

[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 01100144.5

[43]公开日 2002年8月21日

[11]公开号 CN 1364738A

[22]申请日 2001.1.9 [21]申请号 01100144.5

[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 袁剑辉

[74]专利代理机构 长春科宇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4页 附图页数1页

[54]发明名称 稀土掺杂的硅酸盐玻璃及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及稀土掺杂的硅酸盐玻璃及其制备方法。这种玻璃组成可用 $(Ca_{1-x}R_x)_3Al_2Si_3O_{12}$ 表示。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,及优良的光传输特性。本发明可以制成棒状、块状、片状及细纤维材料。本发明在光通信、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。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、稀土掺杂的硅酸盐玻璃，其特征在于组成为： $(Ca_{1-x}R_x)_3Al_2(Si_{1-x}Al_x)_3O_{12}$ 或 $3(1-x)CaO \cdot (1+1.5x)Al_2O_3 \cdot 3(1-x)SiO_2 \cdot 1.5xR_2O_3$ ，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， $0 \leq x \leq 0.1$ ； $0 \leq y \leq 1$ ； $0 \leq z < 1$ 。

2、稀土掺杂的硅酸盐玻璃的制备方法，其特征在于：首先按组成计算量称取高纯稀土氧化物， Al_2O_3 ， SiO_2 ，含 Ca 的化合物，如 $CaCO_3$ ；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 $\geq 1350^\circ C$ 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，得到稀土掺杂的硅酸盐玻璃。

3、根据权利要求 1 所述的稀土掺杂的硅酸盐玻璃，其特征在于：在其组成中可用含镧的化合物部分或全部取代含钙的化合物。

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

稀土掺杂的硅酸盐玻璃及其制备方法

本发明是属于光学和光电子技术领域，涉及一种对稀土掺杂的镉铝硅酸盐玻璃及其方法的改进。

黄立辉等人简要报道了掺铒的镉铝硅酸盐玻璃，在 488 nm 氩离子激光激发室温 $1.534\ \mu\text{m}$ 的强发射(Applied Physics Letters, 2000, 77(18): 2849-2851)和掺铒离子的镉铝硅酸盐玻璃的光谱特性(红外与毫米波学报, 2001 年第一期)、袁剑辉等报道了镉铝硅酸盐玻璃中 Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 的发光性质(发光学报, 1998, 16(1):91-93;中国稀土学报, 1998, 16(专辑): 1042-1044), 林海等人报道了镉铝硅酸盐玻璃中 Nd^{3+} 的光谱性质(中国稀土学报, 1999, 17(专辑): 713-715)。

本发明的目的在于克服已有技术中镉对人体造成危害及对环境造成污染的缺点，提供一种具有优良的光传输作用及三价稀土离子特征吸收光谱，良好的透过率，在紫外、可见和近红外光泵浦下产生高效的可见和近红外荧光，以及蓝、绿和红色上转换发光等特性的稀土掺杂的硅酸盐玻璃及其制备方法。

本发明的详细内容涉及稀土掺杂的硅酸盐玻璃，其组成用下式表达为： $(\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Al}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{O}_{12}$ 或 $3(1-x)\text{CaO} \cdot (1+1.5x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(1-x)\text{SiO}_2 \cdot 1.5x\text{R}_2\text{O}_3$ ，其中 R 为 15 种三价稀土离子，如 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， $0 \leq x \leq 0.1$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z < 1$ 。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。

本发明稀土掺杂玻璃的制备方法如下所述：按组成计算量称取高纯稀土氧化物， Al_2O_3 , SiO_2 ，含 Ca 的化合物，如 CaCO_3 ；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 $>1350^\circ\text{C}$ 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℃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，得到稀土掺杂的硅酸盐玻璃。

本发明的明显特点在于：采用钙铝硅酸盐，克服了镉对人体造成危害及对环境造成污染的缺点，易制备，易变形——从棒（块）到拉制成细而柔的纤维均可方便实现，在空气中物理、化学性能稳定，稀土离子掺杂浓度高，折射率可达 1.71 左右，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 1534 nm 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。

稀土掺杂硅酸盐玻璃的体色、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硅酸盐玻璃特点描述，使本发明更加明了：

本发明掺 Er^{3+} 的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 硅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， $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Er}$ 玻璃室温下，在 488 nm, 632.8 nm 及 978 nm 激光泵浦下，在 1400 nm-1700 nm 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 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 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 Nd^{3+} 掺杂 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 硅酸盐玻璃呈浅紫色，最强吸收峰为 582 nm，其次 805 nm 等等，它们都是 Nd^{3+} 的 4f 能级跃迁吸收，因此，它可以被一些可见和近红外激光泵浦，有效地激发玻璃中 Nd^{3+} 离子。 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Nd}$ 玻璃的近红外光谱主要是 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_j$ 能级跃迁发射组成。其中室温下半高宽达 44 nm 的 1062 nm 主发射峰(${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$)强度远高于其它发射峰。值得指出的是 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Nd}$ 玻璃中， Nd^{3+} 的 1336 nm 荧光光谱较强且宽，从 1300 nm

