

YF₃ 和 PrF₃ 共掺杂 SrF₂ 陶瓷的显微结构与光谱特性

刘作冬, 李思雅, 潘其悦, 王嘉顺, 曹悦, 于永生, 刘鹏, 井强山

(信阳师范大学, 河南省豫南非金属矿资源高效利用重点实验室, 河南 信阳 464000)

摘 要: 采用化学沉淀法合成了 SrF₂ 粉末原料, 真空热压烧结制备了不同 YF₃ 掺杂量的 Pr:Y:SrF₂ 透明陶瓷, 研究了缓冲离子(Y³⁺)对 Pr:SrF₂ 透明陶瓷透过率、显微结构及光谱特性的影响。结果表明, 陶瓷样品具有较高的光学质量, YF₃ 掺杂量为 5.0% (质量分数) 的 Pr:Y:SrF₂ 陶瓷具有最高的透过率, 其 400 nm 和 1 200 nm 波长处的透过率分别为 90.1% 和 89.4%。高掺杂量下, Y³⁺ 能够显著的促进陶瓷晶粒的生长, 当 YF₃ 掺杂量为 10.0% 时, 陶瓷的晶粒尺寸超过 200 μm。此外, Y³⁺ 缓冲离子可以有效提高透明陶瓷的吸收能力, 并通过改变陶瓷基体内 Pr³⁺ 的团簇及局域配位结构, 调控 Pr:Y:SrF₂ 透明陶瓷的光谱特性。

关键词: 透明陶瓷; 氟化锶; 镨; 钇

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0765-09

网络出版时间: 2024-02-06



可见光波段激光在激光显示、通讯、生物医疗、数据存储及精密加工等领域具有重要的应用价值, 是激光领域的研究热点^[1-3]。镨离子(Pr³⁺)具有丰富的能级结构, 其特征谱线涵盖深红、红、橙、蓝等可见光波段, 泵浦掺 Pr³⁺ 激光材料是获得可见光波段激光的重要途径之一。Dong 等^[4] 泵浦 Pr:YLF 晶体, 获得了 721.2 nm 深红外波段的激光输出, 最大输出功率 509 mW、斜率效率 20.8%。Metz 等^[5] 以 InGaN 激光二极管激发 Pr:KY₃F₁₀ 晶体, 获得了最高输出功率为 121 mW 的 554 nm 激光, 斜率效率为 27%。此外, Sreeja 等^[6] 合成了 Pr:Ba₂CaWO₆ 荧光粉, 检测到强烈的白色发光。受基体晶场强度、局域配位环境及共价性等因素的影响, 掺 Pr³⁺ 材料的光谱特性极大依赖于基体材料。

氟化锶(SrF₂)具有萤石型晶格结构, 声子能量仅为约 280 cm⁻¹, 低声子能量的晶格环境可以降低稀土离子因非辐射转换而造成的能量损失, 保证体系具有高的量子效率, 是稀土离子掺杂的理想基体材料^[7-10]。透明陶瓷具有耐腐蚀、耐高温、高强度等优势, 也具备与玻璃相似的透光性^[11-13], 能够大规模制备, 且可以很方便的制备出具有多层结构的复

合材料^[13], 显示了高的断裂韧性。尤其自 1995 年, Ikesue 等^[14] 以 Nd:YAG 透明陶瓷实现了可与晶体相媲美光学质量和激光性能以来, 透明陶瓷在激光领域的应用获得飞速发展。近年来, 稀土离子掺杂 SrF₂ 透明陶瓷的制备及光谱性能研究也逐渐获得关注。Basiev 等^[15] 通过对 Nd:SrF₂ 单晶进行高压处理, 完成显微结构由单晶向多晶的转变, 制备出多晶陶瓷。Liu 等^[16-17] 以 SrF₂ 粉末为原料, 采用真空热压烧结技术制备了 Er:SrF₂ 和 Pr:SrF₂ 等透明陶瓷, 陶瓷的透过率接近 90%。

稀土离子在 SrF₂ 晶格中趋向于形成团簇, 离子之间距离缩短而产生强烈的能量交换传递, 尤其对于 Pr³⁺ 等具有丰富能级结构的稀土离子^[18-19], 产生的浓度淬灭效应导致发光强度显著降低, 其性能及应用受到一定的限制。在 Pr:SrF₂ 透明陶瓷研究工作中^[17], 虽然陶瓷的透过率超过 90%, 但当 PrF₃ 浓度超过 0.5% (质量分数), 陶瓷发光强度减弱。通过查阅相关稀土离子掺杂萤石型光学材料文献, 如 Nd:SrF₂ 和 Pr:CaF₂ 体系, 在发光体系共掺缓冲离子能够缓解浓度淬灭效应, 并且可以调控体系的光谱特性。Chen 等^[18] 在 Nd:SrF₂ 晶体中引入 Y³⁺ 缓冲离

收稿日期: 2023-08-07。 修订日期: 2023-10-31。

基金项目: 国家自然科学基金项目(62305281); 河南省科技攻关项目(212102210575); 河南省高等学校重点科研项目计划(23A430021)。

第一作者: 刘作冬(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-07. Revised date: 2023-10-31.

First author: LIU Zuodong (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: d069024362@163.com

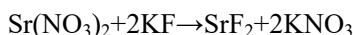
子,有效抑制 Nd^{3+} 的浓度猝灭,并实现了激光输出。Yu 等^[20]研究了缓冲离子(Gd^{3+} 和 Y^{3+})对 $\text{Pr}:\text{CaF}_2$ 晶体发光性能的影响, Pr^{3+} 的发光强度随着共掺离子浓度提高而增强。因此,向 $\text{Pr}:\text{SrF}_2$ 体系共掺缓冲离子,成为抑制 Pr^{3+} 发光强度猝灭的有效途径。2020 年,Mei 等^[21]制备了 $\text{Pr, Gd}:\text{SrF}_2$ 透明陶瓷,研究了 Pr^{3+} 掺杂对陶瓷透明性能和光谱特性的影响。目前还未有以钇离子(Y^{3+})为缓冲离子,对 $\text{Pr}:\text{SrF}_2$ 透明陶瓷光学质量和光谱特性影响的研究报道。

