

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C03C 4/00

C03C 3/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01100143.7

[43]公开日 2002年8月21日

[11]公开号 CN 1364737A

[22]申请日 2001.1.9 [21]申请号 01100143.7

[71]申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街140号

[72]发明人 刘行仁 黄立辉 林海

[74]专利代理机构 长春科学专利代理有限责任公司
代理人 梁爱荣

权利要求书1页 说明书5页 附图页数1页

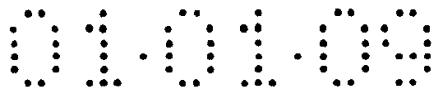
[54]发明名称 稀土掺杂的锗酸盐玻璃及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及稀土掺杂的锗酸盐玻璃及其制备方法。这种玻璃由 $(Ca_{1-x-y}, R_x Cd_y)_3 Al_2 (Ge_{1-x-x}, Si_x Al_x)_3 O_{12}$ 组成, R 为 15 种稀土元素, 少量 Sc^{3+} 可直接取代 Al^{3+} 。这类玻璃性能稳定, 折射率高, 具有从紫外至近红外区宽的吸收和发射光谱, 优良的光传输特性。可有效地被紫外—可见—近红外光激发, 实现上转换和下转换发光, 转换效率高。制成的各种形材及细纤维在光通信, 激光、发光, 红外探测, 特种玻璃及光电子技术中有着重要和广泛用途。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

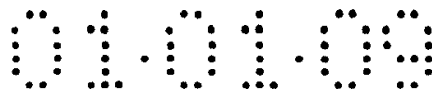
1、稀土掺杂的锆酸盐玻璃，其特征在于：其组成为：

$(Ca_{1-x-y}R_xCd_y)_3Al_2(Ge_{1-x-z}Si_zAl_y)_3O_{12}$ ，其中 R 为 15 种三价稀土离子： La^{3+} ， Ce^{3+} ， Pr^{3+} ， Nd^{3+} ， Sm^{3+} ， Eu^{3+} ， Gd^{3+} ， Tb^{3+} ， Dy^{3+} ， Ho^{3+} ， Er^{3+} ， Tm^{3+} ， Yb^{3+} ， Lu^{3+} 和 Y^{3+} ，可分别掺杂一种或一种以上，采用少量 Sc^{3+} 可直接取代 Al^{3+} ，采用 Cd^{2+} 可取代 Ca^{2+} ， Ge^{4+} 可部分被 Si^{4+} 取代， $0 \leq x \leq 0.1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z < 1$ 。

2、稀土掺杂的锆酸盐玻璃的制备方法，其特征在于：首先按

$(Ca_{1-x-y}R_xCd_y)_3Al_2(Ge_{1-x-z}Si_zAl_y)_3O_{12}$ 组成计算量称取稀土氧化物、 Al_2O_3 、 GeO_2 、含 Ca 或 Cd 的化合物以及 SiO_2 ，再采用多次加热法制备：即将上述原料充分磨混均匀，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入炉中；随炉温由低温升到 $800^\circ C - 1000^\circ C$ 温度下加热数小时，取出再磨均后放入高温炉中，炉温升至 $>1400^\circ C$ 时使原料熔融成液态，并使熔料均匀，熔料恒温数小时后，从高温炉中快速取出坩埚，将坩埚中的熔料迅速倒在事先预热的模具上形成玻璃样品，将玻璃样品放入 $600^\circ C$ 左右的高温炉中，缓慢降温退火 30-50 小时，退火后的玻璃经切割、抛光处理，得到稀土掺杂的锆酸盐玻璃。

3、根据权利要求 1 所述的稀土掺杂的锆酸盐玻璃，其特征在于：在其组成中还可加入 $\leq 10wt\%$ 的碱金属化合物。



说明书

稀土掺杂的锗酸盐玻璃及其制备方法

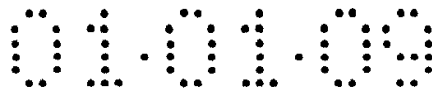
本发明属于光学和光电子技术领域，涉及稀土掺杂的锗酸盐体系玻璃及其制备方法。

近年来，氟化物玻璃在固体激光，光纤通信，上转换发光和激光及光电子技术等方面获得长足的发展和应，但是，高纯氟化物原料难以获得，氟化物玻璃在制造中极不稳定，熔制条件极为严格，需要仔细脱水和防止氧化，预制成形材料和光纤的制作非常艰难，产品的价格昂贵。因而发展高性能新的氧化物玻璃非常重要。

