

一种亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料及其制备方法

申请号：[201210536284.7](#)

申请日：2012-12-12

申请(专利权)人 [中国科学院长春光学精密机械与物理研究所](#)

地址 [130033 吉林省长春市东南湖大路3888号](#)

发明(设计)人 [张家骅](#) [李静](#) [张霞](#) [郝振东](#)

主分类号 [C09K11/78\(2006.01\)I](#)

分类号 [C09K11/78\(2006.01\)I](#)

公开(公告)号 [102994084A](#)

公开(公告)日 [2013-03-27](#)

专利代理机构 [长春菁华专利商标代理事务所 22210](#)

代理人 [张伟](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102994084 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201210536284. 7

(22) 申请日 2012. 12. 12

(73) 专利权人 中国科学院长春光学精密机械与
物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路
3888 号

(72) 发明人 张家骅 李静 张霞 郝振东

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 张伟

(51) Int. Cl.

C09K 11/78 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1785464 A1, 2007. 05. 16,

CN 102108297 A, 2011. 06. 29,

曹健. 稀土激活的 NaGdF₄, GdF₃ 及 CaSc₂O₄
上转换材料的合成及发光特性. 《中国优秀硕士
论文全文数据库(工程科技 I 辑)》. 2012,

审查员 胡晓珊

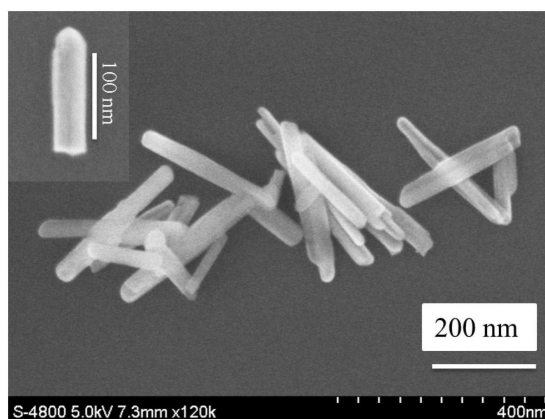
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料
及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料及其制备方法。解决现有技术中钪酸钙基稀土上转换发光材料尺寸大及分散性差的技术问题。一种亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料,是具有以下化学式的化合物: $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$, 其中 M 为稀土元素 Ho、Er、Tm 中的一种或几种, x, y 为元素摩尔分数, 其取值范围: $0.0001 \leq x \leq 0.10, 0.0001 \leq y \leq 0.20$ 。本发明还提供了该发光材料的制备方法, 该方法采用水热和退火相结合, 具有反应温度低, 操作易于控制, 对环境无污染等优点。制备的材料形貌规则, 尺寸较小, 分散性好, 发光性能良好。



1. 一种亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料,其特征在于,该上转换发光材料是具有以下化学式的化合物: $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$;

其中, M 为稀土元素 Ho、Er、Tm 中的一种或几种; x, y 为元素摩尔分数,其取值范围为: $0.0001 \leq x \leq 0.10, 0.0001 \leq y \leq 0.20$; 该上转换发光材料是由下述方法制备得到:

(1) 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$, x, y 为元素摩尔分数,其取值范围为: $0.0001 \leq x \leq 0.10, 0.0001 \leq y \leq 0.20$, 中各物质的化学计量比分别量取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 以及量取 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或者多种, 配制得到混合溶液;

(2) 用碱性醇溶液调节步骤(1)配制的混合溶液的 pH 为 10 ~ 13.5, 搅拌, 得到悬浊液;

(3) 将步骤(2)中的悬浊液放入反应釜中, 于 160 ~ 190℃ 下, 反应 5 ~ 15 小时, 得到反应物前驱体;

(4) 退火处理反应物前驱体, 以热进热出的方式进行焙烧, 焙烧温度为 600 ~ 1200℃, 焙烧时间为 1 ~ 3 小时, 得到最终产物钪酸钙基上转换发光材料。

2. 如权利要求 1 所述的亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料, 其特征在于, 所述的上转换发光材料为正交晶系, 具有 CaFe_2O_4 结构。

3. 如权利要求 1 所述的亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料, 其特征在于, 所述的上转换发光材料的直径为 30 ~ 200nm, 长度为 100 ~ 700nm。

4. 如权利要求 1 所述的亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 该制备方法包括以下步骤:

(1) 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$, x, y 为元素摩尔分数, 其取值范围为: $0.0001 \leq x \leq 0.10, 0.0001 \leq y \leq 0.20$, 中各物质的化学计量比分别量取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 以及量取 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或者多种, 配制得到混合溶液;

(2) 用碱性醇溶液调节步骤(1)配制的混合溶液的 pH 为 10 ~ 13.5, 搅拌, 得到悬浊液;

(3) 将步骤(2)中的悬浊液放入反应釜中, 于 160 ~ 190℃ 下, 反应 5 ~ 15 小时, 得到反应物前驱体;

(4) 退火处理反应物前驱体, 以热进热出的方式进行焙烧, 焙烧温度为 600 ~ 1200℃, 焙烧时间为 1 ~ 3 小时, 得到最终产物钪酸钙基上转换发光材料。

5. 如权利要求 4 所述的亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述的碱性醇溶液为氢氧化钠或氢氧化钾的乙醇溶液。

