



(10) 授权公告号 CN 116514552 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 29

(21) 申请号 202310500790.9

(22) 申请日 2023.04.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116514552 A

(43) 申请公布日 2023.08.01

(73) 专利权人 中建材光子科技有限公司

地址 277102 山东省枣庄市市中区人民西路67号

(72) 发明人 张梅伦 曹振博 杨胜赞 张洋

贾金升 郑京明 吕海风 袁晓聪
周游 洪升

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

专利代理师 孙维傲

(51) Int. Cl.

C04B 35/553 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

G02F 1/35 (2006.01)

G02F 1/355 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102126858 A, 2011.07.20

张梅伦. 钇铈离子共掺杂氟化镁钡纳米粉体的制备及烧结工艺探索. 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑. 2023, 全文.

审查员 龚兵

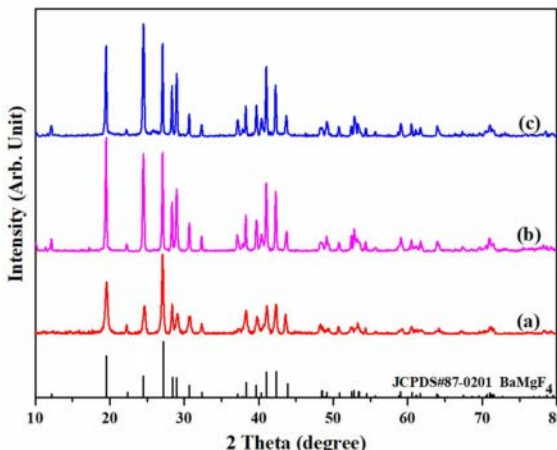
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

一种钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请提供一种钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷及其制备方法和应用。所述透明陶瓷以氟化镁钡为基体以钇元素作为掺杂元素经烧结获得,其原料由氯化钡、氯化镁、硝酸钇和氟化钾组成,其中,钡离子、镁离子、钇离子和氟离子的摩尔比为(100-150):(100-150):(5-12):(750-900)。本发明还提供了改进的水浴法来制备所述钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷,基于该方法,能够制备得到高纯度的纳米级氟化镁钡粉体,粉体尺寸分布较窄、几乎无团聚,该氟化镁钡粉体在保持晶粒粒径较小的同时有较高的烧结活性,可以显著提高烧结质量,获得具有较高光学性能的陶瓷样品,同时烧结后材料相组成未发生变化,保持了本身的非线性特性。



1. 一种透明陶瓷材料,其以氟化镁钡为基体以铋元素作为掺杂元素经烧结获得,其原料由氯化钡、氯化镁、硝酸铋和氟化钾组成,其中,钡离子、镁离子、铋离子和氟离子的摩尔比为(100-150):(100-150):(5-12):(750-900);

所述透明陶瓷材料的晶粒尺寸 $<3\mu\text{m}$;

所述透明陶瓷材料在400-800nm可见光波段最大透过率 $\geq 50.5\%$,最小透过率 $\geq 48.3\%$;

烧结工艺为:在不高于 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境中,以 $20-40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到 $300-350^\circ\text{C}$,保温1-2h,再以 $10-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 $650-850^\circ\text{C}$,保温5-8h。

2. 一种制备权利要求1所述的透明陶瓷材料的方法,其包括:取钡盐、镁盐和铋盐配制水溶液1,取氟化盐配制水溶液2;将水溶液2搅拌下倒入水溶液1中反应得乳浊液3,并继续搅拌;将乳浊液3置于水浴中加热,加热结束后静置,对静置后的乳浊液3进行离心、洗涤、干燥处理,干燥后研磨得铋掺杂氟化镁钡粉体;烧结该粉体得透明陶瓷材料;所述钡盐、镁盐、铋盐和氟化盐分别为氯化钡、氯化镁、硝酸铋和氟化钾。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,水溶液1中钡离子或镁离子的浓度范围为 $0.5-1.5\text{mol/L}$,水溶液2中氟离子的浓度范围为 $1-1.5\text{mol/L}$ 。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,水浴温度为 $60-80^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述烧结采用真空热压烧结法,烧结时真空度不高于 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$,烧结温度为 $650-850^\circ\text{C}$ 。

6. 一种光学元件或光学器件,其包含权利要求1所述的透明陶瓷材料,或由权利要求1所述的透明陶瓷材料制备得到。

7. 权利要求1所述的透明陶瓷材料在光学领域中的应用。

8. 权利要求7所述的应用,其特征在于,所述透明陶瓷材料可作为二维非线性光子晶体在光学领域中应用。

一种钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及一种新材料,特别是涉及一种钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在整个说明书中对现有技术的任何讨论都不应被视为承认这些现有技术是广为人知的,或构成本领域公知常识的一部分。

[0003] 为了满足紫外光刻、高分辨率发射光谱、光子器件制造、微纳加工、医药合成等领域的科研和生产需求,深紫外全固态激光器的研究在国内外引起了广泛的关注。与常用的局限于立方结构的固体激光材料(如 CaF_2 、 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 、YAG)相比,工作在更短波长(200nm以下)的低对称体系材料发光效率更高,发展潜力更大。

[0004] 氟化镁钡(BaMgF_4 ,正交晶系,空间群为 $\text{Cmc}2_1$,点群为 $\text{mm}2$)是一种非线性晶体,它具有极短的紫外截止波长(125nm)、从深紫外跨幅到中红外的宽广的透光度范围(126nm-13 μm)和全频段准相位匹配的能力等优势,是深紫外全固态激光器的理想候选材料。已有研究表明,在可见光和紫外光谱区域周期性极化的 BaMgF_4 晶体中可以实现准相位匹配频率转换过程,在紫外光中获得的最短转换波长为368nm。然而,由于 BaMgF_4 晶体制备过程中存在的开裂、制备周期长、效率低和整体成本高等问题导致其难以大量应用。

