



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102585828 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 01

(21) 申请号 201210017379. 8

(22) 申请日 2012. 01. 19

(73) 专利权人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号

(72) 发明人 黄彦林 韦之豪 袁蓓玲 杜福平 王佳宇 朱睿

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C09K 11/82 (2006. 01)

C09K 11/69 (2006. 01)

(56) 对比文件

SU 1717616 A1, 1992. 03. 07,

CN 101157857 A, 2008. 04. 09,

US 6013199 A, 2000. 01. 11,

EP 1865044 A1, 2007. 12. 12,

Lihong Liu 等. Crystal Structure

and Photoluminescence Properties of

Red-Emitting Ca<sub>9</sub>La<sub>1-x</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:xEu<sup>3+</sup>

Phosphors for White Light-Emitting Diodes.

《J. Am. Ceram. Soc. 》. 2010, 第 93 卷 (第 12 期),

Arnaud Huignard 等. Synthesis and

Luminescence Properties of Colloidal

YVO<sub>4</sub>:Eu Phosphors. 《Chem. Mater. 》. 2002, 第

14 卷 (第 5 期),

V. Buissette 等. Luminescence properties

of YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln=Nd, Yb and Yb-Er)

nanoparticles. 《Surface Science 》. 2003, 第

532-535 卷

审查员 李亚茹

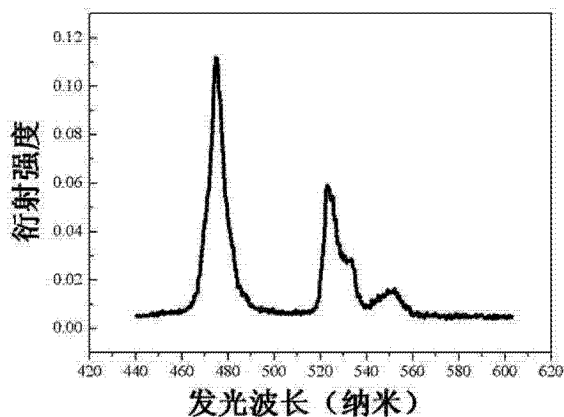
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54) 发明名称

一种掺杂 Yb<sup>3+</sup> 的钒酸盐上转换荧光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种掺杂 Yb<sup>3+</sup> 的钒酸盐上转换荧光材料及其制备方法,属于发光材料及其制备工艺领域。其化学组成由以下通式表示:Ca<sub>9</sub>Ln<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>,其中 x 为 Yb<sup>3+</sup> 掺杂的摩尔百分数,0.0001 < x ≤ 1.0;所述的 Ln 为 La<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>、Lu<sup>3+</sup> 及 Y<sup>3+</sup> 中的至少一种;其制备方法为高温固相法或化学溶液法。该荧光材料在 980 纳米的红外激光激发下,能够实现蓝绿色的上转换发光,不仅能用于红外光的探测,也可用于商品防伪及其生物标示等领域。



1. 一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料,其特征在於:其激活离子是镱离子  $\text{Yb}^{3+}$ ,在 980 纳米红外光的激发下,所述荧光材料的发光波长为 475 纳米和 523 纳米附近的蓝绿色荧光;所述荧光材料的化学式为  $\text{Ca}_9\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$ ,其中, Ln 为稀土钇离子  $\text{Y}^{3+}$ 、镧离子  $\text{La}^{3+}$ 、钆离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、镨离子  $\text{Lu}^{3+}$  中的一种;  $x$  为镱离子  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的摩尔百分比系数,  $0.0001 < x \leq 1.0$ 。

2. 一种如权利要求 1 所述的掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,其特征在於采用高温固相合成法,包括如下步骤:

(1) 以含有钙离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、稀土离子 Ln、钒离子  $\text{V}^{5+}$ 、镱离子  $\text{Yb}^{3+}$  的化合物为原料,按化学式  $\text{Ca}_9\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$  中各元素的摩尔比称取各原料,其中  $0.0001 < x \leq 1.0$ ,研磨并混合均匀,得到混合物;所述的稀土离子 Ln 为稀土钇离子  $\text{Y}^{3+}$ 、镧离子  $\text{La}^{3+}$ 、钆离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、镨离子  $\text{Lu}^{3+}$  中的一种;

(2) 将得到的混合物在空气气氛下预烧结 1 ~ 2 次,预烧结温度为 250 ~ 700°C,每一次的预烧结时间为 1 ~ 10 小时;

(3) 自然冷却后,研磨并混合均匀,在空气气氛中进行最终煅烧,煅烧温度为 900 ~ 1100°C,煅烧保温时间为 3 ~ 10 小时,自然冷却到室温,得到一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料。

3. 一种如权利要求 1 所述的掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,其特征在於采用化学溶液合成法,包括如下步骤:

(1) 按化学式  $\text{Ca}_9\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$  中各元素的摩尔化学计量比,其中  $0.0001 < x \leq 1.0$ ,分别称取反应物含有钙离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、稀土离子 Ln、镱离子  $\text{Yb}^{3+}$  的化合物,所述的稀土离子 Ln 为稀土钇离子  $\text{Y}^{3+}$ 、镧离子  $\text{La}^{3+}$ 、钆离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、镨离子  $\text{Lu}^{3+}$  中的一种;将它们分别溶解于蒸馏水或硝酸中,得到透明溶液;再按各反应物质量的 0.5 ~ 2.0 wt% 在各透明溶液中分别添加络合剂柠檬酸或草酸,加热至 50 ~ 100°C,搅拌 0.5 ~ 3 小时,得到各种相应反应物的透明混合物液;调节它们的 pH 值为 5 ~ 6;

(2) 按化学式  $\text{Ca}_9\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$  中各元素的摩尔化学计量比,称取含有钒离子  $\text{V}^{5+}$  的化合物,溶解于蒸馏水或硝酸中,得到透明溶液;再按反应物质量的 0.5 ~ 2.0 wt% 添加络合剂柠檬酸或草酸络合钒离子  $\text{V}^{5+}$ ,加热至 50 ~ 100°C,搅拌 0.5 ~ 3 小时,得到相应的透明混合物液;调节 pH 值为 7 ~ 8;

(3) 将步骤(1)和(2)得到的各种混合物液混合,搅拌均匀,再在 50 ~ 100°C 的温度条件下搅拌 1 ~ 2 小时,静置,烘干,得到蓬松的前驱体;

(4) 将前驱体置于马弗炉中进行煅烧,工艺条件为:先升温至 400 ~ 700°C,保温大于 2 小时;接着升温到 850 ~ 1100°C 进行最终煅烧,煅烧时间 3 ~ 10 小时,自然冷却到室温,得到一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,其特征在於:所述的含有钙离子  $\text{Ca}^{2+}$  的化合物为氧化钙、碳酸钙、硝酸钙、硫酸钙、草酸钙中的一种,或它们的任意组合。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,其特征在於:所述的含有稀土离子 Ln 的化合物为稀土钇离子  $\text{Y}^{3+}$ 、镧离子  $\text{La}^{3+}$ 、钆离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、镨离子  $\text{Lu}^{3+}$  的氧化物、硝酸盐中的一种,或它们的任意组合。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,

其特征在于:所述的含有镱离子  $\text{Yb}^{3+}$  的化合物为氧化镱、硝酸镱中的一种,或它们的任意组合。

7. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,其特征在于:所述的含有钒离子  $\text{V}^{5+}$  的化合物为五氧化二钒、钒酸铵中的一种,或两种的组合。

8. 根据权利要求 2 所述的一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,其特征在于:预烧结为 1 次,预烧结温度为  $350 \sim 550^\circ\text{C}$ ,预烧结时间为  $3 \sim 5$  小时。

9. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,其特征在于:最终煅烧的温度为  $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ ,煅烧时间为  $5 \sim 8$  小时。

## 一种掺杂 $\text{Yb}^{3+}$ 的钒酸盐上转换荧光材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种上转换荧光材料及其制备方法,特别涉及一种在红外光激发下发出可见的蓝绿光的上转换材料,属于发光材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 稀土离子镱  $\text{Yb}^{3+}$  是一种发光性能非常好的激活离子,它的最大特点是能级结构十分简单,只有  ${}^2\text{F}_{7/2}$  和  ${}^2\text{F}_{5/2}$  两个孤立的能级, $\text{Yb}^{3+}$  离子的特征光吸收是在 0.1-1.0 微米之间的波长范围之内,具有非常宽的吸收带宽,所以  $\text{Yb}^{3+}$  离子掺杂的材料能够与 InGaAs 半导体抽运光源有效的耦合;此外,掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光材料不存在激发态吸收,通常荧光效率很高,荧光的寿命很长。因此掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  离子的激光材料一直都是人们研究的热点。

[0003] 在红外光激发下的上转换发光材料是一种在红外光激发下可以发出可见光的材料,上转换发光材料在印刷防伪、三维的立体显示、短波长全固态激光器以及红外辐射的探测等等领域都有很好的应用背景。

[0004] 1970 年 Nakazawa E 和 Shinonnya S 在  $\text{YbPO}_4$  中首先报道了  $\text{Yb}^{3+}$  离子在蓝绿光波段的合作上转换发光行为, $\text{Yb}^{3+}$  离子的上转换发光行为比较独特, $\text{Yb}^{3+}$  离子对不是通过激发态吸收的方式实现上转换发光的,而是通过激发态的两个靠近的  $\text{Yb}^{3+}$  离子互相耦合同事退激发到基态实现发光的。这种独特的上转换发光可以用于开发光学双稳态、快速计算机、以及蓝光波段的固态激光器等等新型的光学器件,其中蓝绿光波段激光器材料在高密度数据存储、光学通讯和显示、激光医疗、激光防伪、激光诱导等领域有着巨大的潜在应用前景,所以  $\text{Yb}^{3+}$  离子在可见光蓝绿光波段的上转换发光行为引起了人们的研究和关注。