Pr^{3+} , Tb^{3+} 等稀土离子和 Mn^{2+} 及 Cr^{3+} 激活的 $\text{M}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 锗酸盐石榴石多晶粉末的发光和光谱性质已被我们小组研究（硅酸盐学报，1994,22(4):353;发光学报，1994,15(2):83,1998,19(4):306），表明这种锗酸盐是一种良好的基质。由张晓、刘行仁等人研究 Er^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 锗酸盐多晶的上转换发光(Chem.Phys.Lett.1997, 273:416;J.Lumin.1997.72-74:984,J.Appl.Phys.1997,82(8):398),这种材料上转换发光效率低，其材料为多晶粉末，它不能制成预制棒、拉制成细纤维。

本发明的目的在于克服上述技术中的缺点，提供掺杂一种或一种以上的稀土离子，易制成棒（片）状、也可拉制成细纤维，在紫外、可见和近红外光激发下，产生高效的下转换和上转换发光，其发射光谱涉及可见—近红外区，具有优良的光传输特性的稀土掺杂的锗酸盐玻璃及其制备方法。

本发明的详细内容：本发明涉及三价稀土离子掺杂的锗酸盐玻璃，其组成可用下式表达： $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{R}_x\text{Cd}_y)_3\text{Al}_2(\text{Ge}_{1-x-z}\text{Si}_z\text{Al}_y)_3\text{O}_{12}$ 或 $3(1-x-y)\text{CaO} \cdot 3y\text{CdO} \cdot (1+1.5x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(1-z-x)\text{GeO}_2 \cdot 3z\text{SiO}_2 \cdot 1.5x\text{R}_2\text{O}_3$ ，其中 R 为 15 种三价稀土离子： La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} 和 Y^{3+} ，而少量 Sc^{3+} 可直接取代 Al^{3+} ，稀土离子掺杂可以是一种或一种以上， $0 \leq x \leq 0.1$ ； Cd^{2+} 可取代 Ca^{2+} ， $0 \leq y \leq 1$ ； Ge^{4+} 可部分被 Si^{4+} 取代， $0 \leq z < 1$ 。在其组成中还可加入 $\leq 10\text{wt}\%$ 的碱金属化合



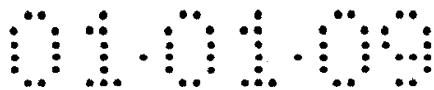
物，如 Na_2CO_3 等可以使熔融玻璃的粘度减小，有利于各种预制材料成形。

本发明稀土掺杂的锆酸盐玻璃制备方法如以下描述，按组成计算量称取高纯稀土氧化物， Al_2O_3 ， GeO_2 ，含 Ca 或 Cd 的化合物，如 CaCO_3 ， CdO 以及 SiO_2 为防止蒸气压低的 GeO_2 和 CdO 分解和逸出；采用多次加热法制备，即将上述原料充分磨混均匀，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入炉中；随炉温由低温升到 800°C - 1000°C 温度下加热数小时，取出再磨均后放入高温炉中，炉温升至 $>1400^\circ\text{C}$ 时使原料熔融成液态，并使熔料均匀，熔料恒温数小时后，从高温炉中快速取出坩埚，将坩埚中的熔料迅速倒在事先预热的模具上形成玻璃样品，将玻璃样品放入 600°C 左右的高温炉中，缓慢降温退火 30-50 小时，退火后的玻璃经切割、抛光处理，得到稀土掺杂的锆酸盐玻璃。

本发明的明显特点在于：由于采用了氧化物做原料使得本发明制备工艺简单并容易制成不同的预制品，从棒状到细而柔的纤维，在空气中物理化学性能稳定；由于采用稀土掺杂的锆酸盐，稀土掺杂浓度高、折射率高，本发明在紫外至近红外波段中有较宽的吸收光谱，使得激发光源可以从紫外—可见—近红外有效地选择激发，从而获得较宽的发射光谱，实现高效上转换和下转换发光。特别是本发明掺铒的玻璃在 1534nm 附近有很强的发射及宽的光谱。本发明在光通信、激光、发光、红外探测，上转换发光和激光，特种光学玻璃及光电子技术等不同领域中有广泛用途。