[0005] 相较于单晶,陶瓷激光技术具有生产周期短、制造成本低、加工方便的等优点,制备的激光陶瓷相较于普通的光学材料往往拥有更多优势,比如具有高强度、高绝缘、耐腐蚀、耐高温等优势,又兼具良好的透光性,可制成多种用途的电-光、电-机军民两用器件,在空间科学、激光、红外探测、特种仪器制造、电子技术及高温技术、航空航天和国防装备等领域具有广阔的应用前景。但是陶瓷作为一种多晶材料,其内部的晶界、气孔、晶格的不完整性都会导致材料的不透明、不均匀等并增加光散射损失,从而影响激光的产生,所以目前透明激光陶瓷制备的难点主要在于透光性和均匀性。

[0006] 本发明的目的在于克服或改善现有技术中的至少一个缺点,或提供一个有用的替代方案。除非上下文有明确的要求,否则在整个说明书和权利要求中,“包括”、“包含”等词应从包容性的角度来解释,而不是从排他性或详尽性的角度来解释;也就是说,从“包括,但不限于”的角度来解释。

发明内容

[0007] 本发明提供一种透明陶瓷材料及其制备方法和应用。本发明所述透明陶瓷材料为高纯度钇掺杂氟化镁钡,以氟化镁钡为基体,钇元素作为掺杂元素,该透明陶瓷材料具有更小的晶粒尺寸、更高的透过率以及良好的非线性特性。本发明还提供了钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备方法,使用改进的水浴法制备出的钇掺杂氟化镁钡粉体粒径小、均匀无团聚、纯相无杂质、高活性且易烧结,解决了目前制备的氟化镁钡透明陶瓷出现的不透明和不均匀的难点问题。

[0008] 具体地,本发明的技术方案如下所述:

[0009] 在本发明的第一方面,本发明提供了一种透明陶瓷材料,其以氟化镁钡为基体以钇元素作为掺杂元素经烧结获得,其原料中钡离子(Ba^{2+})、镁离子(Mg^{2+})、钇离子(Y^{3+})和氟离子(F^-)的摩尔比为(100-150):(100-150):(5-12):(750-900)。

[0010] 在本发明的实施方式中,所述原料中的钡离子(Ba^{2+})、镁离子(Mg^{2+})、钇离子(Y^{3+})和氟离子(F^-)分别来自于钡盐、镁盐、钇盐和氟化盐,所述钡盐、镁盐、钇盐和氟化盐分别为氯化钡、氯化镁、硝酸钇和氟化钾。

[0011] 在本发明中,陶瓷的原料直接影响到陶瓷的结构和性能,发明人在现有研究以及进一步的实施中发现,比如以氟化镁、氟化钡和三氟乙酸为原料的氟化镁钡粉体往往存在热稳定性问题,且产物中会存在氟化镁和氟化钡的非晶混合物,难以得到纯净的产物;比如,以碳酸钡和醋酸镁替代氟化镁和氟化钡能够改善粉体的热稳定性,但是粉体粒径过大,往往超过 $0.5\mu\text{m}$,在此基础上尝试添加硝酸铕,结果发现稀土离子铕的加入容易使颗粒形成聚集体和出现不规则颗粒,且纯度依然有待提高;以及,在一些实施方式中尝试更换氟化物种类比如使用氟化氢铵,并同时以硝酸钡和硝酸镁为原料,以此制备得到的氟化镁钡具有了减小的粉体粒径,但是粉体颗粒容易团聚且粒径分布不均匀;在又一些实施方式中,以氯化镁和氯化钡为原料,同时以氯化铕为原料并添加氟化铵,以此得到的氟化镁钡粉体具有良好的分散性但是粉体颗粒的粒径过大在微米级别,虽然可以通过控制离子浓度改善粒度问题,但改善程度有限且难以进一步控制颗粒生长以及难以获得纳米量级的粉体,且其他有机溶剂的添加又会使产品纯度下降。此外,在一些实施方式中,以氯化镁、氯化钡、硝酸铕和/或硝酸钇和氟化钾为原料制备的氟化镁钡,也存在分离粒径过大、晶粒尺寸过大的问题;并且上述实施方式中获得的氟化镁钡陶瓷材料的光学透过性往往一般,都有待提高。

[0012] 在本发明的技术方案中,为了提供高光学质量的透明陶瓷,本发明以氟化镁钡为基体,以钇元素作为掺杂元素,并以氯化镁、氯化钡、硝酸钇和氟化钾为原料,并且控制氯化钡、氯化镁、硝酸钇和氟化钾的摩尔比为(100-150):(100-150):(5-12):(750-900)。

[0013] 其中, Y^{3+} 的掺杂能够阻止氟化镁钡粉体颗粒的长大,有利于制备粒径小而均匀的氟化镁钡粉体,并且还可以缓解其它离子聚集引起的浓度淬灭效应。

[0014] 此外,在本发明中,原料间的配比也会影响陶瓷材料的结构和性能,本发明中氯化钡、氯化镁、硝酸钇和氟化钾的摩尔比控制在(100-150):(100-150):(5-12):(750-900),比如,氟化钾以该量的加入并与其他原料以此配比有至少两方面的原因:一是为了增加与溶液中的钡离子和镁离子反应时的氟离子的数量,即可以使溶液中的钡离子和镁离子等阳离子反应完全;二是过量的氟离子有一定减小反应后氟化镁钡粉体粒径的作用,但过量也应在上述限度内。这一情况可以解释如下:由于氟化镁钡晶胞是由阴离子(MgF_6) $^{4-}$ 和阳离子(Ba^{2+})组成的,而其中的阴离子基团(MgF_6) $^{4-}$ 表现出了以Mg原子为中心,F原子于其周围环绕的八面体形,在一个轴向上呈之字形排布,再通过另一个轴向上的顶点连接为层层覆盖的板状构形,所以在晶胞内部必然有一部分的氟离子。在合成样品的过程中,由于氟离子超过相应的标准化学计量,因此,溶液中存在很多的氟离子,当氟离子在溶液中的浓度增加时,F-F离子相互的排斥力增大,最终产生的强抗力会挤压晶胞,抑制样品颗粒的生长,导致氟化镁钡颗粒的粒径较小且形状更趋近于球形。根据烧结理论,一般情况下,原料粉末的粒度越细,烧结成型时的密度越高,相应的内部气孔率和烧结温度也会降低。此外,在粒度相同