6. 如权利要求 4 所述的亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料的制备方法, 其特征在于, 步骤(4)中的焙烧温度为 600 ~ 900℃。

一种亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,具体涉及一类红外光激发的亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 稀土上转换发光材料是指材料吸收能量较低的光子却能够发出较高能量的光子的材料,或者也可以说是受到某种光激发时,材料可以发射比激发光波长短的荧光材料。该类荧光材料由于具有较高的光转换效率,而在很多方面都有很好的应用前景,特别是在数据存储传输、光显示、红外探测、荧光防伪、荧光探针、生物传感器、生物成像和太阳能电池等领域。

[0003] 稀土上转换发光材料根据基质组分的不同,可分为氟化物、卤氧化物、硫化物和氧化物、钪酸钙等。这些基质材料中,氟化物是目前公认的转换效率最高的基质材料。它具有较低的声子能量,减小了由于多光子弛豫造成的无辐射跃迁损失,从而导致较高的上转换发光效率。但是它的化学稳定性差,制作条件苛刻,不易控制,难以集成等缺点也非常突出,从而在一定程度上限制了它的应用。而氧化物虽然比氟化物声子能量高,但它的制备工艺简单,环境条件要求较低,稀土离子的溶解度高,机械强度和化学稳定性好。因此,氧化物是应用的最广泛的基质材料。但是,以氧化物为基质材料的上转换发光材料的上转换效率略低。

[0004] 近几年来,钪酸钙基稀土上转换发光材料由于具有较高的光转换效率而在发光材料领域备受关注。已报道的有 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, 蓝光激发可以产生强的黄绿光、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, 可以获得红光发射、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$, 在 254 nm 激发下可以获得蓝光和绿光。上述钪酸钙基稀土上转换发光材料的光转换效率高。但是,它们主要是利用高温固相反应制得的,温度需要达到 1500°C , 才能够形成纯相 CaSc_2O_4 。因为温度 $\leq 1000^\circ\text{C}$ 不会形成 CaSc_2O_4 相,而在温度达到 1200°C 时,能够形成 CaSc_2O_4 与 Sc_2O_3 杂相,只有在温度达到 1500°C 时,才能形成纯相 CaSc_2O_4 。而当温度达到 1500°C 时,会由于温度过高导致制得的上转换发光材料是大量球状体粘连在一起的块状体,尺寸大,分散性很差。同时,由于激活剂浓度分布不均匀,还会影响其发光效率。

发明内容

[0005] 本发明为解决现有技术中钪酸钙基稀土上转换发光材料尺寸大及分散性差的技术问题,而提供一种形貌规则,分散性好,尺寸较小,发光性能良好的亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料及其制备方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0007] 本发明提供的一种亚微米级棒状钪酸钙基上转换发光材料,该上转换发光材料是具有以下化学式的化合物: $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$;

[0008] 其中, M 为稀土元素 Ho、Er、Tm 中的一种或几种; x, y 为元素摩尔分数,其取值范围

为： $0.0001 \leq x \leq 0.10, 0.0001 \leq y \leq 0.20$ 。

[0009] 上述技术方案中，所述的上转换发光材料为正交晶系，具有 CaFe_2O_4 结构。

[0010] 上述技术方案中，所述的上转换发光材料的直径为 30 ~ 200nm，长度为 100 ~ 700nm。

[0011] 本发明提供一种亚微米级棒状铈酸钙基上转换发光材料的制备方法，该制备方法包括以下步骤：

[0012] (1) 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4 : \text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$ ， x, y 为元素摩尔分数，其取值范围为： $0.0001 \leq x \leq 0.10, 0.0001 \leq y \leq 0.20$ ，中各物质的化学计量比分别量取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ ，以及量取 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或者多种，配制得到混合溶液；

[0013] (2) 用碱性醇溶液调节步骤(1)配制的混合溶液的 pH 为 10 ~ 13.5，搅拌，得到悬浊液；

[0014] (3) 将步骤(2)中的悬浊液放入反应釜中，于 160~190℃ 下，反应 5~15 小时，得到反应物前驱体；

[0015] (4) 退火处理反应物前驱体，以热进热出的方式进行焙烧，焙烧温度为 600~1200℃，焙烧时间为 1~3 小时，得到最终产物铈酸钙基上转换发光材料。

[0016] 在上述技术方案中，所述的碱性醇溶液为氢氧化钠或氢氧化钾的乙醇溶液。

[0017] 在上述技术方案中，步骤(4)中的焙烧温度为 600~900℃。

[0018] 本发明的技术效果在于：

[0019] 本发明提供的亚微米级棒状铈酸钙基上转换发光材料为红外光激发的亚微米级棒状的发光材料，与传统方法制备的铈酸钙基上转换发光材料相比，颗粒小，形貌规则，分散性好。如实施例 1, 2, 3 制备的样品的扫描电镜照片可知，样品为微纳米棒状，其直径为 30~200nm，长度为 100 ~ 700nm，分散性较好。

[0020] 本发明制备的上转换发光材料，在 980nm 的波长的红外光激发下可观察到明亮的 400~850nm 的可见光。与传统方法制备的铈酸钙基上转换发光材料相比，发光亮度进一步提高了 1.5 ~ 2 倍。并且，该材料的物化性能稳定，远优于氟化物基质材料；发光效率也高于常用氧化物基质材料。