[0005] 目前研究较多的上转换发光材料种类较多,研究较多的最主要多是以氟化物或者氟氧化物为基质的基体材料,虽然其上转换发光的效率较高,但是氟化物的制备极其复杂,制备过程的污染相当严重,生产的环境要求十分苛刻,从而生产的成本也很高,这些都严重阻碍了上转换发光材料的实际应用。以氧化物为基质的上转换发光材料有很多的优良特点,例如制备的工艺十分简单,对环境条件的要求也较低,发光的温度性能、材料的热稳定性很好。

[0006] 稀土钒酸钙基质材料具有良好的物理化学性能, $\text{Yb}^{3+}$  离子在该基质材料之中在 980 纳米附近具有相当宽的吸收带,因此可以提高红外激光的泵浦效率,这些特点都使其成为一种良好的上转换发光基质材料。目前,以三价镱离子激活的钒酸盐的上转换发光未见文献报道。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种结晶度高,基质材料热稳定好,制备简单、无污染的钒酸盐荧光粉及其制备方法,通过  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺杂,实现在红外光激发下得到明亮的蓝绿色上转换荧光。

[0008] 为达到以上目的,本发明采用的技术方案是:提供一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换

荧光材料,其激活离子是镱离子  $\text{Yb}^{3+}$ ,在 980 纳米红外光的激发下,所述荧光材料的发光波长为 475 纳米和 523 纳米附近的蓝绿色荧光;所述荧光材料的基质的化学式为  $\text{Ca}_9\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$ ,其中,Ln 为稀土钇离子  $\text{Y}^{3+}$ 、镧离子  $\text{La}^{3+}$ 、钆离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、镨离子  $\text{Lu}^{3+}$  中的一种,或它们的任意组合; $x$  为镱离子  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的摩尔百分比系数, $0.0001 < x \leq 1.0$ 。

[0009] 一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,采用高温固相合成法,包括如下步骤:

[0010] (1) 以含有钙离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、稀土离子镨离子 Ln、钒离子  $\text{V}^{5+}$ 、镱离子  $\text{Yb}^{3+}$  的化合物为原料,按化学式  $\text{Ca}_9\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$  中各元素的摩尔比称取各原料,研磨并混合均匀,得到混合物;所述的稀土离子 Ln 为稀土钇离子  $\text{Y}^{3+}$ 、镧离子  $\text{La}^{3+}$ 、钆离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、镨离子  $\text{Lu}^{3+}$  中的一种,或它们的任意组合;

[0011] (2) 将得到的混合物在空气气氛下预烧结 1 ~ 2 次,预烧结温度为 250 ~ 700°C,每一次的预烧结时间为 1 ~ 10 小时;

[0012] (3) 自然冷却后,研磨并混合均匀,在空气气氛中进行最终煅烧,煅烧温度为 900 ~ 1100°C,煅烧保温时间为 3 ~ 10 小时,自然冷却到室温,得到一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料。

[0013] 另一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料的制备方法,其特征在于采用化学溶液合成法,包括如下步骤:

[0014] (1) 按化学式  $\text{Ca}_9\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$  中各元素的摩尔化学计量比,其中  $0.0001 < x \leq 1.0$ ,分别称取反应物含有钙离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、稀土离子 Ln、镱离子  $\text{Yb}^{3+}$  的化合物,所述的稀土离子 Ln 为稀土钇离子  $\text{Y}^{3+}$ 、镧离子  $\text{La}^{3+}$ 、钆离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、镨离子  $\text{Lu}^{3+}$  中的一种,或它们的任意组合;将它们分别溶解于蒸馏水或硝酸中,得到透明溶液;再按各反应物质量的 0.5 ~ 2.0 wt% 在各透明溶液中分别添加络合剂柠檬酸或草酸,加热至 50 ~ 100°C,搅拌 0.5 ~ 3 小时,得到各种相应反应物的透明混合物液;调节它们的 pH 值为 5 ~ 6;

[0015] (2) 按化学式  $\text{Ca}_9\text{Ln}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$  中各元素的摩尔化学计量比,称取含有钒离子  $\text{V}^{5+}$  的化合物,溶解于蒸馏水或硝酸中,得到透明溶液;再按反应物质量的 0.5 ~ 2.0 wt% 添加络合剂柠檬酸或草酸络合钒离子  $\text{V}^{5+}$ ,加热至 50 ~ 100°C,搅拌 0.5 ~ 3 小时,得到相应的透明混合物液;调节 pH 值为 7 ~ 8;

[0016] (3) 将步骤(1)和(2)得到的各种混合物液混合,搅拌均匀,再在 50 ~ 100°C 的温度条件下搅拌 1 ~ 2 小时,静置,烘干,得到蓬松的前驱体;

[0017] (4) 将前驱体置于马弗炉中进行煅烧,工艺条件为:先升温至 400 ~ 700°C,保温大于 2 小时;接着升温到 850 ~ 1100°C 进行最终煅烧,煅烧时间 3 ~ 10 小时,自然冷却到室温,得到一种掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的钒酸盐上转换荧光材料。