的情况下,陶瓷粉体的颗粒形状对于烧结后的陶瓷密度也有一定的影响。粉末颗粒的形状越复杂,其流动性就会越差,就越容易形成拱桥现象(粉体在堆积时,由于表面不规则,彼此之间有摩擦,相邻的颗粒相互搭桥而形成拱桥状),从而会导致陶瓷密度下降,直接对烧结产生不利影响。因此,选用表面形状接近球形的氟化镁钡粉体,能够降低氟化镁钡粉体的烧结温度,提高氟化镁钡透明陶瓷烧结体的密度。因此,在氟化镁钡陶瓷烧结过程中,合成的氟化镁钡粉体粒径偏小,形状趋近于球形,反应时溶液中氟离子的加量能够对于高质量氟化镁钡陶瓷的烧结起到一定的益处。但是,发明人还发现粉体粒径过细会导致相邻氟化镁钡颗粒彼此粘合,氟化镁钡颗粒团聚后,一方面会增加平均粒径,另一方面容易吸附杂质,影响烧结性能,反而会导致烧结后陶瓷强度的降低。

[0015] 在本发明的实施方式中,本发明所述的钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷具有更小的晶粒尺寸和更好的可见光透过率,其晶粒尺寸 $\leq 3\mu\text{m}$,在400-800nm可见光波段最大透过率 $\geq 50.5\%$,最小透过率 $\geq 48.3\%$ 。

[0016] 当然,在本发明的实施方式中,数值范围包括此范围内所有的数值,并且包括此范围内任意两个数值组成的范围值,这些组合方式可以覆盖所有可能的情况,包括最小值、最大值和中间的任意值;比如,以氯化钡的量为100-150mol、氯化镁的量为100-150mol、硝酸钇的量为5-12mol和氟化钾的量为750-900mol为例,可以理解的是,上述用量范围可以等比例扩大或缩小而并不会影响各物质的之间的比例关系,比如各物质的量均缩小1000倍;因此,在上述假设的用量范围或进一步缩小的范围内选择各物质的用量,并任意组合获得的四种原料物质的用量的比值或比值范围均在本发明的范围之内,比如氯化钡或氯化镁的量可以进一步缩小为100-110mol、100-120mol、100-130mol、100-140mol、110-150mol、120-150mol、130-150mol、140-150mol、110-120mol、110-130mol、110-140mol、120-130mol、120-140mol、130-140mol、100mol、110mol、120mol、130mol、140mol或150mol等等,硝酸钇的量可以进一步缩小为6-12mol、7-12mol、8-12mol、9-12mol、10-12mol、11-12mol、5-7mol、5-8mol、5-9mol、5-10mol、5-11mol、6-7mol、6-8mol、6-9mol、6-10mol、6-11mol、7-8mol、7-9mol、7-10mol、7-11mol、8-9mol、8-10mol、8-11mol、9-10mol、9-11mol、10-11mol、5mol、6mol、7mol、8mol、9mol、10mol、11mol或12mol等等,氟化钾的量可以进一步缩小为780-900mol、800-900mol、850-900mol、750-780mol、750-800mol、750-850mol、780-800mol、780-850mol、800-850mol、750mol、780mol、800mol、850mol或900mol。

[0017] 比如,在一些较为优选的实施方式中,氯化钡、氯化镁、硝酸钇和氟化钾的摩尔比选自以下比例组合:(150:100:5:750)、(120:140:8:780)、(100:150:12:900)、(100:100:5:750)、(150:150:12:900)、(110:120:6:800)、(130:140:9:850)、(140:110:8:800)、(130:130:12:800)、(140:100:12:850)、(110:100:7:750)和(100:120:6:800)。在这些实施方式中,本发明所述的钇掺杂氟化镁钡粉体的颗粒尺寸较小且更为均一,尺寸范围为50-100nm,几乎无团聚,因此烧结活性较好,钇掺杂氟化镁钡材料的晶粒尺寸均在1-3 μm ,更优的可达1-2 μm 或2-3 μm ,且具备良好的光学透过性,在400-800nm可见光波段最大透过率 $\geq 50.5\%$,最小透过率 $\geq 48.3\%$,并且其组成与氟化镁钡陶瓷相的组成相比未发生变化,依然具备非线性特性。

[0018] 在陶瓷制备过程中,原料合成和陶瓷烧结是两个关键步骤,它们直接影响到陶瓷的结构和性能。粉体的纯度、形貌、粒径、分散度等因素决定了陶瓷的烧结活性和密度,进而

影响到陶瓷的透明度和均匀性。因此,为了制备出高光学质量的氟化镁钡透明陶瓷,本发明对粉体进行了严格的控制和优化,使其具有均匀无团聚、纯相无杂质、高活性易烧结等特点。并提供了一种更优的制备钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷材料的方法。

[0019] 因此,在本发明的第二方面,本发明提供了一种制备上述第一方面中所述的透明陶瓷材料即钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷材料的方法,其包括:取钡盐、镁盐和钇盐配制水溶液1,取氟化盐配制水溶液2;将水溶液2搅拌下倒入水溶液1中反应得乳浊液3,并继续搅拌;将乳浊液3置于水浴中加热,加热结束后静置,对静置后的乳浊液3进行离心、洗涤、干燥处理,干燥后研磨得钇掺杂氟化镁钡粉体;烧结该粉体得透明陶瓷材料。其中,所述钡盐、镁盐、钇盐和氟化盐分别为氯化钡、氯化镁、硝酸钇和氟化钾。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,所述钡盐、镁盐、钇盐和氟化盐中钡离子(Ba^{2+})、镁离子(Mg^{2+})、钇离子(Y^{3+})和氟离子(F^-)的摩尔比为(100-150):(100-150):(5-12):(750-900)。该比例范围或该范围内的比值或比例范围的组合能够如本发明第一方面中所述的,增加与溶液中的钡离子和镁离子反应时的氟离子的数量,使溶液中的钡离子和镁离子等阳离子反应完全;并在合适的程度内减小反应后氟化镁钡粉体的粒径,提高均一性,使粉体颗粒的形状更趋近于球形,但又使该粉体的粒径不至于过细而发生粘合等不良聚集,从而降低烧结温度并提高烧结体的密度。