稀土掺杂锆酸盐玻璃的体色、吸收和发射光谱等性质与掺杂选用三价稀土离子种类及其浓度密切相关。选用几种三价稀土离子掺杂的新锆酸盐玻璃特点描述，使本发明更加明了：

本发明的掺 Er^{3+} 的 $\text{M}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Cd}$) 锆酸盐玻璃为浅粉红色，随 Er^{3+} 掺杂浓度增加，体色加重。从近紫外至近红外区的吸收光谱和发射光谱均呈现 Er^{3+} 的 $4f-4f$ 能级跃迁特征吸收和发射峰。这里特别强调， $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}$ 和 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Er}$ 玻璃室温下，在 488nm ， 632.8nm 及 978nm 激光泵浦下，在 1400nm - 1700nm 近红外光谱区产生一个很强而宽的



发射带，其发射峰为 1534 nm，它是归属于 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 能级的跃迁发射；而在其它近红外区的发射相比之下，发射强度非常弱。当用 978 nm 激光二极管泵浦下的 1534 nm 发射带的半高宽达 38-40 nm，比 93108677.9 专利掺铒二氧化硅基光纤材料的 28 nm 左右的半高宽更宽。这个宽而强的 1534 nm 发射带正好与光纤通信的第三窗口相对应，正是人们所渴望的，此外 1534 nm 激光对人眼最安全。因此，这些特征使掺 Er^{3+} 的 $\text{M}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 新玻璃在光纤放大器及固体激光等方面有着更大的用途。

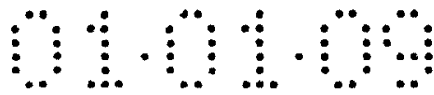
本发明的 Tm^{3+} 掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 玻璃为无色透明，在 365 nm 紫外光激发下发射色纯度很高的蓝光，发射峰为 456 nm 的发射光谱很锐，属于 Tm^{3+} 的 ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 能级跃迁； Tm^{3+} 掺杂的这类玻璃的激发光谱主要呈现 Tm^{3+} 的 ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ 跃迁，位于 340 nm 至 380 nm 窄范围，主激发峰在 363 nm 附近。 Tm^{3+} 掺杂的这类锆酸盐玻璃是一种少有的效率高的蓝色发光玻璃。

本发明的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}$ 和 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}$ 玻璃可被紫外光、蓝紫光和蓝光有效激发，产生很强的红光、这一特性，使这种玻璃可用作发红光玻璃及新型光转换材料，如温室玻璃提高蔬菜质量和产量及其它光电技术之中。

本发明有关 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂的 $\text{M}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 玻璃是一类新的高效上转换发光材料，可将观察不到的近红外光，如 980 nm 有效地转换为可见的绿光和红光。共掺杂的 Yb^{3+} 作为敏化剂使 Er^{3+} 的上转换发光效率大大增强。

本发明涉及 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂的 $\text{M}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 玻璃是一类新的蓝色上转换发光材料，蓝色上转换发光主峰为 479 nm，它们将看不见的近红外光有效地转换为蓝色。在上转换发光和激光中，获得有效的蓝色上转换是很困难的。本发明无疑为这方面的发展作出贡献。

在本发明中，三价稀土离子掺杂浓度高，有利于对光子能量吸收和效率提高。 R^{3+} 部分了代 Ca^{2+} ， Cd^{2+} ，由过剩 Al^{3+} 进行电荷补偿，少量 Sc^{3+} 直接取代 Al^{3+} 不必进行电荷补偿， Ge^{4+} 可被 Si^{4+} 进行部分取代。本发明中，可以选择一种三价稀土离子掺杂，也可选用两种或两种以上稀土离子进



行掺杂。在本发明中，还可加入少量碱金属化合物，以改善熔制中的粘度及其它性质。

附图说明：

图 1 是本发明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Er}^{3+}$ 玻璃在室温下，978 nm 半导体激光泵浦下，发射峰为 1534 nm 荧光光谱图。

图 2 是本发明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Tm}^{3+}$ 玻璃在室温下，360 nm 激发下的发射光谱图。

图 3 是本发明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.004\text{Er}$ 玻璃在室温下，978 nm 半导体激光泵浦下的绿色和红色上转换发光光谱图，绿色主峰为 548 nm，红色主峰为 660 nm。

图 4 是本发明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.004\text{Tm},0.024\text{Yb}^+$ 玻璃在室温下，978 nm 半导体激光泵浦下的蓝色上转换发光光谱图，上转换发光主峰为 479 nm，在红区还有很弱时的 653 nm 和 700 nm 红色上转换发光。