延伸至 1440 nm，半高宽达到 60 nm，峰强度是 1062 nm 主峰的 30.8%。1336 nm 发射带好位于光纤通信的第二窗口，有希望成为 1.3 μm 光纤放大器的新材料及固体激光材料。

本发明掺 Tm^{3+} 的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 硅酸盐玻璃除了 Tm^{3+} 的特征吸收峰外，在 400 nm-2000 nm 波长范围内有较高的透过率，特别是在近红外区，其透率高达 90% 以上。因此， $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Tm}$ 玻璃可用于近红外波段高透过率光学玻璃。 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Tm}$ 玻璃在 360 nm 紫外光激发下发出色纯度很高的蓝光，发射峰为 458 nm。这是一种很好的蓝色发光玻璃。选用合适的激发光源泵浦，应产生 Tm^{3+} 的 1800 nm 和 2300 nm 的荧光。

本发明的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}$ 玻璃可被紫外光、蓝紫光及蓝光有效激发，产生强的橙红光，由 603 nm, 655 nm 和 566 nm 三个强度发射峰组成。除此以外，在 850 nm—1500 nm 光谱范围内还有许多 Sm^{3+} 的有效的近红外发光，其中两主发射峰分别位于 1202.5 nm 和 1239.5 nm 处，后者与光通信第二窗口 1.3 μm 相接近。由于这类玻璃中 Sm^{3+} 的光学特征，可用作新型光转换材料，如温室玻璃提高蔬芽质量和产量及光通信光电材料。掺 Eu^{3+} 的这类玻璃具有和掺 Sm^{3+} 玻璃类似的红色荧光性质。

本发明涉及 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 玻璃是一类上转换发光材料，可将不可见的近红外光，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+} 的上转换效率大大提高。

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+} 部分取代 Ca^{2+} ，由过剩 Al^{3+} 进行电荷补偿。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进行掺杂，如 Er^{3+} ， Yb^{3+} 共掺杂。在本发明中，还可加入少量碱金属化合物，以改善玻璃熔融制备过程中的粘度及其它性质。

附图说明：

图 1 是本发明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Er}$ 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 中(a)和(b)是本发明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Er}$ 玻璃从紫外至近红外区的吸收光谱图。

图 3 是本发明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Tm}$ 玻璃的透过光谱图。

图 4 是本发明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Sm}$ 在 488 nm 激光泵浦下，室温下的近红外区的发射光谱图。

通过下面实施例进一步描述本发明的特征。

实施例 1: 称取 CaCO_3 29.728 g, Al_2O_3 9.032 g, SiO_2 17.848 g, Er_2O_3 0.572 g, 将它们充分磨均后放入刚玉坩埚中，随炉升温至 900℃，保温 2 小时，取出冷却后重新磨均，置于坩埚中，于 1400—1450℃灼烧 3 小时，使其熔融成液态，快速取出倒在已预热的模具上，然后将玻璃样品放入 600℃的炉中，缓慢降温退火，退火至室温时间经历 30-50 小时。将样品按需切割，再经抛光、清洗处理，得到 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Er}$ 玻璃。该玻璃呈浅粉色，在 488 nm, 632.8 nm 及 978 nm 激光泵浦下，均发射很强的峰值在 1534 nm 的近红外荧光，其荧光光谱如图 1 所示，半高宽达 40 nm, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Er}$ 玻璃的吸收光谱表示在图 2 中。此外，在 365 nm 和 254 nm 紫外光激发下，该玻璃发射绿光。本发明掺铈的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 玻璃也可拉制成细纤维，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 30.454 g CaCO_3 , 10.345 g Al_2O_3 , 17.845 g SiO_2 , 0.580 g Tm_2O_3 ，充分磨混均匀后，按实施例 1 方法进行，即可得到无色透明的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.01\text{Tm}$ 玻璃样品。该玻璃的折射率 $n=1.71$ 左右，其透过光谱如图 3 所示。360 nm 紫外光激发下，发射峰值为 458 nm 的色纯度很高的蓝光。

实施例 3: 按实施例 2 方法进行，只需将 Er_2O_3 换成 Sm_2O_3 即可制无色的 Sm^{3+} 掺杂的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 玻璃。 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}$ 玻璃在 365 nm~254 nm 紫外光激发下，发射较强的橙红光，主发射峰为 603 nm。室温时若用 488 nm 激光激发 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}$ 玻璃不仅发射橙红光，而且在 850 nm~1500 nm 近红外光谱范围内有几组强的近红外荧光，图 4 给出其近红外光谱图。