[0021] 在本发明的实施方式中,数值范围包括此范围内所有的数值,并且包括此范围内任意两个数值组成的范围值,这些组合方式可以覆盖所有可能的情况,包括最小值、最大值和中间的任意值;比如,以氯化钡的量为100-150mol、氯化镁的量为100-150mol、硝酸钇的量为5-12mol和氟化钾的量为750-900mol为例,可以理解的是,上述用量范围可以等比例扩大或缩小而并不会影响各物质的之间的比例关系,比如各物质的量均缩小1000倍;因此,在上述假设的用量范围或进一步缩小的范围内选择各物质的用量,并任意组合获得的四种原料物质的用量的比值或比值范围均在本发明的范围之内,比如氯化钡或氯化镁的量可以进一步缩小为100-110mol、100-120mol、100-130mol、100-140mol、110-150mol、120-150mol、130-150mol、140-150mol、110-120mol、110-130mol、110-140mol、120-130mol、120-140mol、130-140mol、100mol、110mol、120mol、130mol、140mol或150mol等等,硝酸钇的量可以进一步缩小为6-12mol、7-12mol、8-12mol、9-12mol、10-12mol、11-12mol、5-7mol、5-8mol、5-9mol、5-10mol、5-11mol、6-7mol、6-8mol、6-9mol、6-10mol、6-11mol、7-8mol、7-9mol、7-10mol、7-11mol、8-9mol、8-10mol、8-11mol、9-10mol、9-11mol、10-11mol、5mol、6mol、7mol、8mol、9mol、10mol、11mol或12mol等等,氟化钾的量可以进一步缩小为780-900mol、800-900mol、850-900mol、750-780mol、750-800mol、750-850mol、780-800mol、780-850mol、800-850mol、750mol、780mol、800mol、850mol或900mol。

[0022] 比如,在一些较为优选的实施方式中,氯化钡、氯化镁、硝酸钇和氟化钾的摩尔比选自以下比例组合:(150:100:5:750)、(120:140:8:780)、(100:150:12:900)、(100:100:5:750)、(150:150:12:900)、(110:120:6:800)、(130:140:9:850)、(140:110:8:800)、(130:130:12:800)、(140:100:12:850)、(110:100:7:750)和(100:120:6:800)。在这些实施方式中,本发明所述的钇掺杂氟化镁钡粉体的颗粒尺寸较小且更为均一,尺寸范围为50-100nm,几乎无团聚,因此烧结活性较好,并由该粉体烧结获得的钇掺杂氟化镁钡陶瓷材料的晶粒尺寸均在1-3 μm ,更优的可达1-2 μm 或2-3 μm ,且具备良好的光学透过性,在400-800nm可见光

波段最大透过率 $\geq 50.5\%$,最小透过率 $\geq 48.3\%$,并且其组成与氟化镁钡陶瓷相的组成相比未发生变化,依然具备非线性特性。

[0023] 在本发明的实施方式中,水溶液1中钡离子或镁离子的浓度范围为 $0.5-1.5\text{mol/L}$,水溶液2中氟离子的浓度范围为 $1-1.5\text{mol/L}$ 。在更为优选的实施方式中,水溶液1中钡离子的浓度范围选自以下: $0.5-1.5\text{mol/L}$ 、 $0.5-1\text{mol/L}$ 、 $0.5-0.8\text{mol/L}$ 、 $0.5-0.93\text{mol/L}$ 、 $0.5-0.73\text{mol/L}$ 、 $0.5-0.7\text{mol/L}$;水溶液1中镁离子的浓度范围选自以下: $0.5-1.5\text{mol/L}$ 、 $0.5-1.2\text{mol/L}$ 、 $0.5-1\text{mol/L}$ 、 $0.5-0.93\text{mol/L}$ 、 $0.5-0.73\text{mol/L}$ 、 $0.5-0.67\text{mol/L}$;水溶液2中氟离子的浓度范围选自以下: $1-1.36\text{mol/L}$ 、 $1-1.33\text{mol/L}$ 、 $1-1.30\text{mol/L}$ 。

[0024] 一般来说,对于有气体或者溶液(除固体或纯液体)参加的反应体系,如果反应物的浓度增大,反应速率加快,反应物的浓度减小,反应速率减慢。但发明人发现在本发明的反应中,反应的阴阳离子溶液浓度的大小对氟化镁钡粉体颗粒的粒径有一定的影响,造成这一现象的原因主要是两种不同浓度下反应的溶液,它们的过饱和度差别很大。通过经典的成核生长理论可知,过饱和度越高,成核的所需的能量越少,因此体系就会具有更高的成核速度。所以,与低浓度反应体系相比,高反应浓度的体系过饱和度更大,这就使得在低浓度溶液中以颗粒生长为主,在高浓度溶液中以成核为主,因此在高浓度下的反应更有利于得到粒径较小的氟化镁钡粉体颗粒。

[0025] 在本发明的实施方式中,上述制备方法中所述的,将水溶液2搅拌下倒入水溶液1中反应得乳浊液3,并继续搅拌,在一些实施方式中,所述继续搅拌的时间为 $30-60\text{min}$ 或者 $40-60\text{min}$ 。

[0026] 在本发明中,搅拌的作用在于强化阴阳离子溶液混合后的混合溶液的对流,增强阴阳离子混合溶液中的物质传递,保持反应体系内各个区域阴阳离子及反应生成物浓度的均匀,如果不搅拌反应也能进行,但这会严重阻碍传质,阴阳离子反应仅依靠重力和扩散作用,不仅会使反应物甚至产物浓度不均匀,还会花费更多的时间。

[0027] 在本发明的实施方式中,水浴温度为 $60-80^{\circ}\text{C}$ 。

[0028] 在本发明的实施方式中,上述制备方法中所述的,将乳浊液3置于水浴中加热,加热结束后静置,其中,在一些实施方式中,水浴锅内温度为 $60-80^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $10-30\text{min}$,静置时间为 $60-120\text{min}$;或者在一些实施方式中,水浴锅内温度为 $70-80^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $20-30\text{min}$,静置时间为 $90-120\text{min}$ 。