本工作以 Y^{3+} 为缓冲离子,采用化学沉淀法合成 SrF_2 粉末原料,真空热压烧结技术制备 Pr^{3+} 与 Y^{3+} 共掺杂的 SrF_2 透明陶瓷。对陶瓷进行显微结构表征,继而分析陶瓷的光谱特性与荧光寿命,总结并讨论 Y^{3+} 掺杂对 $\text{Pr}:\text{SrF}_2$ 透明陶瓷显微结构与光谱特性的影响,旨在调控 Pr^{3+} 在 SrF_2 透明陶瓷中的发光性能。

1 实验

1.1 样品制备

以市售硝酸锶与氟化钾($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 纯度(质量分数)99.9%, 国药集团, 上海)为试剂, 依据以下反应,采用化学沉淀法合成 SrF_2 粉末原料:



首先,以去离子水为溶剂,分别配制等体积的阳离子(Sr^{2+})和阴离子(F^-)溶液,其中阳离子溶液中 Sr^{2+} 浓度为 1.0 mol/L,阴离子溶液中 F^- 浓度为 2.2 mol/L,用磁力搅拌器搅拌 30 min。将阴离子溶液滴加到阳离子溶液中,并继续搅拌 30 min 后,静置 5 h。采用高速离心对混合溶液进行分离,转速 11 000 r/min、时间 20 min。用去离子水对沉淀物进行超声洗涤,再次高速离心分离,重复此洗涤操作 3 次。将得到的沉淀物放入烘箱中,80 °C 干燥 12 h。将干燥后的白色块体研磨 1 h,即得到 SrF_2 粉末原料。以酒精为介质,将 SrF_2 粉末与 PrF_3 、 YF_3 粉末(99.9%,阿拉丁试剂,中国)行星球磨混合 5 h,其中 PrF_3 的掺杂量为 3.0%, YF_3 的掺杂量为 0~10.0% (0、0.5%、1.0%、3.0%、5.0%和 10.0%,质量分数)。得到的混合浆料再次在 80 °C 烘干 24 h 后,在氧化铝研钵中研磨 1 h,得到所需的陶瓷粉末原料。

采用真空热压烧结技术制备 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷。将混合后的粉末原料装入内径为 16 mm 的石墨模具中,置入真空热压烧结炉中。在烧结过程中,烧结炉的真空度优于 1.0×10^{-2} Pa,以 10~15 °C/min 升温

速率将烧结温度升高至 1 000 °C,施加压力 30 MPa,保温时间 120 min。保温结束后,陶瓷样品随炉冷却至室温。对样品进行双面抛光处理,以方便后续性能测试。通过上述工艺制备了一系列的 Pr^{3+} 与 Y^{3+} 共掺杂的 SrF_2 透明陶瓷。

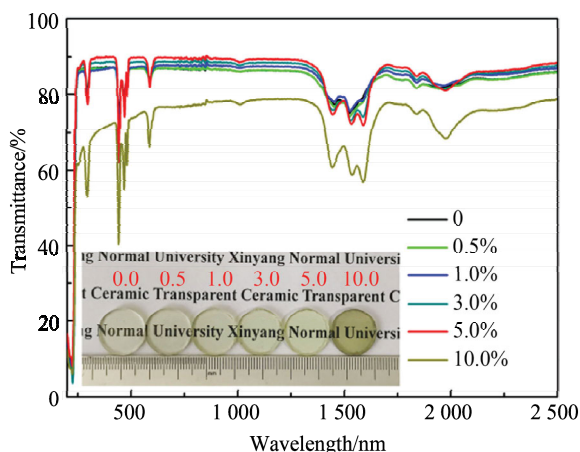
1.2 样品表征

采用日本 Hitachi 公司的 UH4150 型紫外-可见-近红外分光光度计测试 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷的透过率与吸收谱。采用 X 射线衍射(D/Max-RB, Rigaku, 日本)表征了透明陶瓷样品的物相组成,射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,波长为 0.154 056 nm。将经抛光处理的陶瓷样品浸没在 6 mol/L 的盐酸溶液中,室温环境下腐蚀 10 min。采用 Phenom-World 公司的 Phenom ProX 型扫描电子显微镜观测透明陶瓷的显微结构。通过截距法在 SEM 照片中统计不少于 150 个晶粒的尺寸,并将得到的数值乘以 1.56 得到对应陶瓷样品的平均晶粒尺寸^[22]。采用英国 Edinburgh 公司的 FLS-1000 型荧光光谱仪,室温环境下测试陶瓷样品的发射谱及荧光寿命。

2 结果与讨论

图 1 为不同 YF_3 掺杂量的 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷的透过率。由图 1 插图可见,陶瓷直径 16 mm、厚度 2 mm 样品没有出现裂纹, YF_3 掺杂量为 0~5.0% 的 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 透明陶瓷具有高的透明度,无明显杂质及缺陷存在,能够清晰的分辨陶瓷背面的字体。相较于其它陶瓷,虽然 10.0% YF_3 掺杂的 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷也可分辨出陶瓷背面的字体,但陶瓷片呈较深的黑灰色。由图 1 可以看出, YF_3 掺杂量为 0~5.0% 的 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷具有相近的透过率,在所测波段范围内,陶瓷的透过率接近 90%。尤其对于掺杂量为 5.0% 的 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷具有最高的透过率,在 400 nm 和 1 200 nm 波长处的透过率分别为 90.1%和 89.4%。所制备的 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷的透过率,尤其在可见光波段区域的透过率,要优于其他工作中由粉末经烧结制备的 SrF_2 陶瓷。对于 SrF_2 透明陶瓷,其理论透过率约 94%,因此, $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 透明陶瓷(YF_3 掺杂量为 0~5.0%)透过率非常接近理论值。随着 YF_3 掺杂量提高到 10.0%, $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷的透过率明显降低,陶瓷在 400 nm 和 1 200 nm 波长处的透过率分别仅为 72.2%和 78.7%。图 1 所示的 $\text{Pr, Y}:\text{SrF}_2$ 陶瓷透过率的变化趋势与陶瓷的透明度吻合。在透过率曲线中,

还存在一系列向下的谱带, 这是因 Pr³⁺ 由基态向激发态转变而对光线产生的吸收。



Inset shows the pictures of fabricated ceramic samples.

