



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666475 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310668682. 9

(22) 申请日 2013. 12. 11

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 胡曰博 邱建备

(51) Int. Cl.

C09K 11/86 (2006. 01)

C09K 11/88 (2006. 01)

C09K 11/72 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种稀土掺杂玻璃频率转换发光材料及制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种稀土掺杂玻璃频率转换发光材料及其制备方法,由包含稀土离子和银纳米颗粒的氟化物微晶玻璃构成,先制备含稀土离子的玻璃,然后通过热处理技术将玻璃制成含氟化物晶体的微晶玻璃,再将微晶玻璃浸泡在含硝酸银的混合盐溶液中进行离子交换,得到银纳米颗粒和氟化物微晶共同增强的稀土掺杂频率转换发光材料,所得发光材料具有良好的光学性能和热稳定性能,通过激发光照射,利用银纳米颗粒的局部场增强效应,使处于氟化物微晶营造的低声子能量环境中的稀土离子实现了高的频率转换发光效率,其发光效率的增强最高可达 30 倍,有效弥补了稀土离子掺杂玻璃频率转换发光效率低的问题。

1. 一种稀土掺杂玻璃频率转换发光材料,其特征在于该稀土掺杂玻璃频率转换发光材料由以下原料制得,各原料及摩尔百分比为: A_yO_x 30 ~ 65 mol%, ZF_x 10 ~ 45 mol%, R_yO_x 0 ~ 40 mol%, Ln_yD_x 0.01 ~ 10 mol%;

其中, x 取值为 1、2、3 或 5, y 取值为 1 或 2, A 代表 Ge、Te、Si、P 元素中的一种, A_yO_x 为 Ge、Te、Si、P 元素的氧化中的一种或多种; Z 代表 Pb、Y、La、Ca、Sr、Ba、Gd、Al、Zn、Cd、K、Na 元素中的一种, ZF_x 为 Pb、Y、La、Ca、Sr、Ba、Gd、Al、Zn、Cd、K、Na 元素的氟化物中的一种或多种; R 代表 Pb、Y、La、Ca、Sr、Ba、Nb、Ga、Al、Gd、Zn、Ti、Sb、K、Na 元素中的一种, R_yO_x 为 Pb、Y、La、Ca、Sr、Ba、Nb、Ga、Al、Gd、Zn、Ti、Sb、K、Na 元素的氧化物中的一种或多种; Ln 代表 Yb、Er、Tm、Ho、Tb、Nd、Pr、Dy、Eu、Ce 稀土元素中的一种; D 代表 O、F 元素中的一种, Ln_yD_x 为 Yb、Er、Tm、Ho、Tb、Nd、Pr、Dy、Eu、Ce 元素的氧化物或者氟化物中的一种或多种。

2. 权利要求 1 所述的稀土掺杂玻璃频率转换发光材料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将原料充分混合,然后在 900 ~ 1400 °C 下熔制 20 ~ 60 min 得到玻璃熔液,然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 200 ~ 350 °C 的不锈钢模板上,成型后在低于玻璃熔液的玻璃转变温度 20 ~ 50 °C 下保温 0.5 ~ 5 h,然后以 5 ~ 10 °C /min 的速度将温度冷却至室温,得到含稀土离子玻璃,并将所制得的玻璃进行切、磨和抛光处理;

(2) 将步骤(1)所制得的含稀土离子玻璃在析晶温度以下 50°C 至析晶温度以上 20°C 的条件下热处理 1 ~ 36 h,自然冷却至室温,即得到透明微晶玻璃;

(3) 将 $AgNO_3$ 和 $NaNO_3$ 混合均匀,或者 $AgNO_3$ 和 KNO_3 混合均匀后得到混合盐,然后将步骤(2)得到的透明微晶玻璃埋入混合盐中,然后在 250 ~ 450 °C 下进行离子交换 10 min ~ 72 h 得到离子交换后的微晶玻璃,在混合盐中 $AgNO_3$ 的摩尔百分比为 0.5 ~ 30%, $NaNO_3$ 或 KNO_3 的摩尔百分比为 70 ~ 99.5%;

(4) 将离子交换后的微晶玻璃在步骤(1)所制得的含稀土离子玻璃的玻璃转变温度以下 30°C ~ 150°C 的条件下进行热处理 0.5 h ~ 72 h,得到稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