[0018] 所述的含有钙离子  $\text{Ca}^{2+}$  的化合物为氧化钙、碳酸钙、硝酸钙、硫酸钙、草酸钙中的一种,或它们的任意组合。

[0019] 所述的含有稀土离子 Ln 的化合物为稀土钇离子  $\text{Y}^{3+}$ 、镧离子  $\text{La}^{3+}$ 、钆离子  $\text{Gd}^{3+}$ 、镨离子  $\text{Lu}^{3+}$  的氧化物、硝酸盐中的一种,或它们的任意组合。

[0020] 所述的含有稀土离子镱离子  $\text{Yb}^{3+}$  的化合物为稀土钇离子氧化镱、硝酸镱中的一种,或它们的任意组合。

[0021] 所述的含有钒离子  $\text{V}^{5+}$  的化合物为五氧化二钒、钒酸氨中的一种,或两种的组合。

[0022] 在本发明中,预烧结为 1 次,预烧结温度为 350 ~ 550℃,预烧结时间为 3 ~ 5 小时。最终煅烧的温度为 950 ~ 1050℃,煅烧时间为 5 ~ 8 小时。

#### 附图说明

[0023] 图 1 是本发明实施例 1 中样品的 X 射线粉末衍射图谱与标准卡片 PDF#46-0410 的比较;

[0024] 图 2 是本发明实施例 1 提供的  $\text{Ca}_9\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{VO}_4)_7$  样品在 980nm、功率为 0.7 瓦的激发光激发下的发光光谱图;

[0025] 图 3 是本发明实施例 2 提供的  $\text{Ca}_9\text{La}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{VO}_4)_7$  样品在 980nm、功率为 0.7 瓦的激发光激发下的发光光谱图;

[0026] 图 4 是本发明实施例 6 提供的  $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$  样品在 980nm、功率为 0.7 瓦的激发光激发下的发光光谱图;

[0027] 图 5 是本发明实施例 7 提供的  $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$  样品在 980nm、功率为 0.7 瓦的激发光激发下的发光光谱图。

#### 具体实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步描述。

##### [0029] 实施例 1

[0030] 制备上转换发光材料  $\text{Ca}_9\text{La}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}(\text{VO}_4)_7$

[0031] 称取碳酸钙  $\text{CaCO}_3$ :4.5041 克,氧化镧  $\text{La}_2\text{O}_3$ :0.7331 克,氧化镱  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ :0.1 克,和钒酸氨  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ :4.0943 克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛第一次煅烧,温度是 300℃,煅烧时间 3 小时,然后冷至室温,取出样品。在第一次煅烧的原料之后,再次把混合料充分混合研磨均匀,在空气气氛之中,630℃下第二次烧结,烧结时间是 5 小时,冷却致室温;再次把混合料充分混合研磨均匀,在空气气氛之中,1000℃下第三次烧结,烧结时间是 6 小时,冷却致室温;即得到粉体状  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂稀土钒酸钙基上转换荧光材料。

[0032] 参见附图 1,按本实施例技术方案制备样品的 X 射线粉末衍射图谱与标准卡片 PDF#46-0410 比较结果显示,所制备的材料为单相材料。

[0033] 参见附图 2,是按本实施例技术方案制备的样品在 0.7 瓦 980 纳米激发下的上转换发光光谱,呈现在 475 纳米和 523 纳米的蓝绿色荧光。

##### [0034] 实施例 2

[0035] 制备上转换发光材料  $\text{Ca}_9\text{La}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{VO}_4)_7$

[0036] 称取碳酸钙  $\text{CaCO}_3$ :4.5041 克,氧化镧  $\text{La}_2\text{O}_3$ :0.163 克,氧化镱  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ :0.7882 克,和钒酸氨  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ :4.0943 克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛第一次煅烧,温度是 450℃,煅烧时间 5 小时,然后冷至室温,取出样品。在第一次煅烧的原料之后,再次把混合料充分混合研磨均匀,在空气气氛之中,950℃下第二次烧结,烧结时间是 10 小时,冷却致室温;即得到粉体状  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂稀土钒酸钙基上转换荧光材料。

[0037] 参见附图 3,它是按本实施例技术方案制备的样品在 0.7 瓦 980 纳米激发下的上转换发光光谱图,呈现在 475 纳米和 523 纳米的蓝绿色荧光。

##### [0038] 实施例 3

[0039] 制备上转换发光材料  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{VO}_4)_7$

[0040] 称取碳酸钙  $\text{CaCO}_3$  :4.5041 克,氧化钆  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  :0.1813 克,氧化镱  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  :0.7882 克,和钒酸氨  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  :4.0943 克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛第一次煅烧,温度是  $500^\circ\text{C}$ ,煅烧时间 6 小时,然后冷至室温,取出样品。再次把混合料充分混合研磨均匀,在空气气氛之中, $1050^\circ\text{C}$  下第二次烧结,烧结时间是 7 小时,冷却致室温;即得到粉体状  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂稀土钒酸钙基上转换荧光材料。本实施例技术方案制备样品的上转换发光光谱和图例 3 近似。

[0041] 实施例 4

[0042] 制备上转换发光材料  $4 \text{Ca}_9\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{VO}_4)_7$