图 1 不同 YF₃ 掺杂浓度的 Pr:Y:SrF₂ 陶瓷的透过率

Fig. 1 Transmittances of Pr:Y:SrF₂ ceramics codoped with various YF₃ amounts

图 2 显示了 Pr:SrF₂ 与 YF₃ 掺杂量为 10.0% 的 Pr:Y:SrF₂ 透明陶瓷的 XRD 衍射谱。由图 2 可见, 各衍射峰的位置与立方型 SrF₂ 晶体结构(JCPDS No.06-0262)一致, 且没有杂质相的存在。XRD 衍射结果表明, 即使 YF₃ 掺杂量为 10.0%, SrF₂ 基质依然保持了原有的晶体结构。使用 Bragg 公式计算了 Pr:SrF₂ 与 Pr:Y:SrF₂ 透明陶瓷的晶格参数, 分别为 5.801 8 Å 和 5.809 2 Å。随着 YF₃ 的掺杂, 晶格参数在减小。在 Y³⁺ 掺杂的 SrF₂ 体系中, 虽然因电荷补偿而产生的间隙氟离子(F_i⁻), 会使晶格参数增大。但是配位数为 8 的 Y³⁺ 与 Sr²⁺ 的离子半径尺寸分别为 1.16 Å 和 1.39 Å, 随着 Sr²⁺ 逐渐被半径更小的 Y³⁺ 取代, 晶格参数减小。

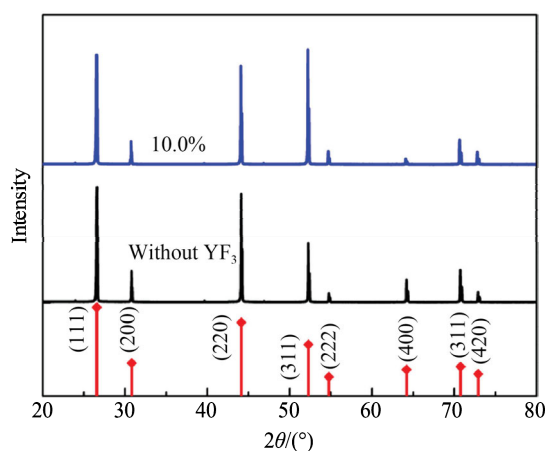


图 2 Pr:SrF₂ 与 Pr:Y:SrF₂ 透明陶瓷的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the Pr:SrF₂ and Pr:Y:SrF₂ transparent ceramics

为表明 Y³⁺ 共掺杂对陶瓷吸收性能的影响, 图 3 给出了 Pr:SrF₂ 和掺杂量为 5.0% YF₃ 的 Pr:Y:SrF₂ 透明陶瓷的吸收谱。由图 3 可见, 在 YF₃ 共掺杂后, 各吸收峰的位置并没有出现明显位移, 陶瓷的吸收能力显著增强。2 个陶瓷样品在 440~500、586 nm 和 1 300~1 600 nm 波长附近出现一系列明显的吸收峰, 对应于 Pr³⁺ 由基态向激发态转变而对入射光产生的吸收, 如图中所标示出各吸收峰对应的能级跃迁。其中, 在 443 nm 处对入射光的吸收能力最强, 对应于 Pr³⁺ 的 ³H₄→³P₂ 的跃迁吸收。Pr:SrF₂ 和 Pr:Y:SrF₂ 陶瓷的在此波长处的吸收系数分别为 1.41 cm⁻¹ 和 4.44 cm⁻¹。通过公式^[21]:

$$\sigma_{\text{abs}} = \alpha / N \quad (1)$$

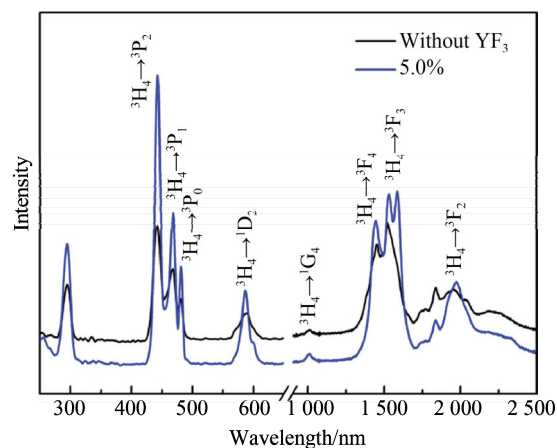


图 3 Pr:SrF₂ 与 Pr:Y:SrF₂ 透明陶瓷的吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of Pr:SrF₂ and Pr:Y:SrF₂ transparent ceramics

其中: α 为陶瓷样品的吸收系数; N 为单位体积中吸收离子的数量。通过式(1)可以计算陶瓷的吸收截面积。比较 2 个陶瓷 ³H₄→³P₂(443 nm) 能级跃迁对应的吸收截面积, Pr:Y:SrF₂ 陶瓷吸收截面积为 1.13×10⁻²⁰ cm², 而单掺杂的 Pr:SrF₂ 陶瓷样品仅为 3.59×10⁻²¹ cm² 左右。Pr:Y:SrF₂ 陶瓷的吸收截面积与文献中 Pr³⁺、Gd³⁺ 共掺杂的 SrF₂ 陶瓷和 CaF₂ 晶体的数值相当(吸收截面积分别为 1.32×10⁻²⁰ cm² 和 1.0.0×10⁻²⁰ cm²)^[20-21]。同一能级跃迁下, 共掺 Y³⁺ 陶瓷的最大吸收截面积要大于单掺的 Pr:SrF₂ 陶瓷。在 SrF₂ 基体晶格中, Pr³⁺ 掺杂进入基体格位时趋向于形成团簇, 当掺入 Y³⁺ 缓冲离子后, Pr³⁺ 团簇被打破而形成的[Pr³⁺—Y³⁺], 提高了陶瓷的吸收能力。在后续陶瓷的发射光谱测试中, 选择 443 nm 光源作为 Pr:Y:SrF₂ 透明陶瓷的激发源。

透明陶瓷的光学质量与其显微结构密切相关。作为一种多晶材料,透明陶瓷具有比较复杂的显微结构,包含晶界、杂质相及气孔等,对入射光产生散射、反射甚至折射,影响陶瓷的透光性。图 4 为经化学腐蚀后,不同 YF_3 掺杂量的 Pr, Y:SrF_2 透明陶瓷的显微结构 SEM 照片。由图 4 可以看出,陶瓷具有比较致密的显微结构,含有的残余气孔很少,晶界处也很洁净,没有杂质相的存在。在某些陶瓷的

表面还存在少量划痕,这是因 SrF_2 基体材料硬度较小,在使用氧化铝粉末进行抛光过程中,会在陶瓷的表面造成划痕。陶瓷晶粒呈现规则的多边形形状,晶粒生长较为完全且晶粒尺寸分布比较均匀。在图 4a~图 4f 最主要的变化是,随着 YF_3 掺杂量的增加,陶瓷晶粒尺寸逐渐增大,尤其对于 YF_3 掺杂量为 10.0% 的陶瓷,其晶粒大小明显增大。经统计,图 4a~图 4f 显示的陶瓷样品晶粒尺寸分别为 80.3、

