

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C03C 4/00

C03C 3/32



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97101436.1

[43]公开日 1998年8月12日

[11] 公开号 CN 1190082A

[22]申请日 97.2.1

[71]申请人 中国科学院长春光学精密机械研究所

地址 130022吉林省长春市人民大街140号

[72]发明人 席淑珍 李磊

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

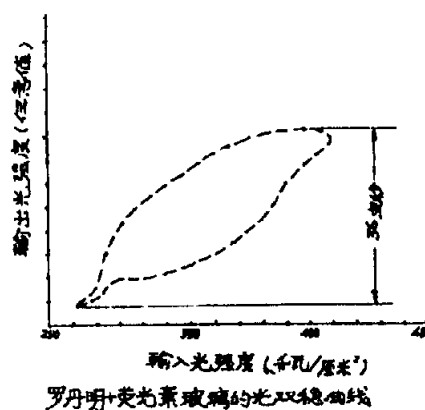
代理人 梁爱荣

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 超快响应的非线性光学玻璃制备

[57]摘要

本发明属于光学技术领域，涉及掺杂有机染料的光学玻璃，解决了龟裂、污染，提高光学响应速度等问题。它由 SnF_2 、 SnO 、 P_2O_5 、 PbF_2 、 PbO 、 K_2O 、 ZrF_4 、 ZrO_2 、 TaF_5 、 Ta_2O_5 、 KF 、稳定剂、改性剂、有机染料组合而成。本发明只需 0.5—2 小时，在 300—800℃ 低温下一次快速溶化，不需二次烧结，在激光作用下，可以得到 8—50Ps 的超快光开关响应速度。本发明可以在光计算、光通信、光存贮、集成光学、光学信息处理、衍射光学、传感技术等领域应用。本发明可以制成玻璃材料、板材、条材、薄膜纤维、微球、超快光开关、色芯光纤等。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、一种超快响应的非线性光学玻璃制备，用电炉将玻璃混合料加入坩埚，根据坩埚容量大小，用0.5-2小时，在300-800℃的温度条件下熔制，玻璃系统包括：Sn-P-Pb-F-O，其特征在于玻璃组分重量%为：

SnF₂ 36-58 ZrF₄ 2-12

SnO 1-15 ZrO₂ 0-2

P₂O₅ 16-48 TaF₅ 2-16

PbF₂ 4-20 Ta₂O₅ 0-2

PbO 0-5 KF 1-10

K₂O 0-5

B₂O₃+SiO₂+GeO₂<10%

LiF+NaF+MgF₂+CaF₂+SrF₂+BaF₂<10%

AlF₃+GaF₃+InF₃+ZnF₂+CdF₂+TiF₄+NbF₅+BiF₃<8%，外加有机染料浓度为10⁻³-10⁻⁴克分子/厘米²。

说明书

超快响应的非线性光学玻璃制备

本发明属于光学技术领域，涉及掺杂有机染料的光学玻璃，尤其是涉及在激光作用下产生超快光学响应的无机玻璃。

已有技术用溶胶——凝胶法可在低温下制备掺杂有机染料的光学玻璃，其制备周期长，存在龟裂，烧结时产生有机物挥发的污染。

1983年美国专利U. S. P 4, 379, 070, 它是在低温下，熔化有机染料掺杂的玻璃，它在激光作用下只有毫秒(ms) - 微秒(μ s)级的响应速度，则不适于制作超快光开关，成玻璃性、化学稳定性及机械加工性能等方面还存在问题。

本发明的目的是：在低温下快速熔化制备掺杂有机染料的光学玻璃，解决制备周期长、龟裂，有机物挥发的污染，提高成玻璃性、化学稳定性，机械加工性能及光学响应速度等问题。

本发明的详细内容：采用低温溶化的方法用电炉将玻璃混合料加入坩埚，根据坩埚容量大小，用0.5-2小时，在300-800℃的温度条件下熔制本发明的玻璃，其玻璃配方组分包括：Sn-P-Pb-F-O，其特点是玻璃组分重量%为：

SnF ₂	36-58	ZrF ₄	2-12
SnO	1-15	ZrO ₂	0-2
P ₂ O ₅	16-48	TaF ₅	2-16
PbF ₂	4-20	Ta ₂ O ₅	0-2
PbO	0-5	KF	1-10
K ₂ O	0-5		