[0043] 称取碳酸钙  $\text{CaCO}_3$  :4.5041 克,氧化钇  $\text{Y}_2\text{O}_3$  :0.113 克,氧化镱  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  :0.7882 克,和钒酸氨  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  :4.0943 克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛第一次煅烧,温度是  $300^\circ\text{C}$ ,煅烧时间 10 小时,然后冷至室温,取出样品。再次把混合料充分混合研磨均匀,在空气气氛之中, $1100^\circ\text{C}$  下第二次烧结,烧结时间是 4 小时,冷却致室温;即得到粉体状  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂稀土钒酸钙基上转换荧光材料。本实施例技术方案制备样品的上转换发光光谱和图例 3 近似。

[0044] 实施例 5

[0045] 制备上转换发光材料  $\text{Ca}_9\text{Lu}_{0.1}\text{Yb}_{0.9}(\text{VO}_4)_7$

[0046] 称取碳酸钙  $\text{CaCO}_3$  :4.5041 克,氧化镨  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  :0.1 克,氧化镱  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  :0.8867 克,和钒酸氨  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  :4.0943 克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛第一次煅烧,温度是  $350^\circ\text{C}$ ,煅烧时间 8 小时,然后冷至室温,取出样品。再次把混合料充分混合研磨均匀,在空气气氛之中, $800^\circ\text{C}$  下第二次烧结,烧结时间是 3 小时,冷却致室温;再次把混合料充分混合研磨均匀,在空气气氛之中, $1000^\circ\text{C}$  下第三次烧结,烧结时间是 5 小时,冷却致室温;即得到粉体状  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂稀土钒酸钙基上转换荧光材料。实施例技术方案制备样品的上转换发光光谱和图例 3 近似。

[0047] 实施例 6

[0048] 制备上转换发光材料  $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$

[0049] 称取碳酸钙  $\text{CaCO}_3$  :9.01 克,氧化镱  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  :1.971 克,和钒酸氨  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  :8.1886 克,在玛瑙研钵中研磨并混合均匀后,选择空气气氛第一次煅烧,温度是  $400^\circ\text{C}$ ,煅烧时间 4 小时,然后冷至室温,取出样品。再次把混合料充分混合研磨均匀,在空气气氛之中, $1000^\circ\text{C}$  下第二次烧结,烧结时间是 8 小时,冷却致室温;即得到粉体状钒酸镱钙上转换荧光材料。图 4 是实施例 6  $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$  样品在 980nm 激发下的上转换发光光谱,激发光是 0.7 瓦。呈现在 475 纳米和 523 纳米的蓝绿色荧光。

[0050] 实施例 7

[0051] 制备上转换发光材料  $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$

[0052] 称取四水硝酸钙  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  :10.627 克溶解于蒸馏水;称取氧化镱  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  :0.9853 克,加热  $80\text{--}100$  度溶解于硝酸,混合两种溶液,添加柠檬酸 0.12 克,调节 pH 值到 5.5,得到透明溶液 1。称取钒酸氨  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  :4.0943 克,溶解于蒸馏水,加热至  $80^\circ\text{C}$ ,搅拌 1.5 小时,得到透明溶液 2,调节 pH 值到 7.5。将溶液 1 和溶液 2 混合,在  $50\text{--}100^\circ\text{C}$  的温度条件下搅拌 2 小时后,静置,在烘箱之中烘干,得到前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中煅

烧：首先升温到 650 度，保温 5 小时；再接着升温到 1000℃，煅烧时间为 8 小时。即得到粉体状钒酸镱钙上转换荧光材料。图例 5 是实施例 7  $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$  样品在 980nm 激发下的上转换发光光谱，激发光是 0.7 瓦，样品具有明亮的上转换发光，发光主峰在 475 纳米和 523 纳米。