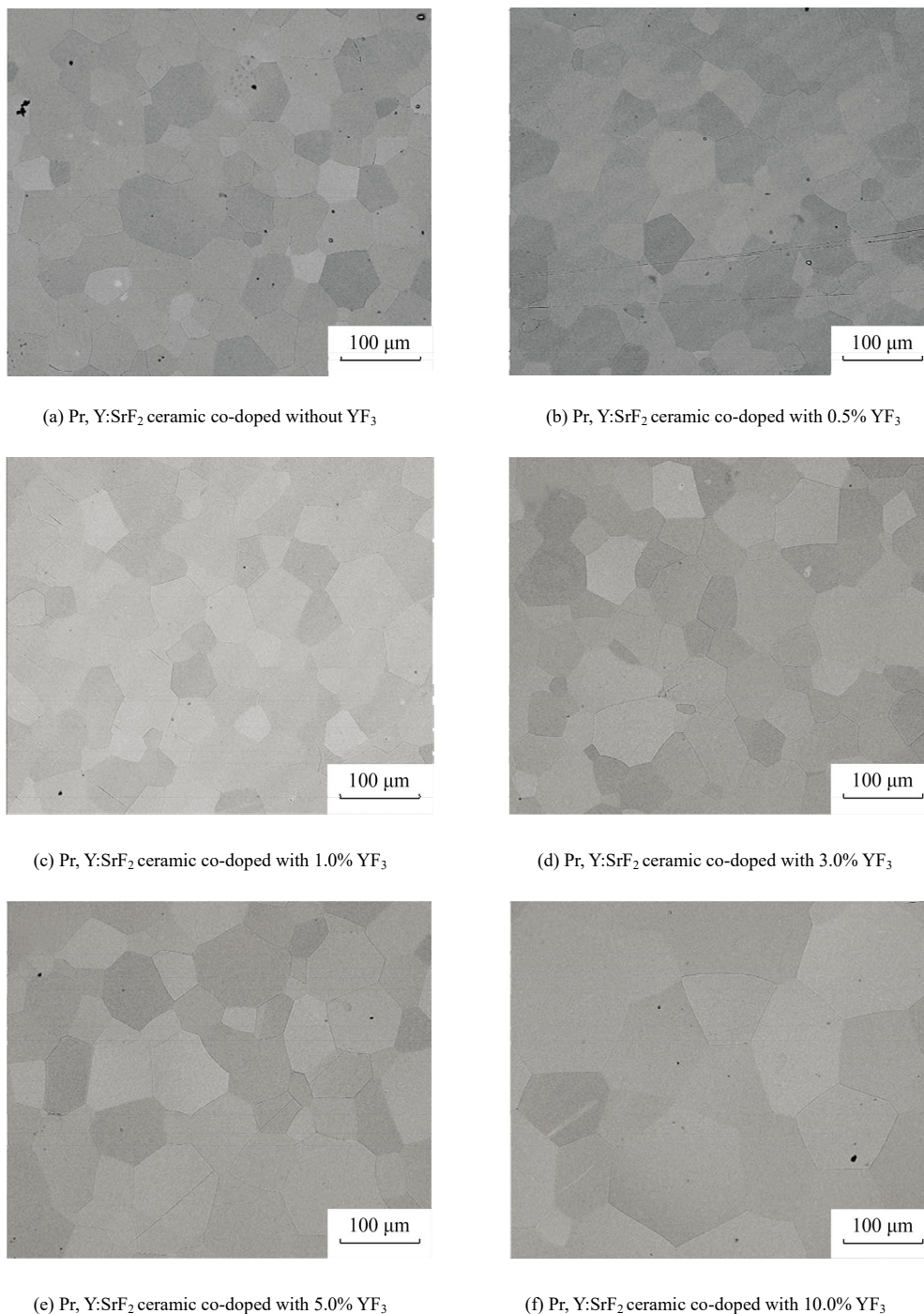


图 4 不同 YF_3 掺杂量的 Pr, Y:SrF_2 陶瓷的显微结构 SEM 照片

Fig. 4 Microstructures of Pr, Y:SrF₂ ceramics co-doped with various YF₃ amounts

80.5、86.6、90.8、105.6 μm 和 200.1 μm 。在三价稀土离子掺杂的 SrF_2 基体中, 会形成间隙氟离子(F_i^-)进行电荷补偿^[23]。形成的 F_i^- 会抑制 Sr^{2+} 在烧结过程中的传输与扩散, 从而抑制陶瓷晶粒的生长。然而, 在高掺杂量下, 形成的 F_i^- 同样会抑制晶粒的生长,

但是由 Y^{3+} 、 Pr^{3+} 与 Sr^{2+} 半径之间差异等原因会造成晶格严重畸变, 从而促进高温下离子的扩散速率, 使得陶瓷晶粒尺寸增大。因此, 随着 YF_3 掺杂量的升高, 尤其在高掺杂量下, 陶瓷晶粒尺寸明显增大。