一种稀土掺杂玻璃频率转换发光材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明提供一种稀土掺杂玻璃频率转换发光材料及制备方法,属于频率转换发光材料技术领域。

背景技术

[0002] 稀土掺杂频率转换发光技术在固态激光、数据存储、通用照明、三维立体显示、显微成像、传感技术、太阳能电池、防伪技术和军事对抗等领域具有巨大的潜在应用价值。玻璃在作为基质材料方面具有以下优势:稀土在玻璃中的可掺入浓度较高,稀土离子的能级分裂和荧光发射存在非均匀加宽现象;基质组成调节和泵浦光源选择范围宽;制备工艺成熟,成本低等。因此,以玻璃为基质的稀土掺杂频率转换发光材料很好地满足了目前对低价格、高效率、优性能、波长位于红外-可见光范围的激光光源等应用上的需求。

[0003] 但是,以玻璃为基质的稀土掺杂频率转换发光材料在实际应用方面仍面临大量难题,如:频率转换发光效率不高——主要受基质玻璃和稀土离子自身因素(如声子能量、振子强度、折射率和吸收截面积等)造成的入射光吸收率低、多声子弛豫速率高和声子能量大等因素的影响;传统制备工艺下频率转变效率难提高——主要原因在于稀土离子能级特征、掺杂浓度和玻璃基质结构特性等因素对稀土离子能级间交叉弛豫速率有很大影响,使得发光稀土离子在传统熔融工艺制得基质玻璃中的有效掺杂浓度很难有大的提高。上述因素已经严重制约了该类频率转换材料的应用范围和前景。

[0004] 近年来,通过热处理前驱体玻璃,制备包含氟化物微晶的透明玻璃陶瓷,利用氟化物晶体所具备的低声子能量特性来提高稀土离子的发光效率,已成为一种改善稀土掺杂玻璃发光性能的有效手段。另外,由于金、银和铜等金属纳米颗粒具有独特的表面效应,目前人们已开始将此类金属纳米颗粒表面等离子共振效应和材料发光特性相结合开展研究。关于半导体发光材料与金属的结合使得发光强度提高的研究已经初显成效。因此,将银纳米颗粒与包含氟化物微晶的频率转换玻璃材料相结合,通过银纳米颗粒的局部场增强效应和氟化物微晶的低声子能量特性,可为制备高效的稀土掺杂玻璃频率转换发光材料提供新的思路和途径。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种稀土掺杂玻璃频率转换发光材料,该稀土掺杂玻璃频率转换发光材料由以下原料制得,各原料及摩尔百分比为: A_yO_x 30 ~ 65 mol%, ZF_x 10 ~ 45 mol%, R_yO_x 0 ~ 40 mol%, Ln_yD_x 0.01 ~ 10 mol%;

其中,x取值为1、2、3或5,y取值为1或2,A代表Ge、Te、Si、P元素中的一种, A_yO_x 为Ge、Te、Si、P元素的氧化中的一种或多种氧化物按任意比例混合后的混合物;Z代表Pb、Y、La、Ca、Sr、Ba、Gd、Al、Zn、Cd、K、Na元素中的一种, ZF_x 为Pb、Y、La、Ca、Sr、Ba、Gd、Al、Zn、Cd、K、Na元素的氟化物中的一种或多种氟化物按任意比例混合后的混合物;R代表Pb、Y、La、Ca、Sr、Ba、Nb、Ga、Al、Gd、Zn、Ti、Sb、K、Na元素中的一种, R_yO_x 为Pb、Y、La、Ca、Sr、Ba、

Nb、Ga、Al、Gd、Zn、Ti、Sb、K、Na 元素的氧化物中的一种或多种氧化物按任意比例混合后的混合物；Ln 代表 Yb、Er、Tm、Ho、Tb、Nd、Pr、Dy、Eu、Ce 稀土元素中的一种；D 代表 O、F 元素中的一种， Ln_yD_x 为 Yb、Er、Tm、Ho、Tb、Nd、Pr、Dy、Eu、Ce 元素的氧化物、氟化物中的一种或多种氧化物、氟化物按任意比例混合后的混合物。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将原料充分混合，然后在 900 ~ 1400 °C 下熔制 20 ~ 60 min 得到玻璃熔液，然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 200 ~ 350 °C 的不锈钢模板上，成型后在低于玻璃熔液的玻璃转变温度 20 ~ 50 °C 下保温 0.5 ~ 5 h，然后以 5 ~ 10 °C/min 的速度将温度冷却至室温，得到含稀土离子玻璃，并将所制得的玻璃进行切、磨和抛光处理；

