



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03110868.7

[43] 公开日 2004 年 8 月 4 日

[11] 公开号 CN 1517409A

[22] 申请日 2003.1.13 [21] 申请号 03110868.7  
 [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 宋宏伟 王 铁

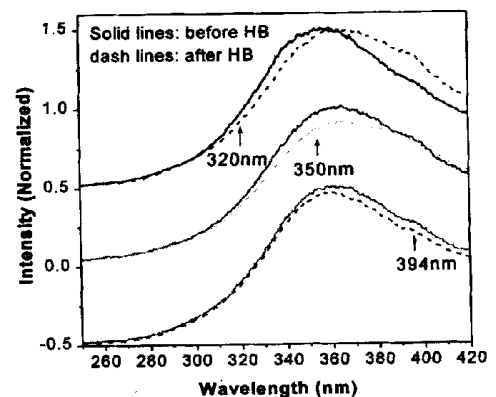
[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公  
 司  
 代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称 可进行高密度光存储的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃材料及制备

### [57] 摘要

本发明属于光存储材料领域，涉及高密度光谱烧孔存储材料及制备。本发明的这种玻璃主要以有机硅树脂和无机硅酸盐为主要成分，其成分表达式为  $x\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 - (100 - x)\text{SiO}_2$ ，并掺有少量稀土离子铕，其中， $30 > x > 60$ 。本发明将  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶于乙醇、水和盐酸的混合溶液并进行脱水 1 小时，然后将  $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  加入此溶液，再将溶有  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液加入。溶液搅拌 1 个小时，直到均匀后被置于密封的容器中。在温度为 45℃ 的真空中放置一定时间后形成凝胶玻璃。本发明提供的材料烧孔效率比原有的无机玻璃材料提高了三个数量级，是目前国际上的最高指标，已经基本满足光存储实际应用的需要。



1、一种可进行高密度光存储的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃材料，其特征是主要以有机硅树脂和无机硅酸盐为主要成分，其主要成分表达式为  $x\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(100-x)\text{SiO}_2$ ，并掺有少量稀土离子铕，铕的掺入量为 1 Wt %，其中， $30 > x > 60$ 。

2、根据权利要求 1 所述的可进行高密度光存储的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃材料，其特征是在 400-500 nm 的波长范围内，形成宽带发射。

3、根据权利要求 2 所述的可进行高密度光存储的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃材料，其特征是激发谱中可以在  $10^{-3} \text{ mW/mm}^2$  的功率密度下室温进行光谱烧孔。

4、根据权利要求 1 所述的可进行高密度光存储的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃材料的制备方法，其特征是采用溶胶—凝胶技术制得，以  $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ， $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料， $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ， $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的摩尔比为 1: 1: 3，铕的掺入量为 1 Wt %；具体过程为：将  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶于乙醇、水和盐酸的混合溶液并进行脱水 1 小时，然后将  $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  加入此溶液，再将溶有  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液加入，溶液搅拌 1 个小时，直到均匀后被置于密封的容器中，在温度为 45°C 的真空中放置一定时间后形成凝胶玻璃。

5、根据权利要求 4 所述的可进行高密度光存储的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃材料的制备方法，其特征是在真空度为 0.05 MPa 的容器中放置一个月后形成干胶，胶体的几何形状为片状。

6、根据权利要求 5 所述的可进行高密度光存储的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃材料的制备方法，其特征是形成干胶后，把片状胶体进行热处理，热处理温度为 800°C，时间为 10 小时。

## 可进行高密度光存储的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃材料及制备

**技术领域：**本发明属于光存储材料领域，涉及高密度光谱烧孔存储材料及制备。本发明采用溶胶—凝胶技术，合成了有机硅—SiO<sub>2</sub>复合玻璃，并在这种玻璃基质材料中掺入稀土离子铕，实现了高效室温光谱烧孔，这种材料可用于高密度信息存储器件。

**背景技术：**光谱烧孔技术在高密度光存储领域具有广阔的应用前景，国际上许多先进的国家如美国、日本等都开展了这方面的研究。所谓光谱烧孔，就是利用窄带激光进行选择激发，使吸收光谱相应的频率位置出现一个凹陷，形成一个光谱孔。利用光谱烧孔技术，在非均匀线型内不同的频率位置处进行烧孔，相当于在一个空间点上存储多个信息，使存储维度提高，从而提高了存储密度。在低温下，用光谱烧孔进行存储的密度可以比一般空间方法存储提高三个数量级。对于绝大多数固体中的离子，由于室温下的谱线急剧展宽，90年代以前烧孔只能在低温下进行。1991年，国际上实现了室温光谱烧孔，使光谱烧孔应用于光存储向前迈进了一步。近十年来，人们先后在二价钐和三价铕离子掺杂的混晶材料和玻璃材料中实现了室温光谱烧孔。但是，这类无机基质材料的弱点是烧孔效率低，烧孔需要很高的激光功率密度，难于满足光存储中多束光高度并行的需要。

**发明内容：**为了克服无机基质材料中烧孔光功率密度过高，难于满足实际应用需要的缺点，本发明利用溶胶—凝胶技术，选择有机—无机复合玻璃基质材料，制备出有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃，目的是提供一种光谱烧孔光功率密度低、可进行多束光高度并行存储的材料及制备。