图 5 为不同 YF_3 掺杂量的 Pr, Y:SrF_2 陶瓷在

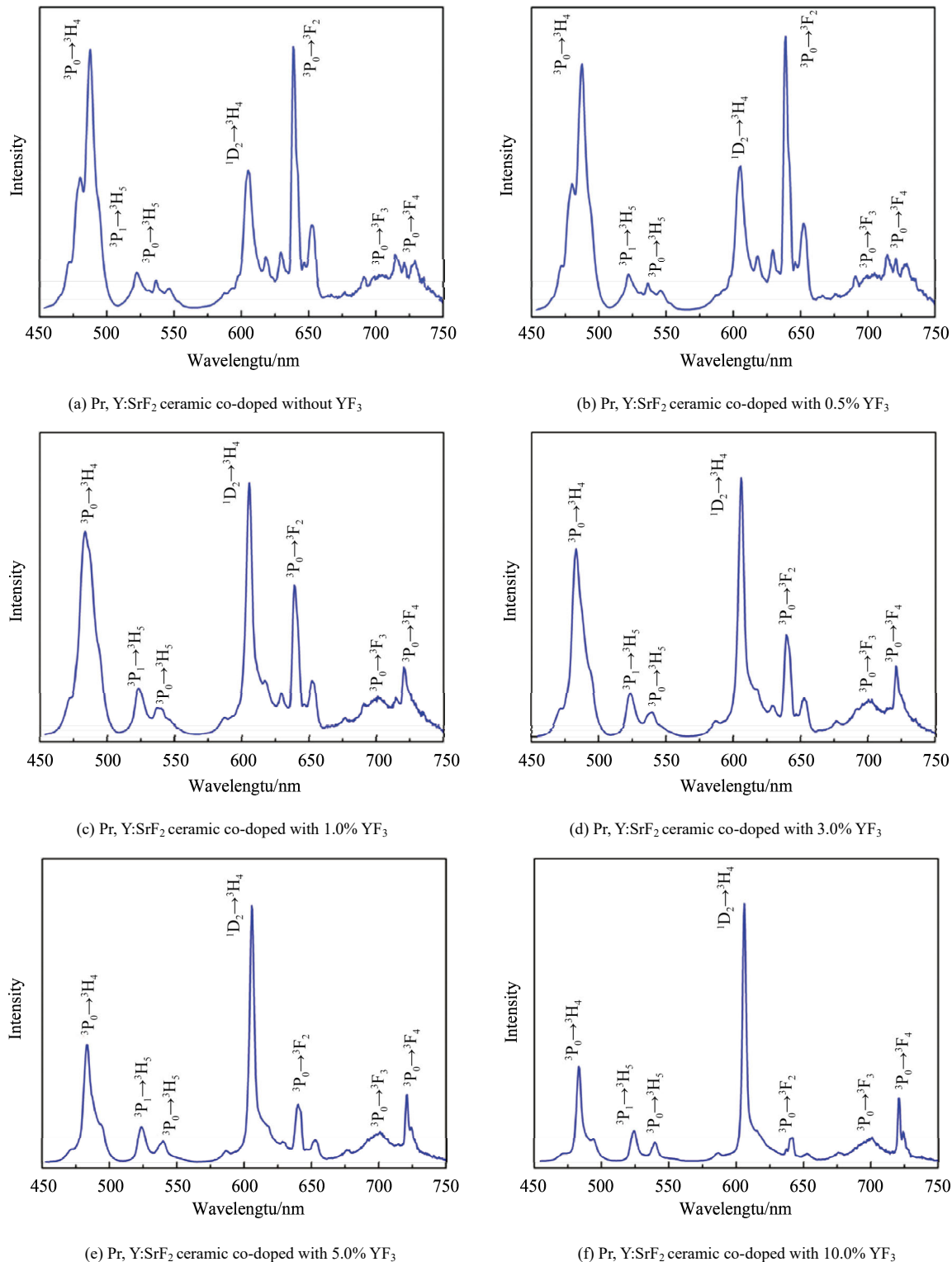


图 5 不同 YF_3 掺杂量的 Pr, Y:SrF_2 陶瓷在 443 nm 激发下的发光光谱

Fig. 5 Luminescence spectra of Pr, Y:SrF₂ ceramics co-doped with various YF₃ amounts under 443 nm excitation

443 nm 激发下, 450~750 nm 波段的发光光谱。在图 5 的测试波长范围内, 出现了位于 483、524、540、605、641 nm 和 721 nm 等一系列发射峰, 对应于 Pr^{3+} 的激发态能级向下能级的跃迁发射, 如图 5 所示。其中, 位于 483、605 和 641 nm 处的发射峰强度较高, 分别对应于 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 能级跃迁发射。对 Pr^{3+} 的发光机制已在诸多文献进行了广泛的探讨与研究^[24-26]。在 443 nm 光源激发下, Pr^{3+} 由 $^3\text{H}_4$ 基态能级直接跃迁到 $^3\text{P}_2$ 能级。 $^3\text{P}_2$ 能级通过非辐射弛豫、多声子弛豫或交叉弛豫等过程, 回落到邻近的 $^3\text{P}_1$ 、 $^3\text{P}_0$ 和 $^1\text{D}_2$ 能级, 形成的这些高能级向低能级的辐射跃迁形成不同的发光谱带。随着 YF_3 掺杂量的变化, Pr, Y:SrF₂ 陶瓷各样品发射谱特征出现显著变化。其原因为, Sr^{2+} 在 SrF₂ 基体中被掺杂离子(Pr^{3+} 和 Y^{3+})所取代, 产生间隙氟离子(F_i^-)进行电价补偿, 形成包含有两个或更多掺杂离子及 F_i^- 的各类团簇。每一种配位情况对应各自独特的发光光谱特征。缓冲离子打破了 Pr^{3+} 的团簇结构, 释放出更多的发光中心, 并降低了能量在发光中心间传递, 从而提高了发光强度。 Y^{3+} 的掺杂造成 Pr^{3+} 周围局域配位环境的变化, 即晶格畸变, 从而使得不同能级之间的跃迁几率发生了改变, 跃迁几率增加则对应发射峰的强度所占比例增加, 反之则发光比例降低, 造成 Pr, Y:SrF₂ 陶瓷各样品发射谱特征出现显著变化。Pr, Y:SrF₂ 陶瓷各发射带强度所占总发光强度的比例随 YF_3 掺杂量的变化, 在发射光谱中, 橘色($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$)发射带强度所占的比例逐渐升高, 由 17% 升高至 37.2%。蓝色和红色发射带所占的发光比例分别由 32.4% 和 21.9% 降低到 20.3% 和 7.7%。这是因为掺杂 Y^{3+} 后, Pr:SrF₂ 陶瓷中 Pr^{3+} 与 Y^{3+} 形成的新团簇构型有关, 不同 Y^{3+} 掺杂量导致

Pr^{3+} 团簇构型不同, 从而发光情况迥异。 Pr^{3+} 晶格配位格位局域环境的变化, 即晶格畸变导致 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 能级跃迁几率的升高, 使得发光强度所占比例升高。

陶瓷发光光谱中的蓝色(488 nm)、橘色(605 nm)和红色(639 nm)发射谱带的强度比例随着 YF_3 掺杂量的变化而变化, 说明陶瓷的发光颜色可以通过改变 YF_3 共掺杂量而进行调节。图 6 显示了基于陶瓷发射谱计算得到的陶瓷的 CIE 点。图中点的位置变化显示出, 随着 Y^{3+} 掺杂量的增加, Pr, Y:SrF₂ 陶瓷的发光由微红色区域逐渐变化到橘黄色区域。