通过下面实施例可进一步描述本发明的特征。

实施例 1：称取 37.158 g CaCO_3 ，38.830 g GeO_2 ，12.935 g Al_2O_3 ，0.718 g Er_2O_3 ，将它们混合，磨混均匀后放入刚玉坩埚中盖上盖，随炉升温至 900℃ 保温 3 小时，取出冷却后再磨混均匀放入坩埚中，将带磨混料的坩埚放进高温炉中升温至 1520°-1550℃，使其熔融成液态，在此温度下恒温 3 小时，然后快速取出倒在事先已预热的钢板上成形。将玻璃样品放入 600℃ 高温炉中，缓慢降温退火，退火时间经 30—50 小时至室温。最后将玻璃样品按需要切割、抛光和清洗处理，得到体色为浅粉色的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Er}$ 玻璃。该玻璃在 488 nm，632.8 nm 及 978 nm 激光泵浦下，均发射如图 1 所示的很强的峰值为 1534 nm 的宽近红外光谱。在 380 nm 激发下发射峰值为 546 nm 的绿光，这是 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁结果。 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Er}$ 玻璃也可拉成纤维细丝，且具有良好的光传输性能。另外，可按原料总量的 10% 或 7% 加入碱金属化合物，如 Na_2CO_3 ，以改善玻璃熔融制备过程中的粘度及其它性质。

实施例 2：称取 19.067 g CdO ，15.532 g GeO_2 ，5.174 g Al_2O_3 ，0.287 g Er_2O_3 ，将它们充分磨混均匀后，按实例 1 方法制备玻璃。但第二次灼烧



熔融的温度可降到 1400°—1450℃。所得到的 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}: 0.01\text{Er}$ 玻璃为浅粉色，随 Er^{3+} 浓度增加而加深。 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}: 0.01\text{Er}$ 玻璃的光学和发光性质和 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}: 0.01\text{Er}$ 玻璃相同，在可见和 978 nm 激光泵浦下，发射很强的峰值依然为 1534 nm 的宽近红外谱带。

实施例 3: 称取 CdO 19.164 g, Al_2O_3 5.138 g, GeO_2 15.612 g, Pr_2O_3 0.125 g, 将这些原料磨混均匀后, 按实施例 2 和 1 方法制备 $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}: 0.005\text{Pr}$ 玻璃, 这种玻璃的体色为浅黄色, 在紫外光子激发下产生粉白色发光, 主要由 Pr^{3+} 的 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 能级跃迁蓝色发射和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 能级跃迁红色发射谱线所组成。

实施例 4: 仔细称取 37.158 g CaCO_3 , 38.830 g GeO_2 , 12.935g Al_2O_3 及 0.723 g Tm_2O_3 , 磨混均匀后, 按实施例 1 方法制备, 得到 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Tm}$ 无色玻璃。该玻璃在 360 nm 紫外光激发下峰值约为 456 nm 的色纯度高的蓝光, 其发射光谱如图 2 所示。

实施例 5: 仔细称取 7.511 g CaCO_3 , 18.300 g GeO_2 , 6.375 g Al_2O_3 , 0.138 g Er_2O_3 及 0.852 g Yb_2O_3 , 将它们磨混均匀后, 按实施例 1 方法熔制, 得到 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.004\text{Er},0.024\text{Yb}$ 浅粉色玻璃。该玻璃在 978 nm 半导体激光泵浦下, 室温产生很强的绿色和红色上转换发光, 其上转换荧光光谱如图 4、3 所示, 绿色和红色的主峰分别为 548 和 660 nm。

实施例 6: 称取 CaCO_3 29.427 g, Al_2O_3 10.506 g, GeO_2 12.552 g, SiO_2 10.456 g 及 Eu_2O_3 1.056 g, 充分磨混均匀后, 按实施例 1 方法制备玻璃。只是第二次灼烧熔融温度可降到 1450° -1480℃。所制得的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})_3\text{O}_{12}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 无色玻璃在长波和短紫外光激发下, 发射很强的红光。