(2) 将步骤(1)所制得的含稀土离子玻璃在析晶温度以下 50°C 至析晶温度以上 20°C 的条件下热处理 1~36 h，自然冷却至室温，即得到透明微晶玻璃；

(3) 将 $AgNO_3$ 和 $NaNO_3$ 混合均匀，或者 $AgNO_3$ 和 KNO_3 混合均匀后得到混合盐，然后将步骤(2)得到的透明微晶玻璃埋入混合盐中，然后在 250 ~ 450 °C 下进行离子交换 10 min ~ 72 h 得到离子交换后的微晶玻璃，在混合盐中 $AgNO_3$ 的摩尔百分比为 0.5~30%， $NaNO_3$ 或 KNO_3 的摩尔百分比为 70~99.5%；

(4) 将离子交换后的微晶玻璃在步骤(1)所制得的含稀土离子玻璃的玻璃转变温度以下 30°C ~ 150°C 的条件下进行热处理 0.5 h ~ 72 h，使微晶玻璃中析出银纳米颗粒，得到同时含有银纳米颗粒和氟化物微晶的稀土离子透明微晶玻璃，即稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

[0007] 本发明的有益效果为：

(1) 本发明所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料兼有氟化物晶体的低声子能量环境和氧化物玻璃的化学和机械稳定特性；

(2) 本发明所述制备方法能够有效控制金属银和氟化物微晶的颗粒尺寸，并保证银颗粒和氟化物微晶的尺寸处于纳米尺度范围，使得所制微晶玻璃保持良好的透光性；

(3) 本发明通过激发光照射，利用银纳米颗粒的局部场增强效应，使处于低声子能量环境中的稀土离子实现了高的频率转换发光效率，其发光效率的增强最高可达 30 倍，有效弥补了频率转换玻璃材料发光效率低的问题；

(4) 本发明的银纳米颗粒和氟化物微晶共同增强的稀土发光玻璃材料，可望制备出获得高效转换泵浦光能量的商用频率转换发光材料。

具体实施方式

[0008] 以下结合实施例对本发明作进一步详细说明，但本发明保护范围不限于所述内容。

[0009] 实施例 1

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料以 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 ZnF_2 、 BaO 、 BaF_2 、 YbF_3 和 ErF_3 为原料制得，具体包括如下步骤：

按组成 44.5 SiO_2 -15 Na_2O -5 ZnF_2 -10 BaO -20 BaF_2 -5 YbF_3 -0.5 ErF_3 (mol%) 称取总质量 10 克所需的 SiO_2 、 Na_2CO_3 、 ZnF_2 、 BaO 、 BaF_2 、 YbF_3 和 ErF_3 粉末原料，充分混合后装入带盖的坩埚中置

于 1400℃ 下熔制 45 min, 然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 200℃ 的不锈钢模板上, 成型后在低于玻璃转变温度 30℃ 的温度下保温 1h, 以 8℃ /min 的速度将温度冷却至室温, 得到含稀土离子的玻璃, 并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理; 将所制得的含稀土离子的玻璃在低于玻璃析晶温度 20℃ 下热处理 1 h, 自然冷却至室温, 即得到含 BaF₂ 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃; 将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO₃ 和 NaNO₃ 的混合盐中, 在混合盐中 AgNO₃ 的摩尔百分比为 0.5%, NaNO₃ 的摩尔百分比为 99.5%, 然后在 250℃ 下进行离子交换 72h, 随后对玻璃表面进行清洗, 再在低于基质玻璃转变温度 150℃ 下热处理 72 h, 得到稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

[0010] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性, 该材料中氟化钡微晶的平均粒径为 10 nm, Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 36 nm, BaF₂ 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀, Ag 纳米颗粒呈球状和棒状, 且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性, 在 BaF₂ 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒的共同作用下, 980 nm 激光泵浦时, 稀土上转换发光强度得到整体增强约 8 倍。

[0011] 实施例 2

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料以 TeO₂、GeO₂、K₂CO₃、PbO、PbF₂、CdF₂ 和 TmF₃ 为原料制得, 具体包括如下步骤:

按组成 30TeO₂-20GeO₂-15K₂O-10PbO-10PbF₂-5CdF₂-10TmF₃ (mol%) 称取总质量 30 克所需的 TeO₂、GeO₂、K₂CO₃、PbO、PbF₂、CdF₂ 和 TmF₃ 粉末原料, 充分混合后装入带盖的坩埚中置于 950℃ 下熔制 10 min, 然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 200℃ 的不锈钢模板上, 成型后在低于玻璃转变温度 20℃ 的温度下保温 0.5 h, 以 5℃ /min 的速度将温度冷却至室温, 得到含稀土离子的玻璃, 并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理; 将所制得的含稀土离子的玻璃在低于玻璃析晶温度 40℃ 下热处理 20 h, 自然冷却至室温, 即得到含 PbF₂ 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃; 将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO₃ 和 KNO₃ 的混合盐中, 在混合盐中 AgNO₃ 的摩尔百分比为 1%, KNO₃ 的摩尔百分比为 99%, 然后在 300℃ 下进行离子交换 48 h, 随后对玻璃表面进行清洗, 再在低于基质玻璃转变温度 50℃ 下热处理 48 h, 得到稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

[0012] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性, 材料中 PbF₂ 微晶的平均粒径约为 18 nm, Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 22 nm, PbF₂ 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀, Ag 纳米颗粒呈球状和棒状, 且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性, 800 nm 激光泵浦下, 整体上转换发光强度整体提高 15 倍。

[0013] 实施例 3

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料以 SiO₂、Al₂O₃、NaF、Gd₂O₃、GdF₃、TbF₃ 和 Tb₂O₃ 为原料制得, 具体包括如下步骤:

按组成 44SiO₂-17Al₂O₃-17NaF-10Gd₂O₃-10.5GdF₃-1TbF₃-0.5Tb₂O₃ (mol%) 称取总质量 10 克所需的 SiO₂、Al₂O₃、NaF、Gd₂O₃、GdF₃、TbF₃ 和 Tb₂O₃ 粉末原料, 充分混合后装入带盖的坩埚中置于 1350℃ 下熔制 50 min, 然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 280℃ 的不锈钢模板上, 成型后在低于玻璃转变温度 35℃ 的温度下保温 5 h, 以 10℃ /min 的速度将温度冷却至室温, 得到含稀土离子的玻璃, 并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理; 将所制得的含稀土离子的玻璃在低于玻璃析晶温度 25℃ 下热处理 2h, 自然冷却至室温, 即得

到含 GdF_3 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃,将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO_3 和 NaNO_3 的混合盐中,在混合盐中 AgNO_3 的摩尔百分比为 10%, NaNO_3 的摩尔百分比为 90%,然后在 350°C 下进行离子交换 0.5h,随后对玻璃表面进行清洗,再在低于基质玻璃转变温度 50°C 下热处理 12h,得到稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

[0014] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性,该材料中 GdF_3 微晶的平均粒径约为 20 nm, Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 16 nm, GdF_3 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀, Ag 纳米颗粒呈球状,且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性,275 nm 激光泵浦下,整体下转换发光强度整体提高 14 倍。

[0015] 实施例 4

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 KF 、 CaCO_3 、 CaF_2 、 Nd_2O_3 和 HoF_3 为原料制得,具体包括如下步骤:

按组成 $35\text{SiO}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3-20\text{KF}-7\text{CaO}-25\text{CaF}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3-2\text{HoF}_3(\text{mol}\%)$ 称取总质量 10 克所需的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 KF 、 CaCO_3 、 CaF_2 、 Nd_2O_3 和 HoF_3 粉末原料,充分混合后装入带盖的坩埚中置于 1350°C 下熔制 60min,然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 280°C 的不锈钢模板上,成型后在低于玻璃转变温度 50°C 的温度下保温 8 h,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度将温度冷却至室温,得到含稀土离子的玻璃,并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理;将所制得的含稀土离子的玻璃在低于玻璃析晶温度 50°C 下热处理 8h,自然冷却至室温,即得到含 CaF 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃,将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO_3 和 KNO_3 的混合盐中,在混合盐中 AgNO_3 的摩尔百分比为 30%, KNO_3 的摩尔百分比为 70%,然后在 350°C 下进行离子交换 10 min,随后对玻璃表面进行清洗,再在低于基质玻璃转变温度 30°C 下热处理 2h,得到稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