图 7 为 Y^{3+} 共掺杂的 Pr, Y:SrF₂ 陶瓷在 443 nm 激发下的发光衰减曲线, 分别对应 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 和 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 能级之间的跃迁转换, 其符合双指数衰减^[21]:

$$I_t = I_0 + a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

$$t = (a_1 \tau_1^2 + a_2 \tau_2^2) / (a_1 \tau_1 + a_2 \tau_2) \quad (3)$$

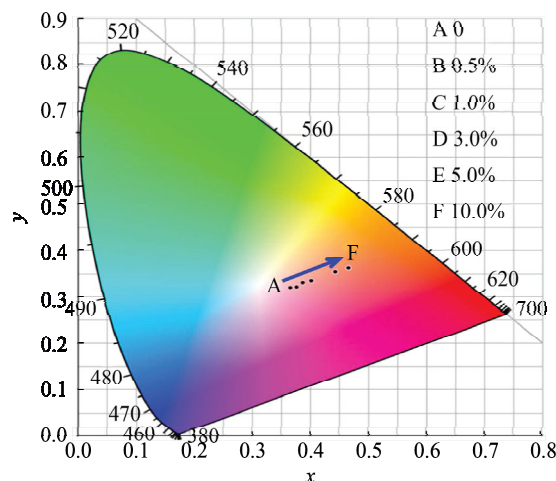


图 6 Pr, Y:SrF₂ 陶瓷样品的 CIE 图

Fig. 6 Calculated chromaticity coordinates of the Pr, Y:SrF₂ ceramics

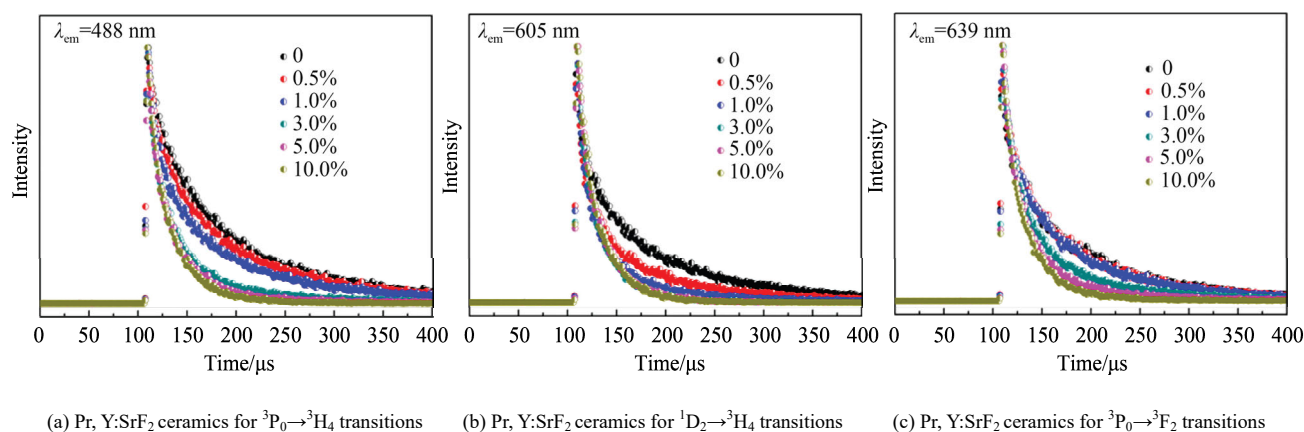


图 7 Pr, Y:SrF₂ 陶瓷在 443 nm 激发下的衰减曲线

Fig. 7 Luminescence decay curves of Pr, Y:SrF₂ ceramics for three energy state transitions

其中: α_1 和 α_2 分别为式(2)和式(3)中的参数; t 为时间; I_t 和 I_0 为不同时间段内的发光强度, 通过式(2)和式(3)可计算 Pr, Y:SrF₂ 透明陶瓷的荧光寿命。经计算, 图 7 衰减曲线的荧光寿命值随 YF₃ 掺杂量的增加而逐渐减小, 如表 1 所示。随着 YF₃ 掺杂量增加到 10.0%, $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 能级跃迁转换对应的寿命值分别由 114.2、100.4 μ s 和 91.8 μ s 降低到 28.6、24.4 μ s 和 30.3 μ s。在 YF₃ 共掺杂的 Pr:SrF₂ 材料体系, 随着 Y³⁺ 缓冲离子增多, 能够在一定程度上打破 Pr³⁺ 在 SrF₂ 晶格中形成的团簇, 增大 Pr³⁺ 之间的间距, 削弱了离子间能量的交叉弛豫过程, 对应的能级转化寿命将增加。但在本工作中, Pr³⁺ 各能级跃迁的荧光寿命随着 Y³⁺ 掺杂量的增加而减小。这是因为, Y³⁺ 半径与 Sr²⁺ 半径差异较大, Y³⁺ 的共掺杂会引起 SrF₂ 晶格产生较严重的畸变, 基体材料结构对称性降低, 能级跃迁速度加快, 荧光寿命降低。

表 1 不同 YF₃ 掺杂量的 Pr, Y:SrF₂ 透明陶瓷的荧光寿命值
Table 1 Lifetimes of Pr, Y:SrF₂ transparent ceramics co-doped with various YF₃ amounts

Transitions	Lifetime/ μ s					
	0	0.5/%	1.0/%	3.0/%	5.0/%	10.0/%
$^3P_0 \rightarrow ^3H_4$	114.2	112.8	106.8	66.4	45.8	28.6
$^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	100.4	83.8	59.1	27.6	26.2	24.4
$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$	91.8	87.6	85.7	68.8	50.7	30.3

3 结论

以化学沉淀法合成的 SrF₂ 粉末为原料, 采用真空热压烧结技术制备了 Pr, Y:SrF₂ 陶瓷。陶瓷具有高的光学质量, 其中 YF₃ 掺杂量为 5.0% 的 Pr, Y:SrF₂ 陶瓷具有最高的透过率, 在 400 nm 和 1 200 nm 波长处的透过率分别为 90.1% 和 89.4%。随着 YF₃ 掺杂量增加到 10.0%, Pr, Y:SrF₂ 陶瓷的透过率降低, 但平均晶粒尺寸增大到 200.1 μ m。