$B_2O_3 + SiO_2 + GeO_2 < 10$ 重量%

$LiF + NaF + MgF_2 + CaF_2 + SrF_2 + BaF_2 < 10$ 重量%

$AlF_3 + GaF_3 + InF_3 + ZnF_2 + CdF_2 + TiF_4 + NbF_5 + BiF_3 < 8$ 重量%

外加有机染料浓度范围为 $1 \times 10^{-3} - 10^{-4}$ 克分子/厘米³。

本发明中：选择P₂O₅组分可增加玻璃网络成分，选择其重量%不能超过48%，

若超过48%将使耐潮性变坏；选择 SnF_2 可使玻璃粘度变小，选择 SnO 、 PbF_2 、 PbO 则可使玻璃粘度变大，所以适当调整选择其各组分的含量来调整玻璃的粘度，对玻璃形成起稳定作用；选择 ZrF_4 、 ZrO_2 、 TaF_5 、 Ta_2O_5 、 KF 、 K_2O 组分可以扩大玻璃生成范围，改进玻璃的化学稳定性和机械加工性能，同时可使玻璃具有很好的光泽。选择 ZrO_2 、 Ta_2O_5 的重量%不能超过2%，若超过2%会使玻璃难熔；适当选择稳定剂 B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 可以进一步扩大玻璃生成范围，但过量会引起分相。适量加入 SiO_2 、 GeO_2 ，否则会提高玻璃熔点和粘度，不利于有机染料的掺杂。当 B_2O_3 增加用量时，会使玻璃着成一定程度的茶色，所以应限制在规定的范围使用调整其用量；改性剂中： LiF 、 NaF 对玻璃的碱度影响较大，适量引入可调节玻璃的PH值，适量引入 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 及 AlF_3 、 GaF_3 、 InF_3 、 ZnF_2 、 CdF_2 可以改善玻璃的机械性能，适量引入 TiF_4 、 NbF_5 、 BiF_3 可提高玻璃的折射率， TiF_4 过量会使玻璃产生淡黄色。有机染料可选择罗丹明、吖啶红、吖啶橙、吖啶黄、香豆素、藏花红、曙红、荧光素、甲基橙、甲基红、甲基紫、乙基兰，它们可以单一掺杂或组合掺杂。

本发明的积极效果：玻璃配方的混合料可以在低温下一次快速熔化，不需二次烧结，其组分易控制。本发明只需要0.5-2小时即可得到化学性能稳定、机械加工性能好、无龟裂，没有有机物挥发的污染，克服已有技术制备周期长，有有机物挥发的污染等问题。本发明中选择有机染料，使本发明在320-780nm 波长范围，激光强度为 $1-2 \times 10^6$ 瓦/厘米²的条件下，可以得到8-50Ps的光开关响应速度。本发明可以在光计算、光通讯、光存贮、集成光学、光学信息处理、衍射光学及传感技术等应用领域应用。本发明可以制成玻璃材料、板材、条材、薄膜纤维及微球形、超快光开关、色芯光纤等。

图1是本发明一个实施例的光双稳曲线图。

本发明的实施例：

本发明选用电炉。坩埚可选用瓷坩、刚玉坩、石英坩、玻璃碳坩，根据玻璃混合料的用量选择坩埚的容量。熔制温度在300-800℃，熔制时间在0.5-2小时，它们的选择要根据不同的玻璃组分而选择。

一、本发明玻璃组成的基本特征为： SnF_2 、 SnO 、 P_2O_5 、 PbF_2 、 PbO 、 TaF_5 、

Ta₂F₅、ZrF₄、ZrO₂、KF、K₂O其配方按重量%：

实施例1：熔制温度选择300-450℃。

SnF ₂	46.3	SnO	9.7
P ₂ O ₅	20.4	PbF ₂	6.4
TaF ₅	3.9	ZrF ₄	2.0
KF	10.0	Ta ₂ O ₅	0.8

实施例2：熔制温度选择300-450℃

SnF ₂	47.7	SnO	15.0
P ₂ O ₅	23.0	TaF ₅	2.0
Ta ₂ O ₅	0.5	ZrF ₄	3.5
ZrO ₂	0.5	KF	2.1
K ₂ O	0.5	PbF ₂	4.0
PbO	1.2		