[0021] 本发明提供的亚微米级棒状铈酸钙基上转换发光材料的制备方法，是采用水热和退火相结合，具有可控性好，反应温度低，对设备要求低，无污染等优点。

[0022] 在制备过程中，需要用碱的醇溶液调节反应物的 pH 值，这样反应物才能够成相；退火处理时，是以热进热出的方式进行焙烧，焙烧只需达到 600~1200℃，就能够制备得到粉末分散性好，不会发生团聚，颗粒尺寸较小的状铈酸钙基上转换发光材料。特别是当焙烧温度为 600~900℃ 时，制备得到的上转换发光材料的分散性更好，颗粒尺寸更小。如扫描电镜照片见图 1，合成的微纳米棒直径为 30~40 nm，长度为 100 ~ 200 nm，分散性较好。

附图说明

[0023] 图 1 为实施例 1 : $\text{CaSc}_{1.898}\text{O}_4 : \text{Tm}^{3+}_{0.002}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 的扫描电镜照片。

[0024] 图 2 为实施例 1 : $\text{CaSc}_{1.898}\text{O}_4 : \text{Tm}^{3+}_{0.002}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 的 XRD 衍射图谱。

[0025] 图 3 为实施例 1 : $\text{CaSc}_{1.898}\text{O}_4 : \text{Tm}^{3+}_{0.002}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 在 980 nm 激发下的上转换发射谱。

- [0026] 图 4 为实施例 2 : $\text{CaSc}_{1.88}\text{O}_4$: $\text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 的扫描电镜照片。
- [0027] 图 5 为实施例 2 : $\text{CaSc}_{1.88}\text{O}_4$: $\text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 在 980 nm 激发下的上转换发射光谱。
- [0028] 图 6 为实施例 3 : $\text{CaSc}_{1.88}\text{O}_4$: $\text{Ho}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 的扫描电镜照片。
- [0029] 图 7 为实施例 3 : $\text{CaSc}_{1.88}\text{O}_4$: $\text{Ho}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 在 980 nm 激发下的上转换发射光谱。
- [0030] 图 8 为实施例 4 : $\text{CaSc}_{1.894}\text{O}_4$: $\text{Tm}^{3+}_{0.004}, \text{Er}^{3+}_{0.002}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 在 980 nm 激发下的上转换发射光谱。

具体实施方式

[0031] 本发明具体实施方式：

[0032] (1) 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4 : \text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$, ($0.0001 \leq x \leq 0.10$; $0.0001 \leq y \leq 0.20$) 中各物质的化学计量比分别量取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ ，以及量取 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或者多种于烧杯中，加入无水乙醇，无水乙醇体积为反应釜溶剂的 70%，利用磁力搅拌器充分搅拌，得到均匀的混合溶液；

[0033] 其中 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液的配制：

[0034] 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为原料，配制成浓度为 0.5 mol/L 的标准溶液；

[0035] 其中， $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 及 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 标准溶液的配制：

[0036] 分别准确称取 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 ，放入干净的烧杯中，加入少许去离子水，边搅拌边滴加稀硝酸，在 60~80℃ 加热条件下搅拌溶解为透明溶液，置容量瓶中，分别配成 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 0.5 mol/L， $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 0.1 mol/L， $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 1 mmol/L， $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 0.01 mol/L， $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 0.01 mol/L 的硝酸盐标准水溶液；

[0037] (2) 向步骤(1)配制的混合溶液中边搅拌边滴加碱性醇溶液，调节至 pH 在 10~13.5 之间，再充分搅拌 1~2 小时，获得均匀稳定的悬浊液；

[0038] 其中，所述的碱性醇溶液为氢氧化钠或氢氧化钾的乙醇溶液，浓度为 0.5 mol/L；

[0039] (3) 将步骤(2)得到的悬浊液置于水热反应釜中，在 160~190℃ 烘箱中恒温反应 5~15 小时；将反应釜中的沉淀物离心取出，先用去离子水离心清洗 3~5 次，再用乙醇离心清洗 3~5 次；再放入烘箱中，于 60~70℃ 恒温干燥 8~15 小时，得到反应物前驱体；

[0040] (4) 将步骤(3)中得到反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖，置于高温炉中，以热进热出的方式进行焙烧，焙烧温度为 600~1200℃，焙烧时间为 1~3 小时，取出研碎得到最终产物钽酸钙基上转换发光材料。

[0041] 其中所述的热进热出方式是指当高温炉的温度升至焙烧温度时，再将反应物的前驱体放入高温炉中，在该温度下反应所需时间后，再取出最终产物。

[0042] 实施例 1

[0043] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4 : \text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ，1.9 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ，0.5 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ ，1 mL $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ ，再加入约 35 mL 无水乙醇，放入搅拌子搅拌 1 h；然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值，待 pH 值为 10 时，继续搅拌 1 小时，将所得悬浊液放入水热反应釜中 190℃ 反应 5 小时，自然冷却，将沉淀物离心取出，先用去离子水，再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱，60℃ 干燥 15 小时，得到反应物前驱体；将前驱体放入刚玉坩埚中加盖，置于高温炉中，以热进热出的方式进行焙烧，焙烧温度为 600℃，焙烧时间为 3 小时，取出研碎即得到