Y³⁺ 有效提高了陶瓷的吸收能力, Pr:SrF₂ 和 Pr, Y:SrF₂ 陶瓷在 $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ (443 nm) 能级跃迁对应的吸收截面积分别为 3.59×10^{-21} cm² 和 1.13×10^{-20} cm²。Y³⁺ 明显改变了陶瓷的发光特性, 橘色发射带强度所占比例由 17% 升高到 37.2%, 蓝色和红色发射带所占的发光比例分别由 32.4% 和 21.9% 降低到 20.3% 和 7.7%, Pr, Y:SrF₂ 陶瓷的发光由微红色逐渐变化到橘黄色。随着 YF₃ 掺杂量增加到 10.0%, $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 和 $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ 能级跃迁转换对应的寿命值分别由 114.2、100.4 和 91.8 μ s 降低到 28.6、24.4 和 30.3 μ s。Y³⁺ 能够提高陶瓷对激发光的吸收, 并调控

陶瓷的光谱特性, 所制备的 Pr, Y:SrF₂ 透明陶瓷在可见光, 尤其在橘黄色发光领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] LIN X J, ZHU Y, JI S H, et al. Highly efficient LD-pumped 607 nm high-power CW Pr³⁺: YLF lasers[J]. Opt Laser Technol, 2020, 129: 106281.
- [2] ZHAO E M, LIU X D, TANG D Y, et al. 800 nm laser induced white light upconversion of Nd/Yb/Pr triply doped NaYF₄ through a dual-sensitization strategy[J]. Mater Res Bull, 2021, 133: 111027.
- [3] PAYZIYEV S, SHERNIYOZOV A, BAKHRAMOV S, et al. Luminescence sensitization properties of Ce: Nd: YAG materials for solar pumped lasers[J]. Opt Commun, 2021, 499: 127283.
- [4] LI H M, DONG Y, LIU C, et al. Blue-pumped single-longitudinal-mode deep red band Pr: YLF Laser[J]. Opt Commun, 2022, 521: 128595.
- [5] METZ P W, MÜLLER S, REICHERT F, et al. Wide wavelength tunability and green laser operation of diode-pumped Pr³⁺: KY₃F₁₀[J]. Opt Express, 2013, 21(25): 31274–31281.
- [6] SREEJA E, VIDYADHARAN V, JOSE S K, et al. A single-phase white light emitting Pr³⁺ doped Ba₂CaWO₆ phosphor: Synthesis, photoluminescence and optical properties[J]. Opt Mater, 2018, 78: 52–62.
- [7] DOUALAN J L, CAMY P, MONCORGE R, et al. Latest developments of bulk crystals and thin films of rare-earth doped CaF₂ for laser applications[J]. J Fluor Chem, 2007, 128(4): 459–464.
- [8] WANG S Z, TANG F, LIU J J, et al. Growth and highly efficient mid-infrared continuous-wave laser of lightly-doped Er: SrF₂ single-crystal fibers[J]. Opt Mater, 2019, 95: 109255.
- [9] MA F K, JIANG D P, SU L B, et al. The codopant assisted tunable photoluminescence and highly efficient CW lasers in Nd³⁺: SrF₂ crystal[J]. J Lumin, 2020, 219: 116911.
- [10] BALABHADRA S, DEBASU M L, BRITES C D S, et al. Radiation-to-heat conversion efficiency in SrF₂: Yb³⁺/Er³⁺ upconverting nanoparticles[J]. Opt Mater, 2018, 83: 1–6.
- [11] 郑国君, 肖文戈, 邱建荣. 玻璃晶化法制备透明陶瓷的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2478–2491.
ZHENG Guojun, XIAO Wenge, QIU Jianrong. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(9): 2478–2491.
- [12] IKESUE A, AUNG Y L. Ceramic laser materials[J]. Nat Photonics, 2008, 2(12): 721–727.
- [13] 刘强, 赵玉, 葛琳, 等. 平面波导 YAG/Yb: YAG/YAG 透明陶瓷的制备与离子扩散行为[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 749–755.
LIU Qiang, ZHAO Yu, GE Lin, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 749–755.
- [14] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 1033–1040.
- [15] BASIEV T T, DOROSHENKO M E, KONYUSHKIN V A, et al. SrF₂: Nd³⁺ laser fluoride ceramics[J]. Opt Lett, 2010, 35(23): 4009–4011.
- [16] LIU Z D, LIU Y, FU S C, et al. Densification and microstructure evolution of hot-pressed Er: SrF₂ transparent ceramics[J]. Mater Chem Phys, 2022, 278: 125682.
- [17] LIU Z D, SHEN Q L, WANG Y Q, et al. Fabrication and optical characterizations of PrF₃-doped SrF₂ transparent ceramics[J]. Opt

- Mater, 2021, 122: 111710.
- [18] CHEN J C, PENG Y J, ZHANG Z X, et al. Demonstration of a diode pumped Nd, Y co-doped SrF₂ crystal based, high energy chirped pulse amplification laser system[J]. Opt Commun, 2017, 382: 201–204.
- [19] YAGOUR M Y A, SWART H C, COETSEE E. Concentration quenching, surface and spectral analyses of SrF₂: Pr³⁺ prepared by different synthesis techniques[J]. Opt Mater, 2015, 42: 204–209.
- [20] YU H, QIAN X B, GUO L Y, et al. Pr: Ca_{1-x}R_xF_{2+x} (R=Y or Gd) crystals: Modulated blue, orange and red emission spectra with the proportion of R³⁺ ions[J]. Opt Mater, 2018, 78: 88–93.
- [21] YI G Q, MEI B C, LI W W, et al. Synthesis and luminescence characterization of Pr³⁺, Gd³⁺ co-doped SrF₂ transparent ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(1): 279–286.
- [22] LIU Z D, JI Y M, XU C Y, et al. Microstructural, spectroscopic and mechanical properties of hot-pressed Er: SrF₂ transparent ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(9): 4907–4914.
- [23] CATLOW C R A, CHADWICK A V, GREAVES G N, et al. Direct observations of the dopant environment in fluorites using EXAFS[J]. Nature, 1984, 312(5995): 601–604.
- [24] LI Y T, WU C H, SUN X R, et al. Effects of Pr concentration on the structural, mechanical and optical properties of KCl_{0.5}Br_{0.5}: Pr³⁺ crystals[J]. J Lumin, 2022, 251: 119125.
- [25] BEDYAL A K, RAMTEKE D D, KUMAR V, et al. Blue photons excited highly chromatic red light emitting K₃La(PO₄)₂: Pr³⁺ phosphors for white light emitting diodes[J]. Mater Res Bull, 2018, 103: 173–180.
- [26] TIAN S C, WU H, FU Y, et al. Color tuning dependence on cross-relaxation effect of Pr³⁺ activated yttrium germanate phosphor[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 23293–23296.