[0029] 水浴是使用水作为热浴物质的一种热浴方法。由于水温在标准大气压下,最高为 100°C ,所以水浴最高温度为 100°C ,比如,应用水浴法处理容器产品的方法可以为:将需水浴的容器浸没在盛有水的较大容器中,需水浴的容器不得与较大容器直接接触,再将较大容器置于热源上加热,至适当温度时停止加热,待冷却后取出水浴容器即可。水浴法的优点是避免了直接加热造成的过度剧烈与温度的不可控性,可以平稳地加热。在本发明中,通过水浴加热可以使阴阳离子混合溶液受热均匀的同时严格控制水浴反应温度,避免了阴阳离子混合溶液局部过热或过冷造成氟化镁钡颗粒粒径的不均匀,从而得到较高质量的氟化镁钡粉体颗粒。

[0030] 在本发明的实施方式中,上述制备方法中所述的,对静置后的乳浊液3进行离心,在一些实施方式中,离心次数不少于4次,每次离心时间不少于 20min 。或者,在一些实施方式中,离心次数不少于5次,每次离心时间不少于 25min 。

[0031] 离心分离是基于固体颗粒和周围液体密度存在差异,在离心场中使不同密度的固体颗粒加速沉降的分离过程。当静置悬浮液时,密度较大的固体颗粒在重力作用下逐渐下沉,这一过程称为沉降。当颗粒较细,溶液粘度较大时,沉降速度缓慢,需要更长的时间才能达到颗粒与悬浮液分离的目的。若采用离心技术则可加速颗粒沉降过程,缩短沉降时间。因离心产生的固体浓缩物和过滤产生的浓缩不相同,通常情况下离心只能得到一种较为浓缩的悬浮液或浆体,而过滤可获得的水分含量较低的滤饼。与过滤设备相比,离心设备的价格昂贵,但在本发明中,固体颗粒细小而难以过滤,选择离心操作更加有效,能够更好的实现本发明中粒径较小的固体溶质颗粒与液体溶剂的分离。

[0032] 烧结是指粉体或成型后的坯体在高温作用下、通过坯体间颗粒相互粘结和物质传递、气孔排除、体积收缩、强度提高、逐渐变成具有一定的几何形状和坚固烧结体的致密化过程。在宏观和微观上对烧结现象进行观察可以看到,宏观上,烧结后的产物体积收缩,致密度提高,强度增加。微观上,气孔形状改变,晶体长大。按照烧结过程中的变化,主要将烧结分为烧结前期阶段和烧结后期阶段。在烧结前期阶段,随着烧结温度升高,原子扩散加剧,空隙缩小,颗粒间由点接触转变为面接触,空隙缩小,连通孔隙变得封闭,并孤立分布。小颗粒率先出现晶界,晶界移动,晶粒变大。在烧结后期阶段,主要是孔隙的消除和晶粒的长大。晶界上的物质不断扩散到孔隙处,使孔隙逐渐消除,同时晶界移动,晶粒长大。烧结可以控制晶粒的生长,对材料的使用性能影响至关重要。到目前为止,陶瓷烧结技术一直是人们不断突破的领域。

[0033] 陶瓷烧结主要可分为液相烧结和固相烧结,并分别对应着不同的反应机理。液相烧结是指烧结温度高于烧结体系低熔组分的熔点或共晶温度的多元系烧结过程或烧结过程中出现液相的粉末烧结过程。固相烧结是指混合粉末或者样品在高温下物质相互扩散,使微观离散颗粒逐渐形成连续的固态结构的过程。在本发明中,钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的烧结属于固相烧结,按照烧结体的结构特征,可以将固相烧结机理划分为3个阶段:烧结初期、烧结中期和烧结后期。烧结初期:在烧结初期,颗粒相互靠近,不同颗粒间接触点通过物质扩散和坯体收缩形成颈部。在这个阶段,颗粒内的晶粒不发生变化,颗粒的外形基本保持不变。烧结中期:烧结颈部开始长大,原子向颗粒结合面迁移,颗粒间距离缩小,形成连续的孔隙网络。该阶段烧结体的密度和强度都增加。烧结后期:一般当烧结体密度达到90%,烧结就进入烧结后期。此时,大多数孔隙被分隔,晶界上的物质继续向气孔扩散、填充,随着致密化继续进行,晶粒也继续长大。这个阶段烧结体主要通过小孔隙的消失和孔隙数量的减少来实现收缩,但收缩缓慢。

[0034] 在本发明中,本发明所述钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷通过真空热压烧结法制备。真空烧结是指陶瓷坯体在真空条件下进行的烧结过程,真空烧结属于无压烧结中的方法。在真空环境下,陶瓷内部与外界形成压力差,有助于气孔的排出,降低陶瓷的气孔率,使晶粒长大,形成致密度较高的陶瓷材料,真空环境还能够抑制陶瓷在高温条件下的分解或元素的挥发,该方法具有操作简单、成本低、生产效率高等优点,是目前应用最为广泛的透明陶瓷烧结技术,一些氧化物基陶瓷材料,如稀土激活YAG、 Y_2O_3 及 Al_2O_3 等陶瓷材料,都能够采用真空烧结的方法制备。热压烧结是将粉末或陶瓷坯体放在模具中,一般为高熔点金属或石墨模具,在高温烧结的同时对陶瓷坯体施加一定的压力,在短时间内完成烧结过程,获得的陶瓷致密度高、晶粒细小。这种方法可以直接烧结陶瓷素坯,也能够将成型工艺与烧结工艺