[0016] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性,该材料中 CaF_2 微晶的平均粒径约为 36 nm, Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 6 nm, CaF_2 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀, Ag 纳米颗粒呈球状,且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性,800 nm 激光泵浦下,整体上转换发光强度整体提高 7 倍。

[0017] 实施例 5

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料以 SiO_2 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 K_2CO_3 、 La_2O_3 、 Sb_2O_3 和 DyF_3 为原料制得,具体包括如下步骤:

按组成 $58\text{SiO}_2-10\text{Y}_2\text{O}_3-15\text{YF}_3-13\text{K}_2\text{O}-3\text{La}_2\text{O}_3-1\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{DyF}_3(\text{mol}\%)$ 称取总质量 15 克所需的 SiO_2 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 K_2CO_3 、 La_2O_3 、 Sb_2O_3 和 DyF_3 粉末原料,充分混合后装入带盖的坩埚中置于 1300°C 下熔制 60min,然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 2800°C 的不锈钢模板上,成型后在低于玻璃转变温度 50°C 的温度下保温 5h,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度将温度冷却至室温,得到含稀土离子的玻璃,并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理;将所制得的含稀土离子的玻璃在在析晶温度以下 20°C 的条件下热处理 8h,自然冷却至室温,即得到含 YF_3 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃,将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO_3 和 KNO_3 的混合盐中,在混合盐中 AgNO_3 的摩尔百分比为 5%, KNO_3 的摩尔百分比为 95%,然后在 350°C 下进行离子交换 30 min,随后对玻璃表面进行清洗,再在低于基质玻璃转变温度 50°C 下热处理 8 h,得到稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

[0018] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性,该材料中 YF_3 微

晶的平均粒径约为 11 nm, Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 9 nm, YF₃ 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀, Ag 纳米颗粒呈球状, 且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性, 457.9 nm 激光泵浦下, 整体下转换发光发光强度整体提高 6 倍。

[0019] 实施例 6

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料以 SiO₂、NaF、SrF₂、AlF₃ 和 PrF₃ 粉末为原料制得, 具体包括如下步骤:

按组成 65SiO₂-20NaF-10SrF₂-2AlF₃-3PrF₃ (mol%) 称取总质量 15 克所需的 SiO₂、NaF、SrF₂、AlF₃ 和 PrF₃ 粉末原料, 充分混合后装入带盖的坩埚中置于 1000℃ 下熔制 55 min, 然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 280℃ 的不锈钢模板上, 成型后在低于玻璃转变温度 50℃ 的温度下保温 5h, 以 8℃/min 的速度将温度冷却至室温, 得到含稀土离子的玻璃, 并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理; 将所制得的含稀土离子的玻璃在析晶温度以下 10℃ 的条件下热处理 6h, 即得到含 SrF₂ 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃, 将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO₃ 和 NaNO₃ 的混合盐中, 在混合盐中 AgNO₃ 的摩尔百分比为 3%, NaNO₃ 的摩尔百分比为 97%, 然后在 350℃ 下进行离子交换 2h, 随后对玻璃表面进行清洗, 再在低于基质玻璃转变温度 110℃ 下热处理 36h, 得到稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

[0020] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性, 该材料中 SrF₂ 微晶的平均粒径约为 10 nm, Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 2 nm, SrF₂ 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀, Ag 纳米颗粒呈球状和棒状, 且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性, 475.9 nm 激光泵浦下, 整体下转换发光发光强度整体提高 6 倍。

[0021] 实施例 7

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料 TeO₂、ZnO、Na₂CO₃、Nb₂O₅、La₂O₃、LaF₃ 和 EuF₃ 粉末为原料制得, 具体包括如下步骤:

按组成 47.99TeO₂-7ZnO-18Na₂O-10Nb₂O₅-5La₂O₃-12LaF₃-0.01EuF₃ (mol%) 称取总质量 15 克所需的 TeO₂、ZnO、Na₂CO₃、Nb₂O₅、La₂O₃、LaF₃ 和 EuF₃ 粉末原料, 充分混合后装入带盖的坩埚中置于 900℃ 下熔制 30 min, 然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 200℃ 的不锈钢模板上, 成型后在低于玻璃转变温度 30℃ 的温度下保温 5h, 以 8℃/min 的速度进行退火至室温, 得到含稀土离子的玻璃, 并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理; 将所制得的含稀土离子的玻璃在析晶温度以下 5℃ 的条件下热处理 8h, 自然冷却至室温, 即得到含 LaF₃ 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃, 将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO₃ 和 NaNO₃ 的混合盐中, 在混合盐中 AgNO₃ 的摩尔百分比为 5%, NaNO₃ 的摩尔百分比为 95%, 然后在 350℃ 下进行离子交换 20min, 随后对玻璃表面进行清洗, 再在低于基质玻璃转变温度以下 70℃ 的范围内热处理 3h, 得到稀土掺杂玻璃频率转换发光材料。