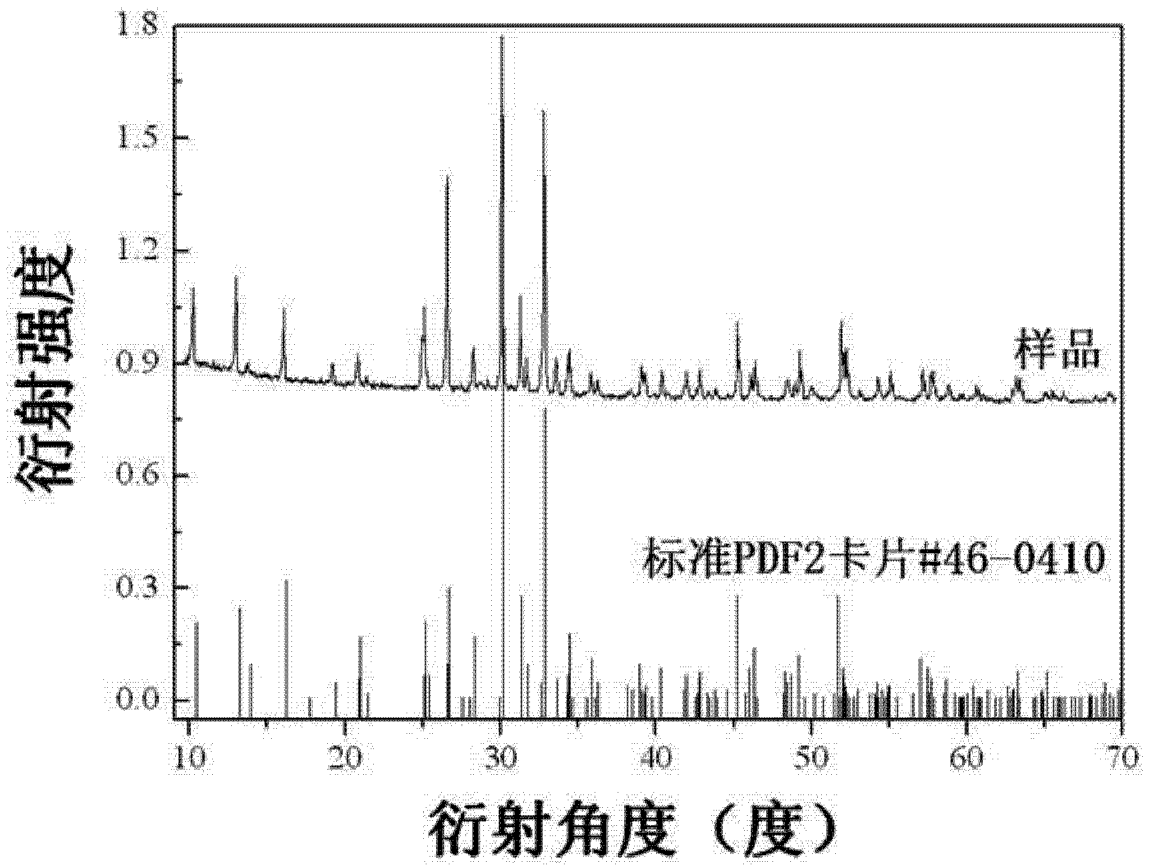


图 1

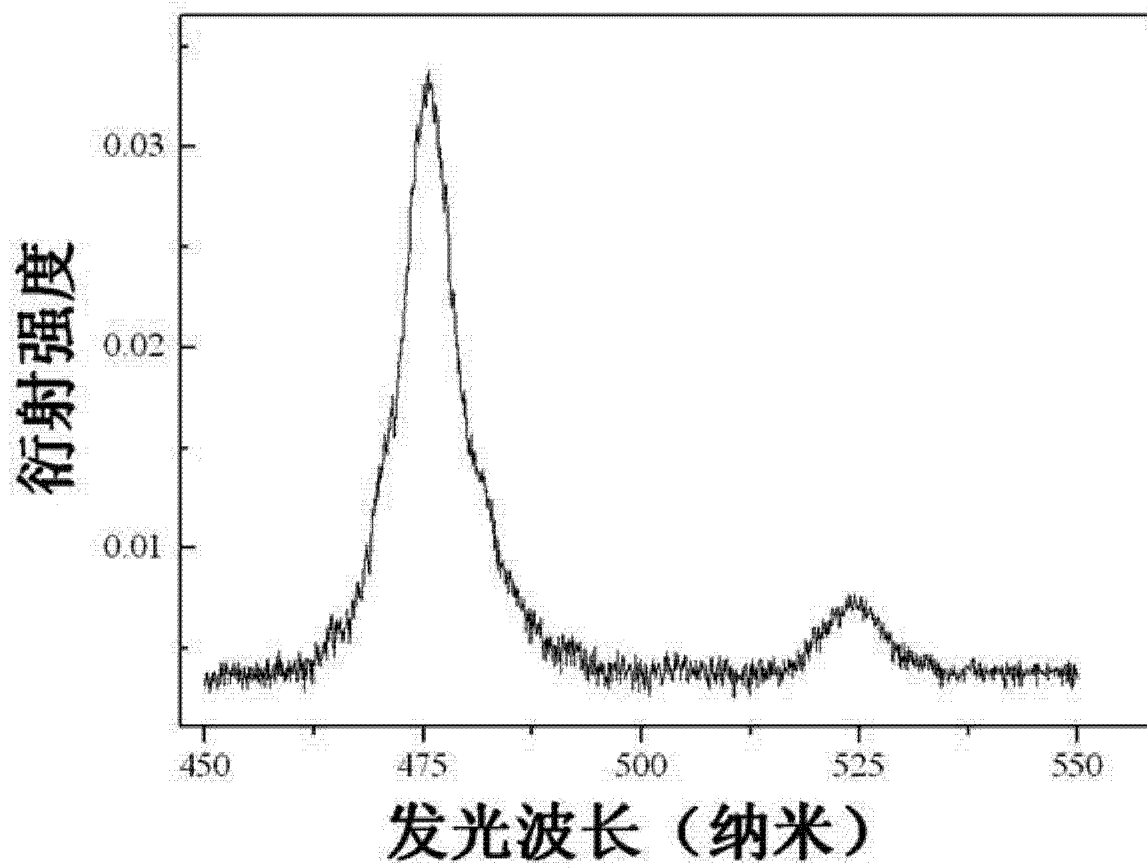