合二为一,同时进行。而本发明使用的真空热压烧结是在真空环境下,对置于限定形状模具中的松散粉末或对粉末压坯加热的同时对其施加压力,使材料成型与烧结同时完成的一种工艺。真空热压烧结有以下优势:热压时,粉料处于热塑性状态,形变阻力小,所需成型压力小;由于加热、加压同时进行,有助于粉末颗粒的接触、扩散与流动传质,能降低烧结温度,缩短烧结时间,从而抑制晶粒长大;热压烧结在真空条件下完成,制取的烧结体孔隙率低、致密化程度高、且晶粒细小,产品的机械性能和电学性能良好。其中,提高烧结温度对固相扩散等传质有利,但过高的温度会促使二次结晶,使材料性能恶化。烧结的低温阶段以表面扩散为主,高温阶段以体积扩散为主,低温烧结时间过长对致密化不利,是材料的性能变坏,因此通常采用高温短时烧结提高材料的致密度。同时,升温速度不能过快,升温速率过快会导致模具内的坯体各部分受热不同,从而使各部分的烧结条件发生变化,导致了各个部分的受力不一样,导致坯体开裂甚至破碎,因此要使升温过程时的升温速率保持在一定范围内,以防产品开裂。坯体的成型压力也对材料的性能影响至关重要。成型压力越大,坯体中颗粒接触的越紧密,烧结时扩散阻力越小;但过高的成型压力又可能会使坯体发生脆性断裂。在本发明中,通过控制钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷烧结时的升温速度、烧结温度、烧结压力等工艺,更有利于获得具有较高透过率的纯相钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷。

[0035] 因此,在本发明中,优选的烧结方式为真空热压烧结法,烧结时真空度不高于 5×10^{-3} Pa,烧结温度为650-850℃。

[0036] 在一些较为优选的实施方式中,本发明所述真空热压烧结工艺为:在不高于 5×10^{-3} Pa的真空环境中,以20-40℃/min的速度从室温升到300-350℃,保温1-2h,再以10-20℃/min的速度升到650-850℃,保温5-8h。该工艺能够更好的控制烧结工艺,更有利于获得具有较高透过率的纯相钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷。当然,烧结工艺中的各参数可在上述范围内或进一步缩小的范围内进行选择,比如烧结温度可以为650℃、750℃、850℃,或者这些温度构成的温度区间、或构成的温度区间内的任意值。

[0037] 在本发明的第三方面,本发明提供了一种光学元件或光学器件,其包含上述第一方面中所述的透明陶瓷材料,或由上述第一方面中所述的透明陶瓷材料制备得到。

[0038] 本发明所述的钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷具有较小的晶粒尺寸,晶粒尺寸 $\leq 3\mu\text{m}$,在400-800nm可见光波段最大透过率 $\geq 50.5\%$,最小透过率 $\geq 48.3\%$,并且烧结后陶瓷相组成未发生变化,且其XRD图中的主要衍射峰均能与氟化镁钡标准卡片一一对应,保持了非线性特性,可作为非线性晶体使用,比如可用于制作激光器。

[0039] 在本发明的第四方面,本发明提供了上述第一方面中所述的钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷材料在光学领域中的应用。比如,所述透明陶瓷材料可作为非线性光子晶体在光学领域中应用,比如可用于制备光学元件或光学器件,例如激光器。

[0040] 相较于现有技术,本发明的优势在于:

[0041] 本发明提供了一种钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷材料,提供了全新的原料组成和制备工艺,其中,以氯化钡、氯化镁、硝酸钇和氟化钾为原料并提供了特定的原料用量关系,该技术方案使得钇掺杂氟化镁钡粉体具有更小且更均一的粒径,尺寸分布较窄,范围为50-100nm,几乎无团聚,因此烧结活性较好,并且烧结后与氟化镁钡陶瓷相的组成相比均未发生变化,并且依然具备非线性特性,特别是烧结制备的陶瓷样品具有更高的纯度,样品的晶粒粒径 $\leq 3\mu\text{m}$,在400到800nm可见光波段最大透过率 $\geq 50.5\%$,最小透过率 $\geq 48.3\%$,同时

烧结前后材料相组成未发生变化,保持了本身的非线性特性,解决了目前制备透明陶瓷出现的不透明和不均匀的难点问题。

[0042] 此外,本发明所用原料简单,采用改进的水浴法,涉及的反应高效,对反应环境要求低,产物纯净无杂质,较适合大规模工业化生产。

附图说明

[0043] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解,本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请,并不构成对本申请的不当限定。以下,结合附图来详细说明本申请的实施方案,其中:

[0044] 图1为本发明实施例1-3制备的钇掺杂氟化镁钡粉体的XRD图。

[0045] 图2为本发明实施例1制备的钇掺杂氟化镁钡粉体的SEM图。

[0046] 图3为本发明实施例1-3在不同烧结温度下制备的钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷样品XRD图。

[0047] 图4为本发明实施例1制备的钇掺杂氟化镁钡粉体经真空热压烧结后的陶瓷断面SEM图。

[0048] 图5为本发明实施例1制备的钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷在390-1000nm范围内的透过率图。

具体实施方式

[0049] 下面结合具体实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

[0050] 除非另行定义,文中所使用的所有专业与科学用语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。本申请所使用的试剂或原料均可通过常规途径购买获得,如无特殊说明,本申请所使用的试剂或原料均按照本领域常规方式使用或者按照产品说明书使用。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本申请方法中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用。

[0051] 实施例1 钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0052] 将0.15mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.1mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.005mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1,0.75mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于750mL水中配制溶液2。

[0053] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌30min。

[0054] 将所得乳浊液3置于60°C的水浴锅中加热并继续反应30min,反应完成后取出静置60min。

[0055] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(30min,4次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0056] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$