实施例3：熔制温度选择400-550℃

SnF ₂	39.5	SnO	2.0
P ₂ O ₅	25.4	PbF ₂	6.5
TaF ₅	16.0	ZrF ₄	4.0
KF	5.0	K ₂ O	1.6

实施例4：熔制温度选择500-700℃

SnF ₂	36.0	SnO	3.5
P ₂ O ₅	48.0	PbF ₂	4.7
TaF ₅	3.1	ZrF ₄	2.4
KF	1.1	K ₂ O	1.2

实施例5：熔制温度选择380-580℃

SnF ₂	58.0	SnO	1.0
TaF ₅	4.2	P ₂ O ₅	16.0
PbF ₂	8.0	ZrF ₄	3.5
ZrO ₂	1.8	KF	2.4

K_2O 2.1 PbO 3.0

实施例 6：熔制温度选择 500-800℃

SnF_2 41.0 SnO 2.6

P_2O_5 18.2 PbF_2 20.0

TaF_5 5.2 ZrF_4 12.0

KF 1.0

二、在上述 1 - 6 种实施例中，加入稳定剂 $B_2O_3+SiO_2+GeO_2 < 10$ 重量%
(玻璃配方总量的重量%)

实施例 7：稳定剂的重量%为：

B_2O_3 66.8 SiO_2 23.3 GeO_2 9.9

稳定剂按配方总量的 10% 引入。

实施例 8：稳定剂的重量%为：

B_2O_3 42.9 SiO_2 57.1

稳定剂按配方总量的 6% 引入。

三、在上述 1 - 8 实施例中，加入改性剂 $LiF+NaF+MgF_2+CaF_2+SrF_2+BaF_2 < 10$ 重量% (玻璃配方总量的重量%)

实施例 9：改性剂的重量%为：

LiF 10.5 CaF_2 5.3

NaF 36.7 SrF_2 4.2

MgF_2 32.5 BaF_2 10.8

稳定剂按配方总量的 10% 引入。

实施例 10：改性剂的重量%为：

NaF 48.9 CaF_2 36.8 MgF_2 14.3

稳定剂按配方总量的 5% 引入。

四、在上述 1 - 10 实施例中：加入改性剂 $AlF_3+GaF_3+InF_3+ZnF_2+CdF_2+TiF_4+NbF_5+BiF_3 < 8$ 重量% (玻璃配方总量的重量%)

实施例 11：改性剂的重量%为：

AlF_3 36.5 GdF_2 9.2

GaF ₃	7.6	TiF ₄	8.3
InF ₃	3.4	NbF ₅	10.2
ZnF ₂	15.5	BiF ₃	9.3

改性剂按配方总量的8%引入。

实施例 1 2 : 改性剂的重量%为:

AlF ₃	29.8	NbF ₅	37.7
ZnF ₂	14.6	BiF ₃	17.9

改性剂按配方总量的6%引入。

五、在上述 1 - 1 2 实施例中，外加有机染料的浓度为 1×10^{-8} - 10^{-4} 克分子/厘米³。

实施例 1 3 : 其中有机染料添加剂浓度配方为:

罗丹明6G	4.4×10^{-4}	吖啶黄	3.6×10^{-4}
-------	----------------------	-----	----------------------

实施例 1 4 : 有机染料添加剂浓度配方为:

罗丹明B	5.6×10^{-4}	荧光素	2.8×10^{-4}
------	----------------------	-----	----------------------

实施例 1 5 : 有机染料添加剂浓度配方为:

曙红	6.2×10^{-4}	香豆素	3.8×10^{-4}
----	----------------------	-----	----------------------

说明书附图

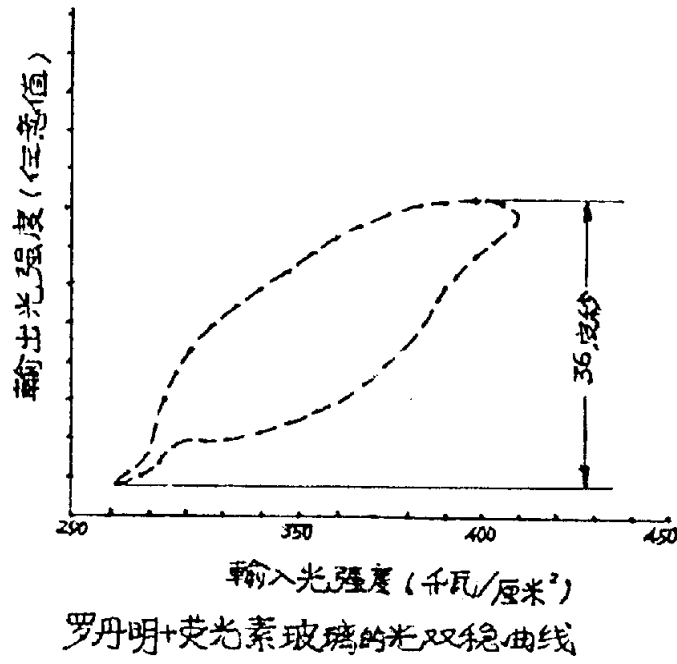


图 1