

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101376565 B

(45) 授权公告日 2012.05.30

(21) 申请号 200710009431.4

(22) 申请日 2007.08.30

(73) 专利权人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350002 福建省福州市杨桥西路 155 号

(72) 发明人 陈大钦 王元生 余运龙

(51) Int. Cl.

C03C 10/00 (2006.01)

C03C 3/112 (2006.01)

C03C 4/12 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1636907 A, 2005.07.13,

CN 1544369 A, 2004.11.10,

CN 1491910 A, 2004.04.28,

US 5858891 A, 1999.01.12,

US 5319653 A, 1994.06.07,

审查员 赵华英

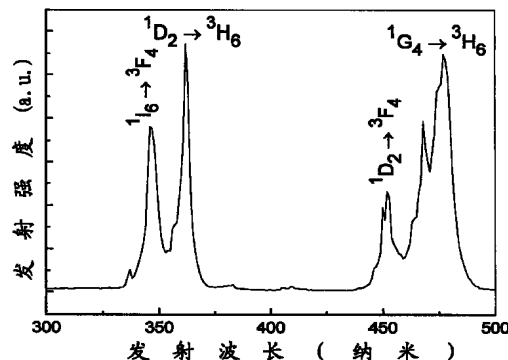
权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图 1 页

(54) 发明名称

高效紫外和蓝色上转换发光透明玻璃陶瓷及其制备

(57) 摘要

高效紫外和蓝色上转换发光透明玻璃陶瓷及其制备,涉及发光材料领域。该玻璃陶瓷化学组分为(摩尔比)44SiO₂-28Al₂O₃-17YF₃-xNaF-0.1TmF₃-yNdF₃-zYbF₃(y=0~0.5, z=0~1.0, x=(11-y-z))。采用熔体急冷法制备。该材料具有高效的紫外和蓝色上转换发光性能。



1. 高效紫外和蓝色上转换发光透明玻璃陶瓷,其特征在于:其化学摩尔比组分为 $44\text{SiO}_2-28\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{YF}_3-x\text{NaF}-0.1\text{TmF}_3-y\text{NdF}_3-z\text{YbF}_3$,其中 $y=0, z=0.2$ 时, $x=10.7$;其中 $y=0, z=0.5$ 时, $x=10.4$;其中 $y=0.1, z=0.2$ 时, $x=10.6$;其中 $y=0.1, z=0.5$ 时, $x=10.3$;其中 $y=0.1, z=1.0$ 时, $x=9.8$ 。

2. 一种权利要求 1 的玻璃陶瓷的制备方法,其特征在于:采用熔体急冷法制备。

3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:采用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 YF_3 、 NaF 、 TmF_3 、 NdF_3 和 YbF_3 粉体作为原料,混合均匀后加热到 $1300-1500^\circ\text{C}$ 并保温 0-5 小时,而后,将融熔液制得玻璃体;该玻璃体经退火消除内应力后,继续加热至 $550-750^\circ\text{C}$ 并保温 1-10 小时。

4. 一种权利要求 1 的玻璃陶瓷的用途,其特征在于:具有高效的紫外和蓝色上转换发光性能。

高效紫外和蓝色上转换发光透明玻璃陶瓷及其制备

技术领域

[0001] 本发明涉及固体发光材料领域,尤其是涉及一种能够实现高效紫外及蓝色上转换发光的稀土掺杂透明玻璃陶瓷及其制备工艺。

背景技术

[0002] 近年来,由于在高密度光学数据存储、光显示器和红外传感器等领域具有重要的应用前景,短波长固体激光器引起材料学家的广泛关注。目前已有的激光波长主要在可见和红外波段,而紫外及真空紫外波段很难实现激光发射,制约了激光的进一步发展和应用。为解决这一问题,除使用倍频技术将长波长的激光转变为短波长激光外,近年来,人们还利用发光学中的反斯托克斯效应,大力发展上转换激光材料。最近,Y. Ohishi 等人在 Tb^{3+}/Yb^{3+} 共掺的含氟化钙纳米晶透明玻璃陶瓷中观察到紫外上转换发光,它是通过两个 Yb^{3+} 离子共合作能量传递给 Tb^{3+} 离子来实现上转换 [L. Huang, T. Yamashita, R. Jose, Y. Arai, T. Suzuki and Y. Ohishi, App. Phys. Lett. 90, 131116 (2007)]。由于三价稀土离子替代二价钙离子需要电荷补偿,所以稀土进入氟化钙晶相的分数有限,影响了材料上转换性能的提高。本发明在新型的含氟化钇纳米晶玻璃陶瓷中双掺 Tm^{3+}/Yb^{3+} 或三掺 $Tm^{3+}/Yb^{3+}/Nd^{3+}$,通过控制热处理条件使稀土离子进入氟化钇纳米晶中,实现材料强的蓝色和紫外上转换发光。