实施例 4—5: 按实施例 1 方法，只需将 Er_2O_3 分别换为 Eu_2O_3 , Tb_4O_7 即可制得无色的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}$ 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 玻璃。在 365 nm 和 254 nm 激发下发射黄绿色。

实施例 6: 按实施例 2 方法，称取一定量的 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 共掺杂，可取 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:0.004\text{Er},0.024\text{Yb}$ 玻璃，在室温下，由 978 nm 半导体激光泵浦产生较强的绿色和红色上转换发光。

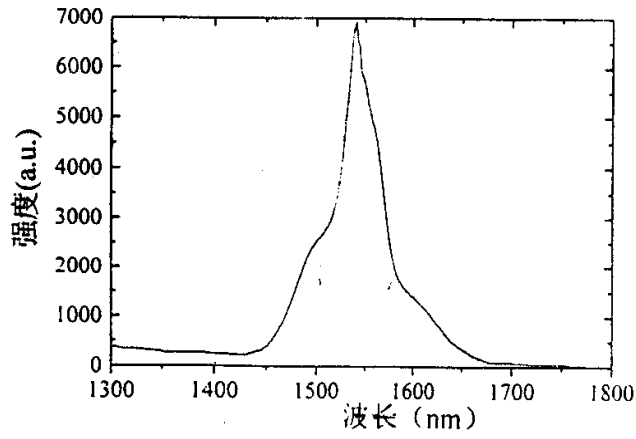


图 1

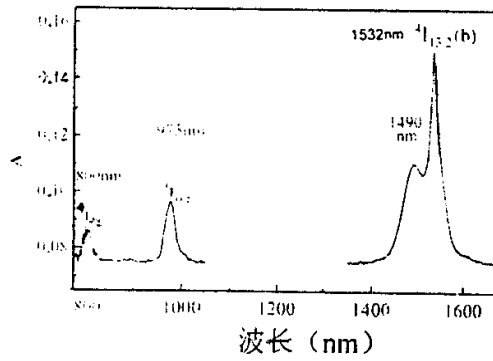
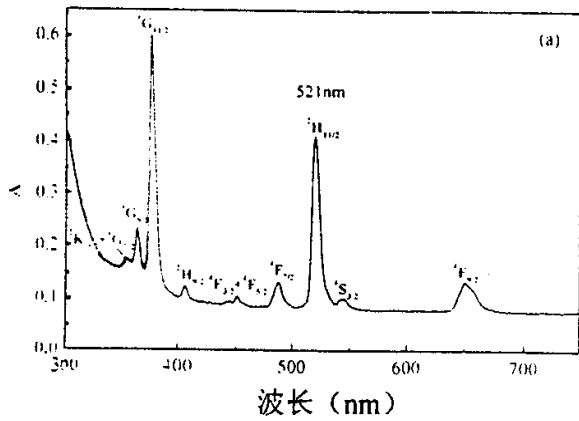


图 2

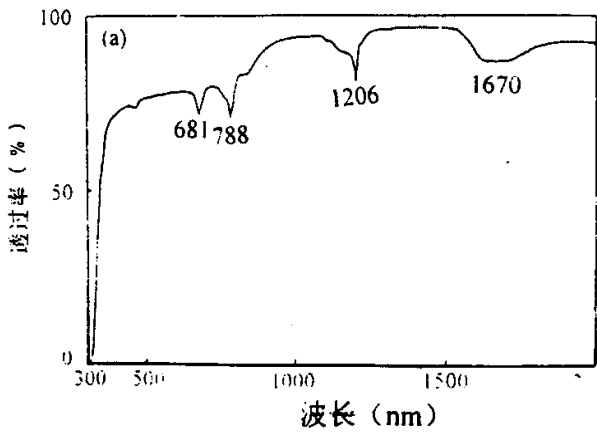


图 3

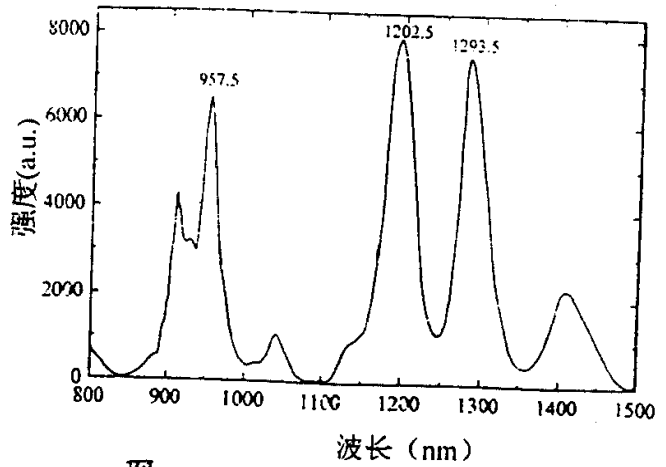


图 4