by co-doped inert ions. The fluorescence lifetimes of ceramic samples doped with different kinds of inert rare-earth ions are 328.44, 331.82 and 355.68 μs , respectively. Compared with 1.5% Nd:S-FAP transparent ceramics, the fluorescence lifetime of ceramic samples doped with inert rare-earth ions increases. The neodymium ion clusters are broken, resulting in an increase in fluorescence intensity/lifetime. In addition, from doping of different kinds of inert rare-earth ions, the fluorescence life of Y ions is the longest after incorporation, reflecting that Y ions are more efficient in breaking clusters in S-FAP matrix materials, and are the most suitable inert regulatory ions for doping.

Conclusions Inert rare-earth ions doped (Nd, Re):S-FAP transparent ceramics were prepared by a hot pressing sintering method. The lattice constant of rare-earth ion doping decreased, and the main factor affecting the change of lattice constant was rare-earth ion radius. The emission intensity and fluorescence lifetime of ceramic doped inert ions were increased, compared with that of ceramic undoped ions, and the regulation effect of Y ions was dominant. This indicated that the clusters between neodymium ions were broken and the luminous efficiency was improved.

Keywords neodymium doped strontium fluorophosphate; transparent ceramic; microstructures; luminescence property