发明内容

[0003] 本发明提出一种 Tm^{3+}/Yb^{3+} 或 $Tm^{3+}/Yb^{3+}/Nd^{3+}$ 共掺杂的含氟化钇纳米晶透明玻璃陶瓷的组分及其制备工艺,目的在于制备出结构稳定、具有高效紫外和蓝色上转换发光特性的固体发光材料。

[0004] 本发明的透明玻璃陶瓷组分为(摩尔比): $44SiO_2-28Al_2O_3-17YF_3-xNaF-0.1TmF_3-yNdF_3-zYbF_3$ ($y = 0 \sim 0.5, z = 0 \sim 1.0, x = (11-y-z)$)。

[0005] 本发明采用如下制备工艺:将粉体原料按照一定组分配比研磨均匀后置于坩埚中,于电阻炉中加热到 $1300 \sim 1500^\circ C$ 后保温 $0 \sim 5$ 小时,然后,将玻璃熔液快速倒入 $300^\circ C$ 预热的铜模中成形;将获得的前驱玻璃放入电阻炉中退火以消除内应力;退火后的玻璃继续在 $550 \sim 750^\circ C$ 加热保温 $1 \sim 10$ 小时使之发生部分晶化,得到淡蓝色的透明玻璃陶瓷。

[0006] 采用以上前驱玻璃组分和制备工艺,成功获得了在氧化物玻璃基体中含均匀分布的稀土掺杂氟化钇纳米晶的透明玻璃陶瓷。在 796 纳米激光激发条件下,铽/铕共掺杂玻璃陶瓷的室温上转换发射谱出现分别对应于 Tm^{3+} : $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ ($\sim 346nm$)、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ($\sim 362nm$)、 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ($\sim 451nm$) 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ($\sim 478nm$) 跃迁的紫外和蓝色发光(如图 1 所示)。由于与紫外发射强度相当的蓝光在肉眼下清晰可见,可以判断该玻璃陶瓷具有很强的紫外发射。对于铽/铕/钆三掺杂玻璃陶瓷,在 976 纳米激光激发条件下,同样可观测到强的紫外和蓝色上转换发光。

[0007] 本发明的玻璃陶瓷制备工艺简单、成本低廉,可望开发成为一种新型的紫外或蓝色固态激光介质。

附图说明

[0008] 附图 796 纳米激光激发下镱 / 铥共掺杂玻璃陶瓷的室温上转换发射谱。

具体实施方式

[0009] 实例 1 : 将分析纯的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 NaF 、 YF_3 和纯度为 99.99% 的 TmF_3 和 YbF_3 粉体, 按 $0.1\text{TmF}_3 : 0.2\text{YbF}_3 : 44\text{SiO}_2 : 28\text{Al}_2\text{O}_3 : 10.7\text{NaF} : 17\text{YF}_3$ (摩尔比) 的配比精确称量后置于玛瑙研钵中, 研磨半小时以上使其均匀混合, 而后置于铂金坩埚中, 于程控高温箱式电阻炉中加热到 1400°C 后保温 0.5 小时, 然后, 将玻璃熔液快速倒入 300°C 预热的铜模中成形; 将获得的前驱玻璃放入电阻炉中, 在 500°C 退火 2 小时后随炉冷却以消除内应力; 将退火后的玻璃在 670°C 保温 2 小时, 得到无色的透明玻璃陶瓷。透射电镜 (TEM) 研究表明, 该玻璃陶瓷中有大量尺寸为 20–30nm 的 YF_3 晶粒均匀分布于氧化物玻璃基体中; 电子能谱仪 (EDS) 分析表明稀土离子偏聚于纳米晶中。样品经过表面抛光, 用 FLS920 荧光光谱仪测量得到在 976 纳米激光激发条件下的室温上转换发射谱, 观察到紫外和蓝色发光。

[0010] 实例 2 : 将分析纯的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 NaF 、 YF_3 和纯度为 99.99% 的 YbF_3 和 TmF_3 粉体, 按 $0.1\text{TmF}_3 : 0.5\text{YbF}_3 : 44\text{SiO}_2 : 28\text{Al}_2\text{O}_3 : 10.4\text{NaF} : 17\text{YF}_3$ (摩尔比) 的配比精确称量, 经过与实例 1 相同的制备和热处理过程后, 得到无色的透明玻璃陶瓷。样品经过表面抛光, 用 FLS920 荧光光谱仪测量得到在 976 纳米激光激发条件下的室温上转换发射谱, 观察到强的紫外和蓝色发光。