红外光激发的棒状、亚微米级铈酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.898}\text{O}_4:\text{Tm}^{3+}_{0.002},\text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 。

[0044] 该实施例样品的形貌、XRD 扫描及上转换光谱为：

[0045] 扫描电镜照片见图 1,合成的微纳米棒直径为 30~40 nm,长度为 100~200 nm,分散性较好；

[0046] XRD 衍射图谱见图 2,于 CaSc_2O_4 标准衍射谱(JCPDS card 20-0234)一致,且衍射峰半峰宽较大,说明粒子尺寸较小；

[0047] 980 nm 激发下的上转换发射谱见图 3,在激发功率密度为 7 mW/mm² 的 980 nm 激发下,肉眼即可观察到清晰的蓝色上转换发光。

[0048] 实施例 2

[0049] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x},\text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,1.88 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$,0.5 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$,1 mL $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$,再加入约 35 mL 无水乙醇,放入搅拌子搅拌 1 h;然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钾乙醇溶液调节溶液 pH 值,待 pH 值为 12 时,继续搅拌 1 小时,将所得悬浊液放入水热反应釜中 180 °C 反应 10 小时,自然冷却,将沉淀物离心取出,先用去离子水,再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱,70 °C 干燥 8 小时,得到反应物前驱体;将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉中,以热进热出的方式进行焙烧,焙烧温度为 900 °C,焙烧时间为 2 小时,取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铈酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.88}\text{O}_4:\text{Er}^{3+}_{0.02},\text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 。

[0050] 该实施例样品的形貌、上转换光谱为：

[0051] 扫描电镜照片见图 4,合成的微纳米棒直径为 80~100 nm,长度为 300~400 nm,分散性较好；

[0052] 980 nm 激发下的上转换发射谱见图 5,在激发功率密度为 7 mW/mm² 的 980 nm 激发下,肉眼即可观察到清晰的橙红色上转换发光。

[0053] 实施例 3

[0054] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x},\text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,1.88 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$,0.5 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$,1 mL $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$,再加入约 35 mL 无水乙醇,放入搅拌子搅拌 1 h;然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值,待 pH 值为 13.5 时,继续搅拌 2 小时,将所得悬浊液放入水热反应釜中 160 °C 反应 15 小时,自然冷却,将沉淀物离心取出,先用去离子水,再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱,70 °C 干燥 8 小时,得到反应物前驱体;将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉中,以热进热出的方式进行焙烧,焙烧温度为 1200 °C,焙烧时间为 2 小时,取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铈酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.88}\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}_{0.02},\text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 。

[0055] 该实施例样品的形貌、上转换光谱为：

[0056] 扫描电镜照片见图 6,合成的微纳米棒直径为 200 nm,长度为 700 nm,整体分散性较好。但是 1200 °C 时,棒状颗粒尺寸增大,且形貌有变为球状颗粒的趋势。

[0057] 980 nm 激发下的上转换发射谱见图 7,在激发功率密度为 7 mW/mm² 的 980 nm 激发下,肉眼即可观察到清晰的绿色上转换发光。

[0058] 实施例 4

[0059] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1.9 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 0.5 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 2 mL $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, 0.1 mL $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 再加入约 35 mL 无水乙醇, 放入搅拌子搅拌 1 h; 然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值, 待 pH 值为 10 时, 继续搅拌 2 小时, 将所得悬浊液放入水热反应釜中 160 °C 反应 5 小时, 自然冷却, 将沉淀物离心取出, 先用去离子水, 再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱, 65 °C 干燥 15 小时, 得到反应物前驱体; 将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉中, 以热进热出的方式进行焙烧, 焙烧温度为 1200 °C, 焙烧时间为 1 小时, 取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铈酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.894}\text{O}_4:\text{Tm}^{3+}_{0.004}, \text{Er}^{3+}_{0.002}, \text{Yb}^{3+}_{0.1}$ 。该实施例样品在 980 nm 激发下的上转换发射谱见图 8, 在激发功率密度为 7 mW/mm² 的 980 nm 激发下, 肉眼即可观察到近似白光上转换发光。

[0060] 实施例 5

[0061] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 1 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ (此时选用稀释的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 浓度为 0.1×10^{-3} mol/L), 0.1 mL $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, 再加入约 35 mL 无水乙醇, 放入搅拌子搅拌 1 h; 然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值, 待 pH 值为 12 时, 继续搅拌 2 小时, 将所得悬浊液放入水热反应釜中 180 °C 反应 10 小时, 自然冷却, 将沉淀物离心取出, 先用去离子水, 再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱, 70 °C 干燥 8 小时, 得到反应物前驱体; 将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉中, 以热进热出的方式进行焙烧, 焙烧温度为 900 °C, 焙烧时间为 3 小时, 取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铈酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.9996}\text{O}_4:\text{Tm}^{3+}_{0.0002}, \text{Yb}^{3+}_{0.0002}$ 。该实施例样品在 980 nm 激发下的上转换发射谱, 为 Tm 的特征发射。可观察到清晰的蓝色上转换发光。