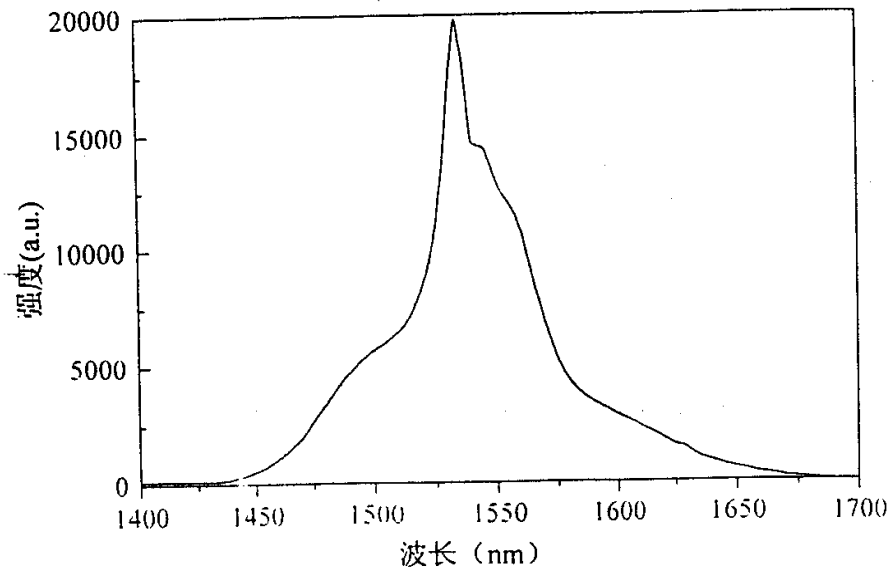


图 1

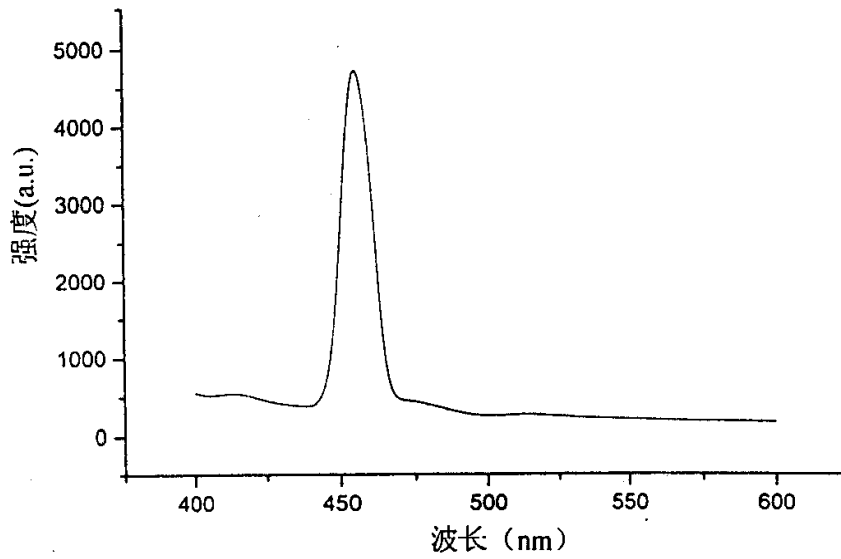


图 2

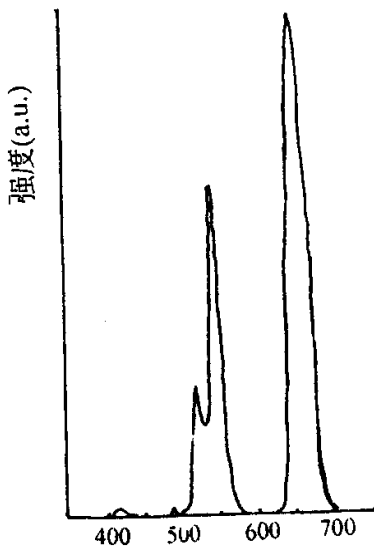


图 3

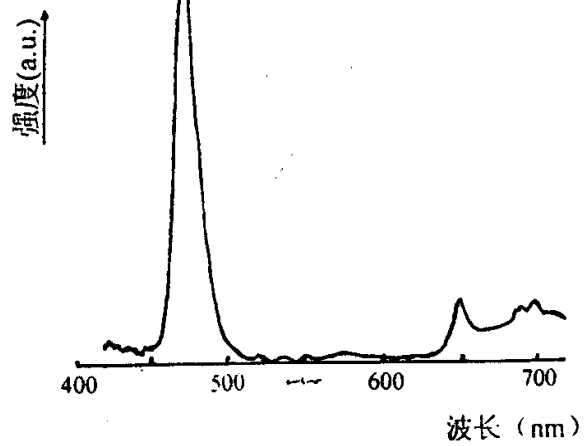


图 4