Microstructural and Luminescence Characteristics of YF₃ and PrF₃ Co-doped SrF₂ Transparent Ceramics

LIU Zuodong, LI Siya, PAN Qiyue, WANG Jiashun, CAO Yue, YU Yongsheng, LIU Peng, JIN Qiangshan
(Henan Key Laboratory of Utilization of Non-metallic Mineral in the South of Henan, Xinyang Normal University,
Xinyang 464000, Henan, China)

Extended Abstract

Introduction The lattice environment of low phonon energy of strontium fluoride can suppress the energy loss caused by non-radiation process of trivalent lanthanide ions, so it is an ideal matrix material for active-ions doping. The fabrication and spectroscopic properties of SrF₂ transparent ceramics doped with trivalent lanthanide ions have attracted recent attention. Trivalent lanthanide ions tend to form clusters in SrF₂ crystal lattice, and the distance between ions shortens, resulting in energy exchange process and concentration quenching within these clusters, especially for rare-earth ions with a rich energy level structure. The concentration quenching effect leads to a reduction in luminescence intensity, and their applications are limited to a certain extent. Co-doping buffer ions into Pr:SrF₂ system is an effective solution to alleviate the concentration quenching of Pr³⁺ luminescence intensity. In this paper, Y³⁺ ions were selected as buffer ions. SrF₂ raw powder was synthesized by a chemical precipitation method, and Pr³⁺ and Y³⁺ ions co-doped SrF₂ transparent ceramic were fabricated in vacuum by a hot pressing (HP) sintering technology. The effect of Y³⁺ doping levels on the microstructure and luminescence spectroscopic characteristics of Pr, Y:SrF₂ transparent ceramics was discussed to regulate the luminescence properties of Pr³⁺ in SrF₂ transparent ceramics.

Methods SrF₂ particles were synthesized by a chemical precipitation method with commercial strontium nitrate and potassium fluoride reagents. Cationic (Sr²⁺) and anion (F⁻) solutions were prepared, and then separated via high-speed centrifugation after washing for three times. The as-synthesized SrF₂ particles were mixed with commercial available PrF₃ and YF₃ particles, where the doping level of PrF₃ was fixed at 3.0% and the level of YF₃ was varied from 0 to 10.0%. Pr, Y:SrF₂ transparent ceramics were fabricated in vacuum by a hot pressing sintering technology. The sintering temperature was 1 000 °C, the pressure was 30 MPa and the holding time was 120 min. After the heat preservation, the ceramic samples were cooled to room temperature in the furnace, and the ceramics were polished on the both sides.

The transmittance and absorption spectra of the ceramics were determined by a UV-vis-NIR spectrophotometer, and the phase composition of the transparent ceramics was characterized by a X-ray diffractometer. The polished transparent ceramics were immersed in 6 mol/L hydrochloric acid solution and corroded at room temperature for 10 min. The microstructure of transparent ceramics was measured by a phenom Prox model scanning electron microscope. The luminescence spectra and fluorescence lifetime of transparent ceramics were measured by a fluorescence spectrofluorometer.

Results and discussion The diameter of Pr, Y:SrF₂ transparent ceramics is 16 mm and the thickness is 2 mm. The lattice parameters of ceramics are gradually decreased after Sr²⁺ are replaced by the smaller Y³⁺. Pr, Y:SrF₂ ceramics co-doped with 0–5.0% YF₃ have the similar transmittance, and the maximum transmittance of the ceramics is close to 90%. The ceramic co-doped with 5.0% YF₃ has the maximum transmittance, and the transmittance at 400 nm wavelength is 90.1%, which is similar to the theoretical value. The transmittance of Pr, Y:SrF₂ ceramics decreases significantly with the increase of YF₃ co-doping level to 10.0%.

After YF₃ co-doping, the absorption capacity of the ceramic is enhanced, and the strongest absorption capacity is located at 443 nm. The ceramic has a dense microstructure without residual pores or impurity phase. The lattice distortion caused by the radius

difference between Y^{3+} and Sr^{2+} promote the diffusion rate of ions at a high temperature and increase the average grain size of ceramics. $^3\text{P}_2$ states of Pr^{3+} are directly populated from $^3\text{H}_4$ ground states under light excitation at 443 nm, and then fall back to adjacent $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$ and $^1\text{D}_2$ states through non-radiative relaxation, multiphonon relaxation and cross relaxation processes. These radiation transitions from generated high energy states to lower states forming different spectral bands. Y^{3+} break the cluster structure of Pr^{3+} , releasing more luminous centers, and reducing the energy transfer process within Pr^{3+} , thus improving the luminous intensity. Y^{3+} co-doping causes the change of the local coordination environment around Pr^{3+} , varying the transition probability between different energy states. The increase of the transition probability corresponds to the increase of the emission intensity. The proportion of emission band intensity to the total luminous intensity of Pr, Y: SrF_2 ceramics varies with the co-doping levels of YF_3 , and the proportion of orange luminescence band intensity increases in the spectrum. The co-doping of Y^{3+} ions leads to serious distortion of SrF_2 lattice, decreases the symmetry of matrix structure, and accelerates the energy transition rate. The fluorescence lifetime of Pr^{3+} energy transition decreases with the increase of Y^{3+} co-doping level.

Conclusions SrF_2 particles were synthesized by a chemical precipitation method, and Pr, Y: SrF_2 transparent ceramics were fabricated by a hot pressing technique. The ceramic co-doped with 5.0% YF_3 had the maximum transmittance, and the transmittance at 400 nm was 90.1%. As the co-doping level of YF_3 increased to 10.0%, the transmittance of Pr, Y: SrF_2 transparent ceramics decreased, and the average grain size increased to 200.1 μm . The co-doping of Y^{3+} ions into Pr, Y: SrF_2 transparent ceramics improved the absorption capacity of the ceramics. The absorption cross-sections of Pr: SrF_2 and Pr, Y: SrF_2 transparent ceramics at 443 nm were $3.59 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ and $1.13 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, respectively. The luminescence spectral properties of Pr, Y: SrF_2 transparent ceramics were regulated via changing the clusters and local coordination structures of Pr^{3+} in the matrix, and the luminescence of the ceramics gradually changed from reddish to orange-yellow. The lifetime of $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ and $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ transition decreased from 114.2, 100.4 μs and 91.8 μs to 28.6, 24.4 μs and 30.3 μs , respectively.

Keywords transparent ceramic; strontium fluorides; praseodymium; yttrium