[0062] 实施例 6

[0063] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1.5 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 2 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0.5 mL $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ (此时选用 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的浓度增大为 0.1 mol/L), 再加入约 35 mL 无水乙醇, 放入搅拌子搅拌 1 h; 然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值, 待 pH 值为 13.5 时, 继续搅拌 1 小时, 将所得悬浊液放入水热反应釜中 160 °C 反应 15 小时, 自然冷却, 将沉淀物离心取出, 先用去离子水, 再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱, 70 °C 干燥 10 小时, 得到反应物前驱体; 将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖, 置于高温炉中, 以热进热出的方式进行焙烧, 焙烧温度为 600 °C, 焙烧时间为 2 小时, 取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铈酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.5}\text{O}_4:\text{Ho}^{3+}_{0.1}, \text{Yb}^{3+}_{0.4}$ 。该实施例样品在 980 nm 激发下的上转换发射谱, 为 Ho 的特征发射。可观察到清晰的绿色上转换发光。

[0064] 实施例 7

[0065] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x}, \text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1.9 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 2 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 1 mL $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (此时选用 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 浓度为 0.1 mol/L), 再加入约 35 mL 无水乙醇, 放入搅拌子搅拌 1 h; 然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值, 待 pH 值为 10 时, 继续搅拌 2 小时, 将所得悬浊液放入水热反应釜中 160 °C 反应 10 小时, 自然冷却, 将沉淀物离心取出, 先用去离子水, 再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱, 60 °C 干燥 15 小时, 得到反应物前驱体;

将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉中,以热进热出的方式进行焙烧,焙烧温度为 900 °C,焙烧时间为 1 小时,取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铕酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.4}\text{O}_4:\text{Er}^{3+}_{0.2},\text{Yb}^{3+}_{0.4}$ 。该实施例样品在 980 nm 激发下的上转换发射谱,为 Er 的特征发射。可观察到清晰的橙红色上转换发光。

[0066] 实施例 8

[0067] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x},\text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1.8 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 1 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 5 mL $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, 0.5 mL $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, 再加入约 35 mL 无水乙醇,放入搅拌子搅拌 1 h;然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值,待 pH 值为 12 时,继续搅拌 2 小时,将所得悬浊液放入水热反应釜中 180 °C 反应 10 小时,自然冷却,将沉淀物离心取出,先用去离子水,再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱,60 °C 干燥 15 小时,得到反应物前驱体;将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉中,以热进热出的方式进行焙烧,焙烧温度为 1200 °C,焙烧时间为 1 小时,取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铕酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.78}\text{O}_4:\text{Tm}^{3+}_{0.01},\text{Ho}^{3+}_{0.01},\text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 。该实施例样品在 980 nm 激发下的上转换发射谱包含 Tm 和 Ho 的全部特征发射峰。可观察到清晰的蓝绿色上转换发光。

[0068] 实施例 9

[0069] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x},\text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 0.05 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0.01 mL $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 0.01 mL $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, 再加入约 35 mL 无水乙醇,放入搅拌子搅拌 1 h;然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值,待 pH 值为 13.5 时,继续搅拌 1 小时,将所得悬浊液放入水热反应釜中 190 °C 反应 15 小时,自然冷却,将沉淀物离心取出,先用去离子水,再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱,65 °C 干燥 10 小时,得到反应物前驱体;将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉中,以热进热出的方式进行焙烧,焙烧温度为 600 °C,焙烧时间为 2 小时,取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铕酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.9896}\text{O}_4:\text{Er}^{3+}_{0.0002},\text{Ho}^{3+}_{0.0002},\text{Yb}^{3+}_{0.01}$ 。该实施例样品在 980 nm 激发下的上转换发射谱,包含 Er 和 Ho 的全部特征发射峰。可观察到清晰地橙红色上转换发光。

[0070] 实施例 10

[0071] 按表达式 $\text{CaSc}_{2(1-x-y)}\text{O}_4:\text{M}^{3+}_{2x},\text{Yb}^{3+}_{2y}$ 中各物质的化学计量比向 50 mL 小烧杯中分别量取 1 mL $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2 mL $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 0.05 mL $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, 0.1 mL $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, 0.01 mL $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 0.01 mL $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, 再加入约 35 mL 无水乙醇,放入搅拌子搅拌 1 h;然后边搅拌边向上述混合液逐滴加入氢氧化钠乙醇溶液调节溶液 pH 值,待 pH 值为 13.5 时,继续搅拌 1 小时,将所得悬浊液放入水热反应釜中 190 °C 反应 15 小时,自然冷却,将沉淀物离心取出,先用去离子水,再用无水乙醇分别离心洗涤 3 次。放入烘箱,65 °C 干燥 10 小时,得到反应物前驱体;将反应物前驱体放入刚玉坩埚中加盖,置于高温炉中,以热进热出的方式进行焙烧,焙烧温度为 1200 °C,焙烧时间为 3 小时,取出研碎即得到红外光激发的棒状、亚微米级铕酸钙基上转换发光材料 $\text{CaSc}_{1.9894}\text{O}_4:\text{Tm}^{3+}_{0.0002},\text{Er}^{3+}_{0.0002},\text{Ho}^{3+}_{0.0002},\text{Yb}^{3+}_{0.01}$ 。该样品在 980 nm 激发下的上转换发射谱,包含 Tm, Er, Ho 的全部特征发射峰。