本发明所述的有机硅树脂—SiO<sub>2</sub>复合玻璃是采用溶胶—凝胶技术制得。溶胶—凝胶技术是制备玻璃材料的一种特殊技术。这种技术的优点是可以制备出用传统固相烧结法无法实现的特殊体系，即有机—无机复合玻璃。

本发明的这种玻璃主要以有机硅树脂和无机硅酸盐为主要成分，其主要成分表达式为  $x\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 - (100-x)\text{SiO}_2$ ，并掺有少量稀土离子铕，其中， $30 > x > 60$ 。

在制备过程中，将  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶于乙醇、水和盐酸的混合溶液并进行脱水 1 小时，然后将  $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  加入此溶液，再将溶有  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液加入。溶液搅拌 1 个小时，直到均匀后被置于密封的容器中。在温度为 45°C 的真空中放置一定时间后形成凝胶玻璃。

所形成的有机-无机复合玻璃材料在 400-500 nm 的波长范围内, 形成宽带发射。激发峰在 260-420nm。在这类材料的激发谱中进行室温光谱烧孔, 可以在  $10^{-3}$  mW/mm<sup>2</sup> 的功率密度下进行, 而稀土掺杂的无机玻璃材料则需要 10-100mW/mm<sup>2</sup> 的功率密度。这表明本发明提供的材料烧孔效率比原有的无机玻璃材料提高了三个数量级, 是目前国际上的最高指标, 已经基本满足光存储实际应用的需要。

为了更好地理解本发明内容, 下面详述材料的制备过程。

1、制备本发明的有机硅树脂-SiO<sub>2</sub> 复合玻璃材料  $x\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(100-x)\text{SiO}_2$ , 所用原料为:  $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  三种原料的摩尔比为 1: 1: 3, 铕的掺入量为 1 Wt %;

2、在制备过程中, 将  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶于乙醇、水和盐酸的混合溶液并进行脱水 1 小时, 然后将  $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  加入此溶液, 再将溶有  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液加入。溶液搅拌 1 个小时, 直到均匀后被置于密封的玻璃皿中

3、在真空度为 0.05 MPa 的真空中放置一个月后形成干胶, 胶体的几何形状应为片状, 厚度为 1 mm.

4、形成干胶后, 把片状胶体进行热处理, 热处理温度为 800°C, 时间为 10 小时。

#### 具体实施形式:

1、取  $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  4.88 g,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  4.48 g,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  2.76 g,  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.12 g, 作为制备有机硅树脂-SiO<sub>2</sub> 复合玻璃材料  $x\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(100-x)\text{SiO}_2$  的原料;

2、将 4.88g  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  溶于 8 g 乙醇、水和盐酸的混合溶液并进行脱水 1 小时, 然后将 4.48 g  $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  加入此溶液, 再将溶有 0.12g  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液加入。溶液搅拌 1 个小时, 直到均匀后被置于密封的玻璃皿中;

3、在真空度为 0.05 MPa 的真空中放置一个月后形成干胶, 胶体的几何形状为片状, 尺寸为 1cm × 1 cm × 1 mm;

4、在 800°C 下将片状胶体进行热处理, 时间为 10 小时;

5、把经过热处理后的有机硅树脂-SiO<sub>2</sub> 复合玻璃材料, 进行光谱烧孔。烧孔是用一束 500W 的氙灯经过单色仪分光进行的, 入射光束与玻璃成 45 °角, 功率密度为  $10^{-3}$  mW/mm<sup>2</sup>, 室温下烧孔时间为 20 分。

---

烧孔前后的激发光谱如图 1 所示。图中实线为烧孔前的光谱，虚线为烧孔后的光谱，箭头为烧孔光波长。

光谱孔和反孔如 2 图所示。图中孔的中心位置随烧孔光的波长而移动，孔的深度可以达到 10 %，在孔的长波侧出现反孔。

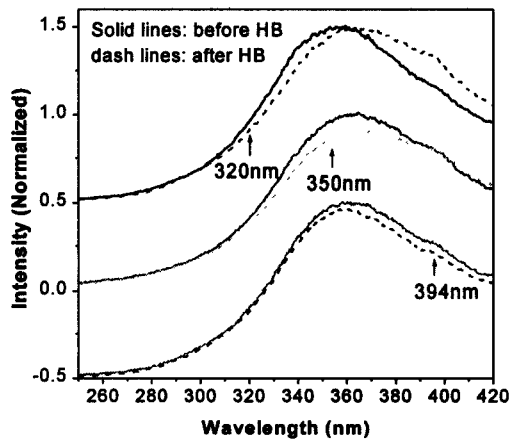


图 1

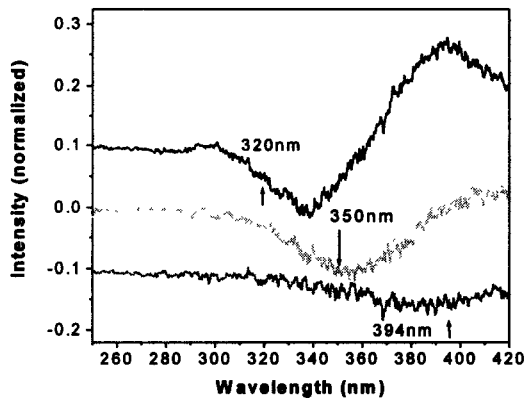


图 2