的真空环境下,以30°C/min的速度从室温升到300°C,保温1h;再以10°C/min的速度升到650°C,加压30MPa同时保温5h。

[0057] 将本实施例所得钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷进行双面抛光,测得其致密度>99.7%。本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体的XRD曲线见图1(a),通过与氟化镁钡标准PDF卡片对比可以发现,主要的衍射峰很明显可以一一对应,这表明通过改进的水浴法合成了较高纯度的氟化镁钡粉体颗粒。图2为本发明实施例1制备的钇掺杂氟化镁钡粉体SEM图,由图中可以看到,氟化镁钡粉体颗粒尺寸较小,尺寸范围为50-100nm,几乎无团聚,因此烧结活性较好。图3包含本实施例所得钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的XRD图,与氟化镁钡的标准卡片对比可知,主要衍射峰能够一一对应,表明烧结后的氟化镁钡陶瓷相组成未发生变化。图4为氟化镁钡粉体经真空烧结后的陶瓷断面扫描电镜照片,由照片可见氟化镁钡粉体经烧结后试样显微结构均匀,无残余气孔存在,且晶粒尺寸为1-3 μm 。图5为本实施例所得钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的透过率图,陶瓷内部较少的气孔和较小的晶粒尺寸有益于其透明度的提高,在400到800nm可见光波段的最大透过率达到50.5%。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0058] 实施例2钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0059] 将0.12mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.14mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.008mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于150mL水中配制溶液1,0.78mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于600mL水中配制溶液2。

[0060] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌30min。

[0061] 将所得乳浊液3置于70°C的水浴锅中加热并继续反应20min,反应完成后取出静置90min。

[0062] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(25min,5次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0063] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以25°C/min的速度从室温升到330°C,保温1.5h;再以15°C/min的速度升到750°C,加压30MPa同时保温7h。

[0064] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体的XRD曲线见图1(b),通过与氟化镁钡标准PDF卡片对比可以发现,主要的衍射峰可以一一对应,这表明通过改进的水浴法合成了较高纯度的氟化镁钡粉体颗粒。本实施例所得钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的XRD图如图3所示,与氟化镁钡的标准卡片对比可知,主要衍射峰能够一一对应,表明烧结后的氟化镁钡陶瓷相组成未发生变化。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0065] 实施例3钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0066] 将0.1mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.15mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.012mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1,0.9mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于600mL水中配制溶液2;

[0067] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌30min。

[0068] 将所得乳浊液3置于80°C的水浴锅中加热并继续反应10min,反应完成后取出静置

120min。

[0069] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(20min,6次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0070] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 1×10^{-3} Pa的真空环境下,以30°C/min的速度从室温升到350°C,保温2h;再以20°C/min的速度升到850°C,加压30MPa同时保温8h。

[0071] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体的XRD曲线见图1(c),通过与氟化镁钡标准PDF卡片对比可以发现,主要的衍射峰可以一一对应,这表明通过改进的水浴法合成了较高纯度的氟化镁钡粉体颗粒。本实施例所得钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的XRD图如图3所示,与氟化镁钡的标准卡片对比可知,主要衍射峰能够一一对应,表明烧结后的氟化镁钡陶瓷相组成未发生变化。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0072] 实施例4钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0073] 将0.1mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.1mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.005mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1,0.75mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于750mL水中配制溶液2;

[0074] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌30min。

[0075] 将所得乳浊液3置于60°C的水浴锅中加热并继续反应10min,反应完成后取出静置60min。

[0076] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(20min,4次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0077] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 5×10^{-3} Pa的真空环境下,以30°C/min的速度从室温升到300°C,保温1h;再以10°C/min的速度升到650°C,加压30MPa同时保温5h。

[0078] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0079] 实施例5钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0080] 将0.15mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.15mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.012mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于100mL水中配制溶液1,0.9mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于600mL水中配制溶液2。

[0081] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌60min。

[0082] 将所得乳浊液3置于80°C的水浴锅中加热并继续反应30min,反应完成后取出静置120min。

[0083] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(40min,6次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨;

[0084] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压

紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 5×10^{-4} Pa的真空环境下,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到 350°C ,保温2h;再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 850°C ,加压30MPa同时保温8h。

[0085] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0086] 实施例6钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0087] 将0.11mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.12mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.006mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1,0.8mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于700mL水中配制溶液2。

[0088] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌35min。

[0089] 将所得乳浊液3置于 80°C 的水浴锅中加热并继续反应15min,反应完成后取出静置120min。

[0090] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(25min,5次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0091] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 4×10^{-3} Pa的真空环境下,以 $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到 345°C ,保温2h;再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 840°C ,加压30MPa同时保温7h。

[0092] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0093] 实施例7钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0094] 将0.13mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.14mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.09mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于100mL水中配制溶液1,0.85mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于800mL水中配制溶液2。

[0095] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌45min。

[0096] 将所得乳浊液3置于 75°C 的水浴锅中加热并继续反应15min,反应完成后取出静置100min。

[0097] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(30min,7次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨;

[0098] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 2×10^{-3} Pa的真空环境下,以 $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到 335°C ,保温1.5h;再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 810°C ,加压30MPa同时保温7h。

[0099] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0100] 实施例8钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0101] 将0.14mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.11mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.008mol硝酸

钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1,0.8mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于600mL水中配制溶液2。

[0102] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌40min。

[0103] 将所得乳浊液3置于75℃的水浴锅中加热并继续反应20min,反应完成后取出静置90min。

[0104] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(35min,5次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0105] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 4×10^{-3} Pa的真空环境下,以25℃/min的速度从室温升到330℃,保温2h;再以10℃/min的速度升到830℃,加压30MPa同时保温8h。

[0106] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0107] 实施例9钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0108] 将0.13mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.13mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.012mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于100mL水中配制溶液1,0.8mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于650mL水中配制溶液2。

[0109] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌45min。

[0110] 将所得乳浊液3置于70℃的水浴锅中加热并继续反应15min,反应完成后取出静置80min。

[0111] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(25min,6次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0112] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 1.5×10^{-3} Pa的真空环境下,以40℃/min的速度从室温升到335℃,保温2h;再以20℃/min的速度升到815℃,加压30MPa同时保温6.5h。

[0113] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0114] 实施例10钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0115] 将0.14mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.1mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.012mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于150mL水中配制溶液1,0.85mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于650mL水中配制溶液2。

[0116] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌40min。

[0117] 将所得乳浊液3置于65℃的水浴锅中加热并继续反应30min,反应完成后取出静置115min。

[0118] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(30min,5次),将所得物体产物用

去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0119] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 2.5×10^{-3} Pa的真空环境下,以20°C/min的速度从室温升到325°C,保温1h;再以20°C/min的速度升到805°C,加压30MPa同时保温5.5h。