[0072] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或

变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

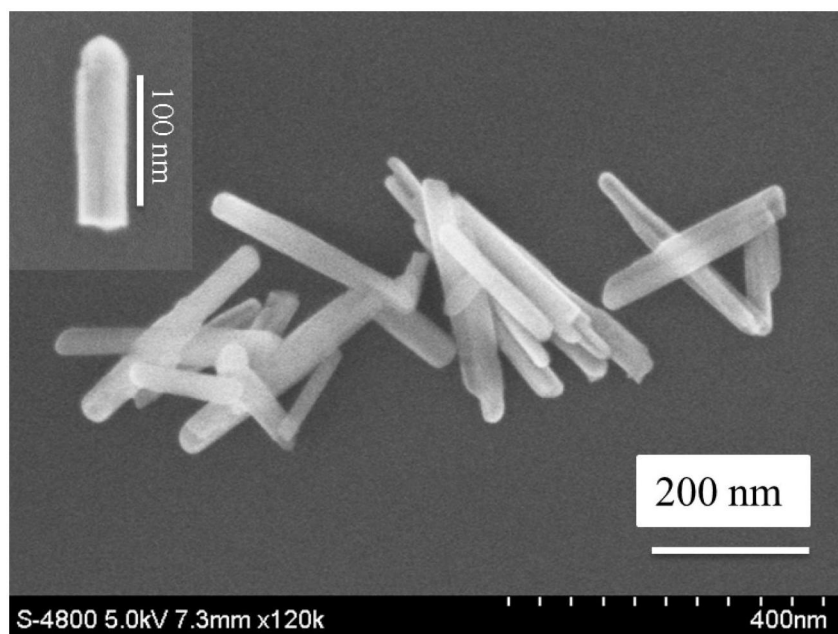


图 1