[0022] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性, 该材料中 LaF₃ 微晶的平均粒径约为 4nm, LaF₃ 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀, Ag 纳米颗粒呈球状, 且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性。468 nm 激光泵浦下, 整体下转换发光发光强度整体提高约 17 倍。

[0023] 实施例 8

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料以 TeO₂、TiO₂、KF 和 PbF₂ 粉末为原料制得, 具体包括如下步骤:

按组成 $55\text{TeO}_2-10\text{TiO}_2-10\text{KF}-25\text{PbF}_2$ (mol%) 称取总质量 15 克所需的 TeO_2 、 TiO_2 、 KF 和 PbF_2 粉末原料,按玻璃配合料的 0.01 mol% 加入 CeF_3 ,充分混合后装入带盖的坩埚中置于 900°C 下熔制 20min,然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 200°C 的不锈钢模板上,成型后在低于玻璃转变温度 30°C 的温度下保温 5h,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度进行退火至室温,得到含稀土离子的玻璃,并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理;将所制得的含稀土离子的玻璃在玻璃析晶温度下热处理 6h,自然冷却至室温,即得到含 PbF_2 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃,将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO_3 和 KNO_3 的混合盐中,在混合盐中 AgNO_3 的摩尔百分比为 5%, KNO_3 的摩尔百分比为 95%,然后在 400°C 下进行离子交换 2h,随后对玻璃表面进行清洗,再在低于基质玻璃转变温度 130°C 下热处理 24 h。

[0024] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性,该材料中 PbF_2 微晶的平均粒径约为 22 nm,Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 10 nm, PbF_2 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀,Ag 纳米颗粒呈球状和棒状,且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性,800 nm 激光泵浦下,整体上转换发光发光强度整体提高约 25 倍。

[0025] 实施例 9

本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料以 P_2O_5 、 Na_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 PbF_2 和 GaF_3 粉末为原料制得,具体包括如下步骤:

按组成 $30\text{P}_2\text{O}_5-20\text{Na}_2\text{O}-10\text{K}_2\text{O}-5\text{Nb}_2\text{O}_5-25\text{PbF}_2-10\text{GaF}_3$ (mol%) 称取总质量 15 克所需的 P_2O_5 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 PbF_2 和 GaF_3 粉末原料,按玻璃配合料的 10 mol% 加入 Er_2O_3 ,充分混合后装入带盖的坩埚中置于 1150°C 下熔制 30min,然后将玻璃熔液快速浇铸到已经预热到 250°C 的不锈钢模板上,成型后在低于玻璃转变温度 30°C 的温度下保温 5 h,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度进行退火至室温,得到含稀土离子的玻璃,并将所制得的含稀土离子的玻璃进行切、磨和抛光处理;将所制得的含稀土离子的玻璃在高于玻璃析晶温度 10°C 下热处理 4h,自然冷却至室温,即得到含 PbF_2 纳米晶的稀土掺杂微晶玻璃,将所制得的稀土掺杂微晶玻璃埋入 AgNO_3 和 K_2CO_3 、 NaNO_3 的混合盐中,在混合盐中 AgNO_3 的摩尔百分比为 7%, NaNO_3 的摩尔百分比为 60%, K_2CO_3 的摩尔百分比为 33%,然后在 400°C 下进行离子交换 2h,随后对玻璃表面进行清洗,再在低于基质玻璃转变温度 30°C 下热处理 0.5 h。

[0026] 本实施例所述稀土掺杂玻璃频率转换发光材料具有良好透光性,该材料中 PbF_2 微晶的平均粒径约为 19 nm,Ag 纳米颗粒的平均粒径约为 2 nm, PbF_2 纳米晶粒和 Ag 纳米颗粒在玻璃中的分布均匀,Ag 纳米颗粒呈球状和棒状,且该材料在近红外之可见光范围内具有良好透光性,800 nm 激光泵浦下,整体上转换发光发光强度整体提高约 30 倍。