[0011] 实例 3 : 将分析纯的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 NaF 、 YF_3 和纯度为 99.99% 的 NdF_3 、 YbF_3 和 TmF_3 粉体, 按 $0.1\text{TmF}_3 : 0.1\text{NdF}_3 : 0.2\text{YbF}_3 : 44\text{SiO}_2 : 28\text{Al}_2\text{O}_3 : 10.6\text{NaF} : 17\text{YF}_3$ (摩尔比) 的配比精确称量, 经过与实例 1 相同的制备和热处理过程后, 得到淡蓝色的透明玻璃陶瓷。样品经过表面抛光, 用 FLS920 荧光光谱仪测量得到在 796 纳米激光激发条件下的室温上转换发射谱, 观察到紫外和蓝色发光。

[0012] 实例 4 : 将分析纯的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 NaF 、 YF_3 和纯度为 99.99% 的 NdF_3 、 YbF_3 和 TmF_3 粉体, 按 $0.1\text{TmF}_3 : 0.1\text{NdF}_3 : 0.5\text{YbF}_3 : 44\text{SiO}_2 : 28\text{Al}_2\text{O}_3 : 10.3\text{NaF} : 17\text{YF}_3$ (摩尔比) 的配比精确称量, 经过与实例 1 相同的制备和热处理过程后, 得到淡蓝色的透明玻璃陶瓷。样品经过表面抛光, 用 FLS920 荧光光谱仪测量得到在 796 纳米激光激发条件下的室温上转换发射谱, 观察到强的紫外和蓝色发光。

[0013] 实例 5 : 将分析纯的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 NaF 、 YF_3 和纯度为 99.99% 的 NdF_3 、 YbF_3 和 TmF_3 粉体, 按 $0.1\text{TmF}_3 : 0.1\text{NdF}_3 : 1.0\text{YbF}_3 : 44\text{SiO}_2 : 28\text{Al}_2\text{O}_3 : 9.8\text{NaF} : 17\text{YF}_3$ (摩尔比) 的配比精确称量, 经过与实例 1 相同的制备和热处理过程后, 得到淡蓝色的透明玻璃陶瓷。样品经过表面抛光, 用 FLS920 荧光光谱仪测量得到在 796 纳米激光激发条件下的室温上转换发射谱, 观察到强的紫外和蓝色发光。

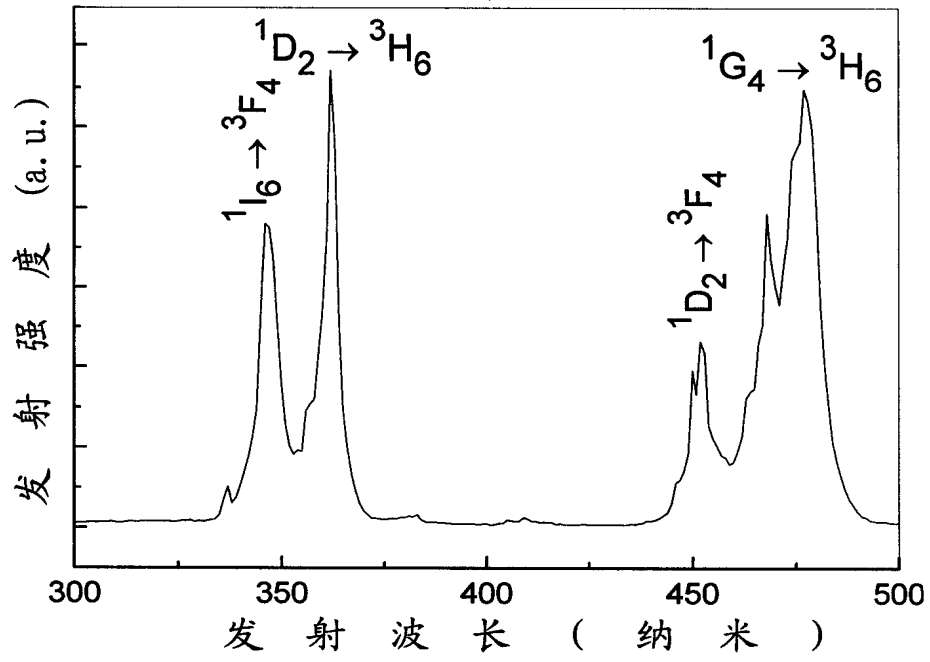


图 1