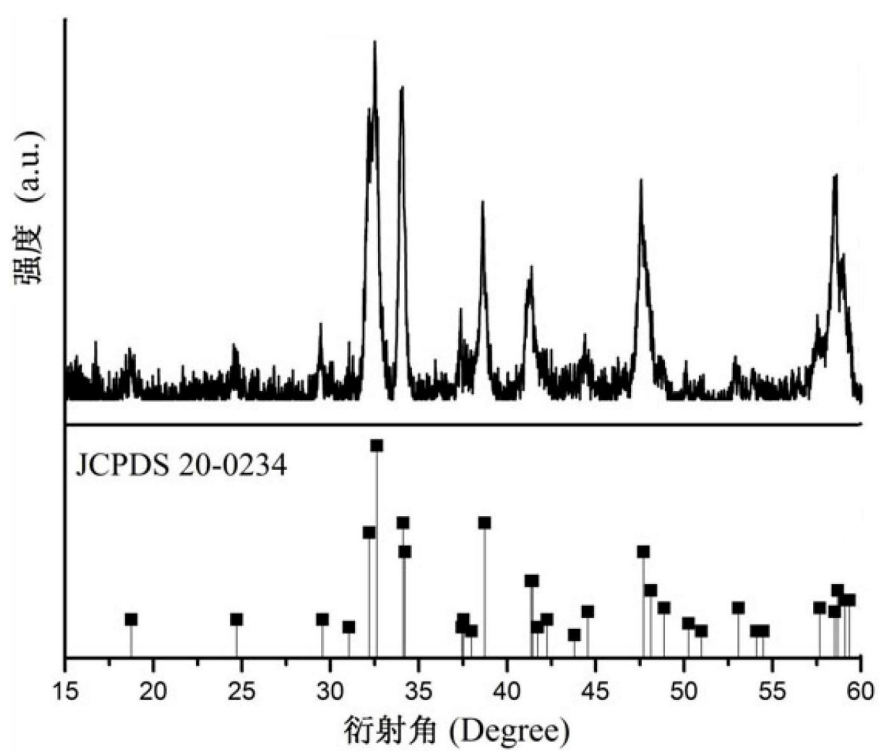


图 2

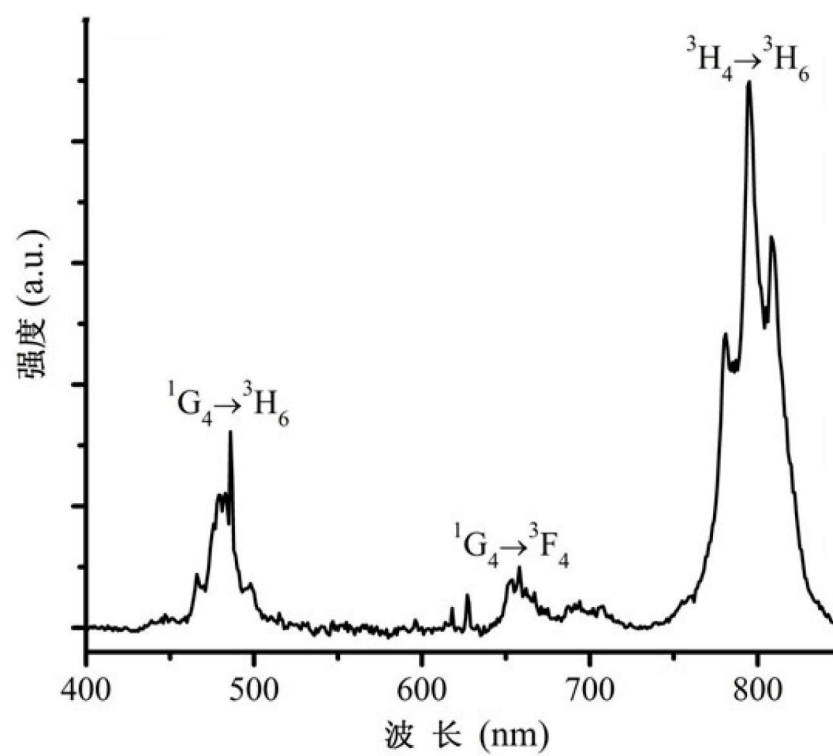


图 3

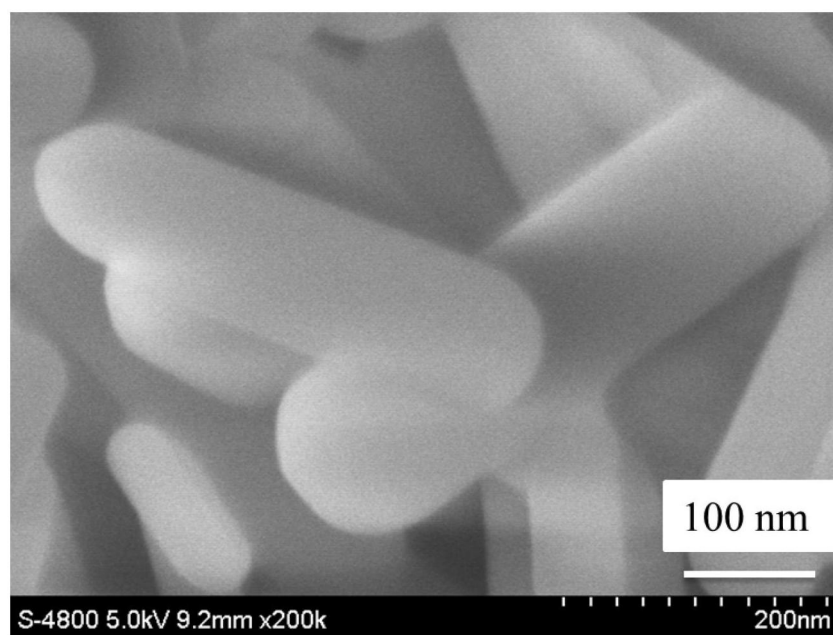


图 4

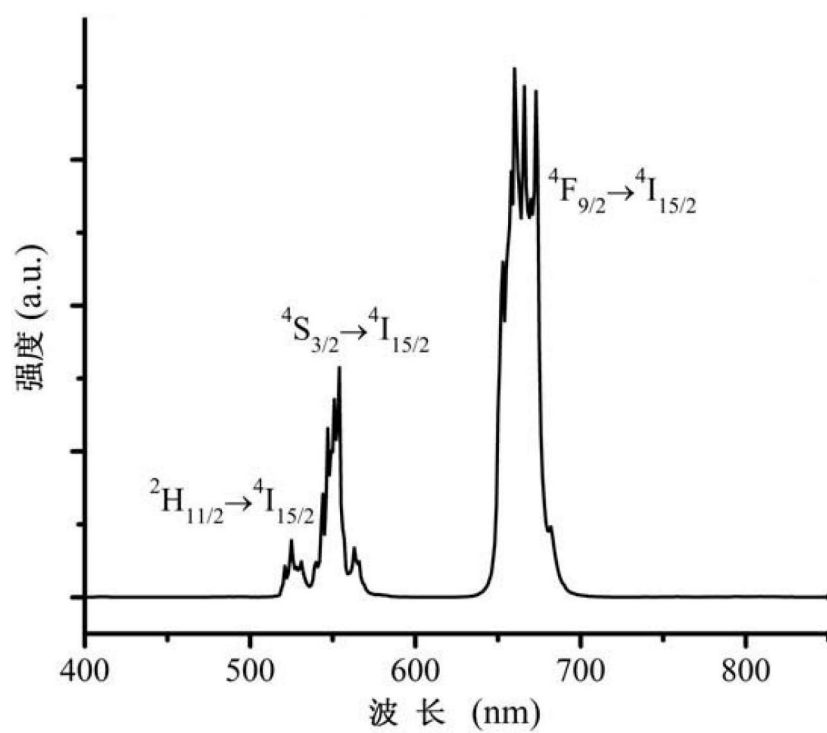