图 2

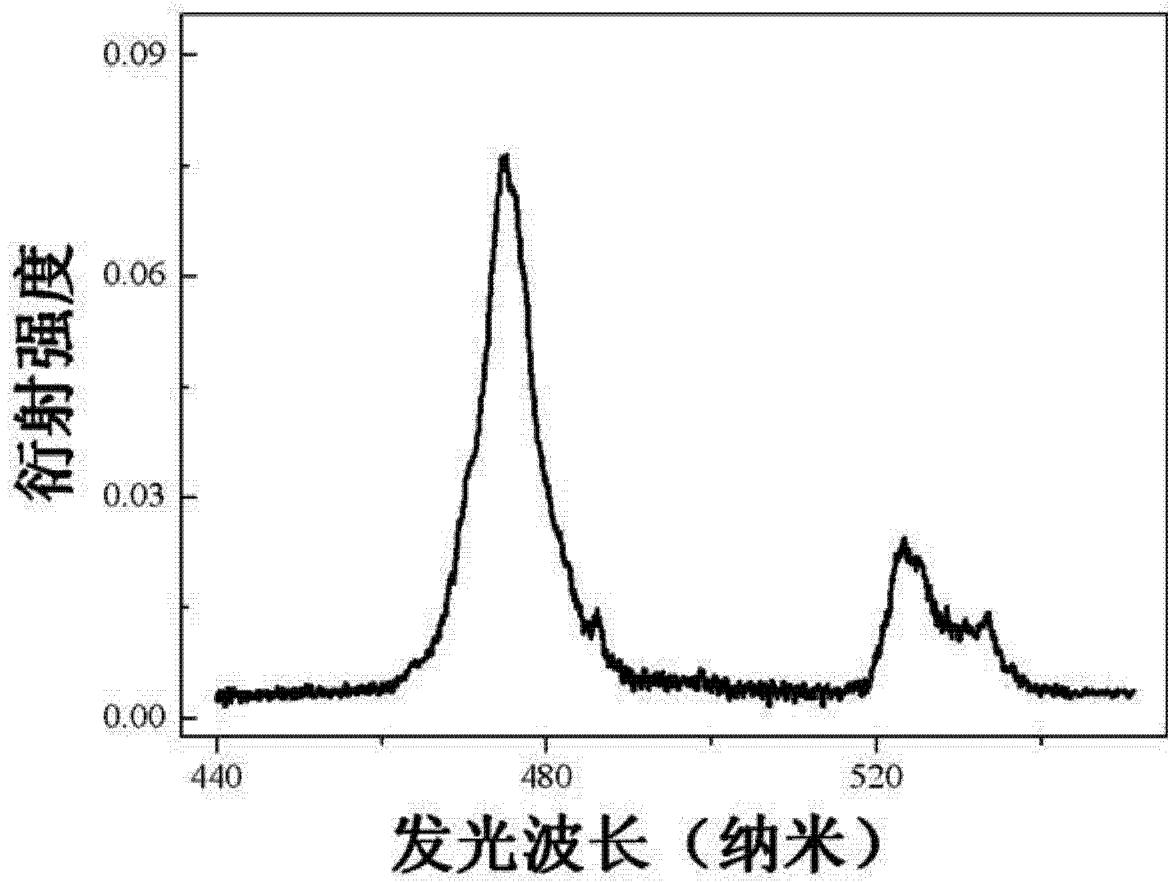


图 3