图 5

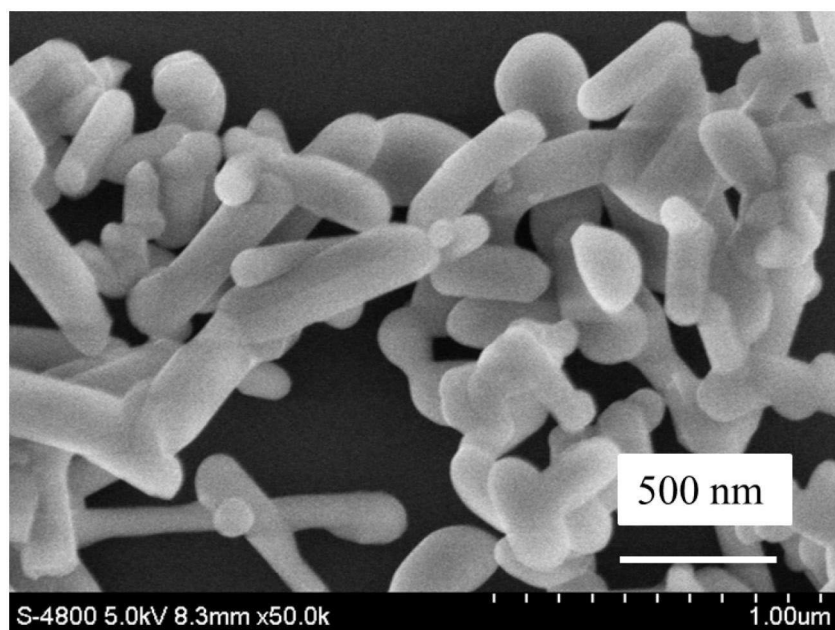


图 6

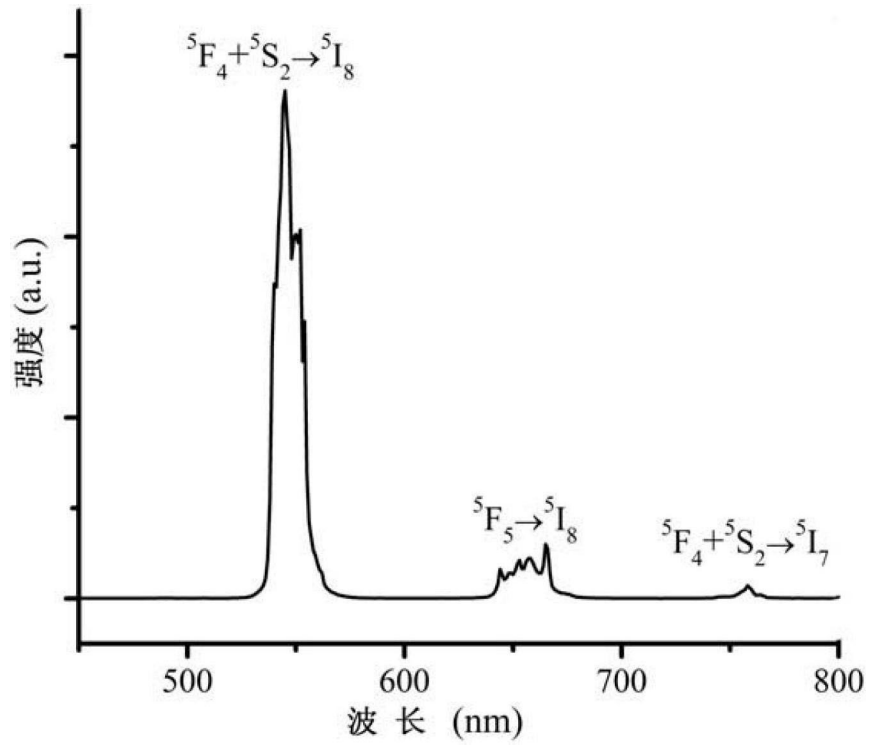


图 7

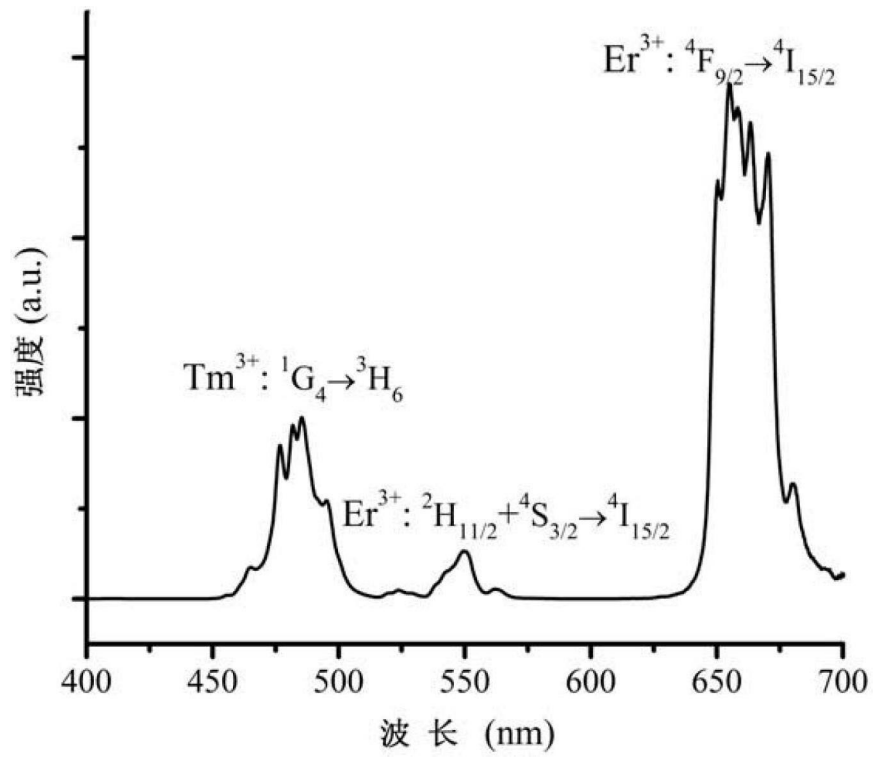


图 8