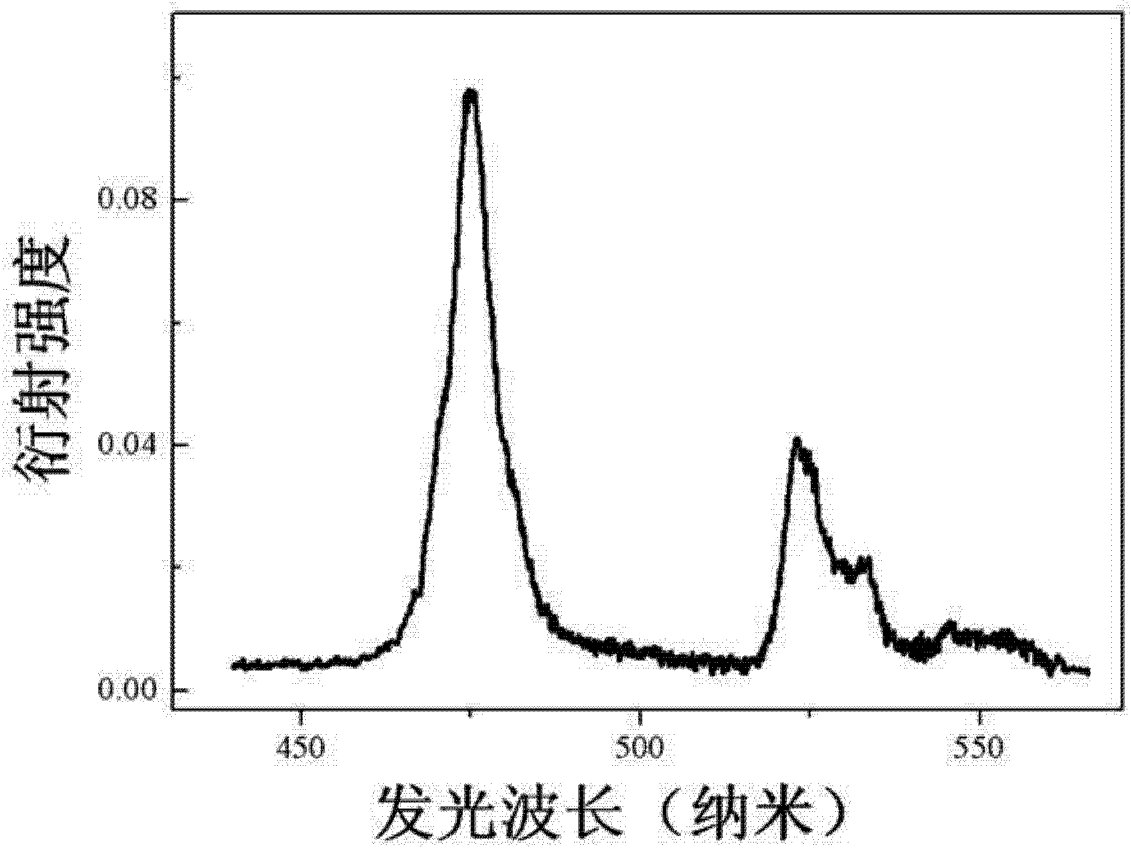


图 4

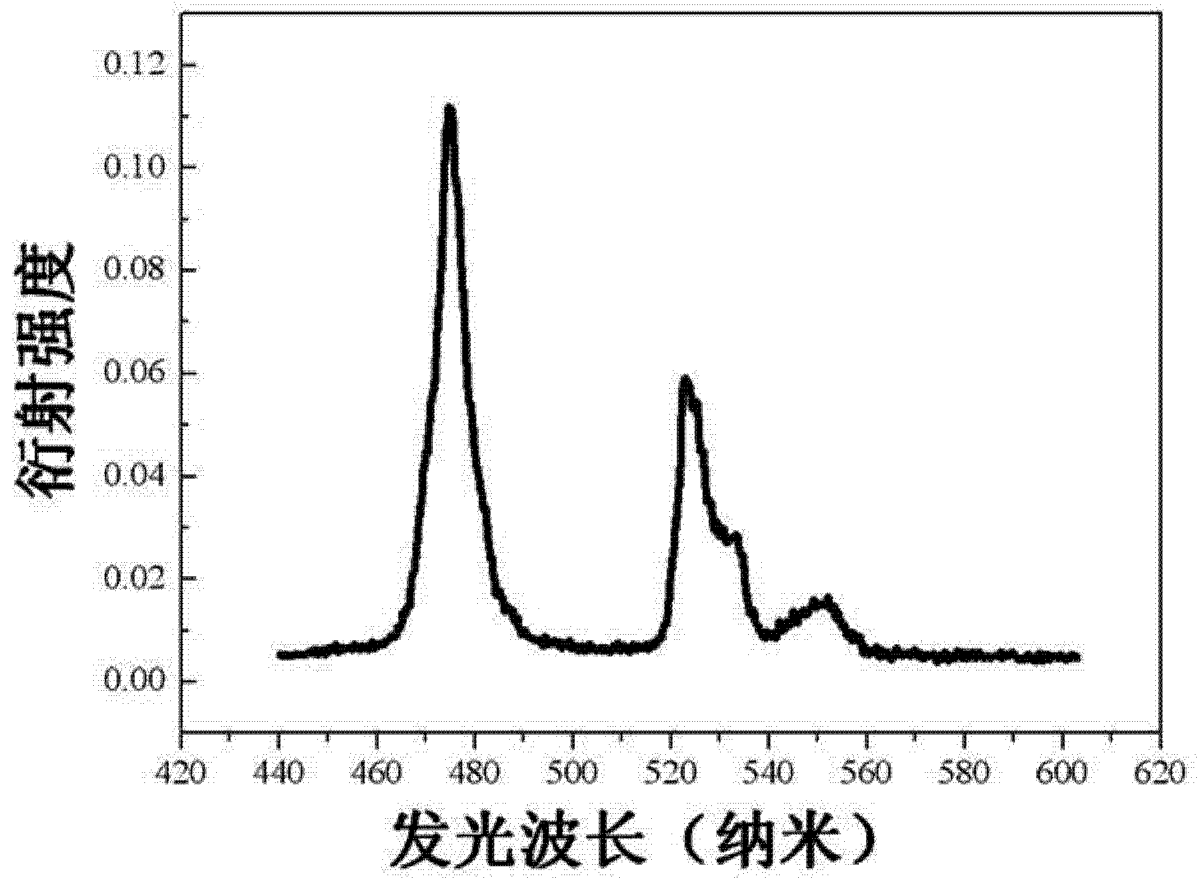


图 5