[0120] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0121] 实施例11钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0122] 将0.11mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.1mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.007mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于150mL水中配制溶液1, 0.75mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于550mL水中配制溶液2。

[0123] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌50min。

[0124] 将所得乳浊液3置于75°C的水浴锅中加热并继续反应30min,反应完成后取出静置70min。

[0125] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(25min,6次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0126] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 3.5×10^{-3} Pa的真空环境下,以30°C/min的速度从室温升到305°C,保温2h;再以10°C/min的速度升到750°C,加压30MPa同时保温5.5h。

[0127] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0128] 实施例12钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0129] 将0.1mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.12mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.006mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于100mL水中配制溶液1, 0.8mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于700mL水中配制溶液2。

[0130] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌55min。

[0131] 将所得乳浊液3置于60°C的水浴锅中加热并继续反应25min,反应完成后取出静置60min。

[0132] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(35min,6次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0133] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 3.5×10^{-3} Pa的真空环境下,以30°C/min的速度从室温升到315°C,保温2h;再以10°C/min的速度升到780°C,加压30MPa同时保温7h。

[0134] 本实施例所得钇掺杂氟化镁钡粉体烧结前后的XRD曲线与实施例1中的产品基本一致。具体工艺参数和样品性质见表1。

[0135] 对比例1钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0136] 将0.16mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.1mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.005mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1, 0.75mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于1500mL水中配制溶液2;

[0137] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中, 反应得到乳浊液3, 并继续搅拌52min;

[0138] 将所得乳浊液3置于90℃的水浴锅中加热并继续反应26min, 反应完成后取出静置60min;

[0139] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(30min, 6次), 将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥, 干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨;

[0140] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中, 两边用石墨压头压紧, 使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具, 将压好粉体的模具放到热压炉中烧结, 在 3.0×10^{-3} Pa的真空环境下, 以30℃/min的速度从室温升到310℃, 保温2h; 再以10℃/min的速度升到750℃, 加压30MPa同时保温7h。具体工艺参数和样品性质见表2。

[0141] 对比例2钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0142] 将0.12mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.14mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.008mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于150mL水中配制溶液1, 0.78mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于600mL水中配制溶液2。

[0143] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中, 反应得到乳浊液3, 并继续搅拌50min。

[0144] 将所得乳浊液3置于25℃的室温下继续反应26min, 反应完成后取出静置60min。

[0145] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(35min, 6次), 将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥, 干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0146] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中, 两边用石墨压头压紧, 使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具, 将压好粉体的模具放到热压炉中烧结, 在 1.5×10^{-2} Pa的真空环境下, 以30℃/min的速度从室温升到310℃, 保温2h; 再以10℃/min的速度升到870℃, 加压30MPa同时保温3h。具体工艺参数和样品性质见表2。

[0147] 对比例3钇掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0148] 将0.1mol氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.15mol氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和0.012mol硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于50mL水中配制溶液1, 0.9mol氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于1800mL水中配制溶液2。

[0149] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中, 反应得到乳浊液3, 并继续搅拌53min。

[0150] 将所得乳浊液3置于55℃的水浴锅中加热并继续反应25min, 反应完成后取出静置60min。

[0151] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(30min, 6次), 将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥, 干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0152] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中, 两边用石墨压头压紧, 使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具, 将压好粉体的模具放到热压炉中烧结, 在 1.0×10^{-1}

3Pa 的真空环境下,以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到 310°C ,保温2h;再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 890°C ,加压30MPa同时保温10h。具体工艺参数和样品性质见表2。

[0153] 对比例4氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0154] 将 0.15mol 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.1mol 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1, 0.75mol 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于750mL水中配制溶液2。

[0155] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌30min。

[0156] 将所得乳浊液3置于 60°C 的水浴锅中加热并继续反应30min,反应完成后取出静置60min。

[0157] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(30min,4次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0158] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到 300°C ,保温1h;再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 650°C ,加压30MPa同时保温5h。具体工艺参数和样品性质见表2。

[0159] 对比例5镱掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0160] 将 0.15mol 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.1mol 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 0.005mol 硝酸镱($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1, 0.75mol 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于750mL水中配制溶液2。

[0161] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌30min。

[0162] 将所得乳浊液3置于 60°C 的水浴锅中加热并继续反应30min,反应完成后取出静置60min。

[0163] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(30min,4次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨。

[0164] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升到 300°C ,保温1h;再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 650°C ,加压30MPa同时保温5h。具体工艺参数和样品性质见表2。

[0165] 对比例6铒掺杂氟化镁钡透明陶瓷的制备

[0166] 将 0.15mol 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.1mol 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 0.003mol 硝酸铒($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 0.002mol 硝酸铒($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于200mL水中配制溶液1, 0.75mol 氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于750mL水中配制溶液2。

[0167] 将所得溶液2倒入处于磁力搅拌下的溶液1中,反应得到乳浊液3,并继续搅拌30min。

[0168] 将所得乳浊液3置于 60°C 的水浴锅中加热并继续反应30min,反应完成后取出静置60min。

[0169] 将所得产物在12000r/min条件下进行离心分离(30min,4次),将所得物体产物用去离子水洗涤后置于烘箱内干燥,干燥后的粉体用玛瑙研钵研磨;

[0170] 将所得研磨后的粉体产物约3.0g混合均匀后放入石墨模具中,两边用石墨压头压紧,使用剪好的石墨纸隔开粉体与模具,将压好粉体的模具放到热压炉中烧结,在 3×10^{-3} Pa的真空环境下,以30°C/min的速度从室温升到300°C,保温1h;再以10°C/min的速度升到650°C,加压30MPa同时保温5h。具体工艺参数和样品性质见表2。

[0171] 表1本发明实施例1-12烧结的氟化镁钡透明陶瓷样品的具体工艺参数和样品性质

[0172]

组分		实施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
原料量 ($\times 10^{-3}$ mol)	BaCl ₂	150	120	100	100	150	110	130	140	130	140	110	100
	MgCl ₂	100	140	150	100	150	120	140	110	130	100	100	120
	Y(NO ₃) ₃	5	8	12	5	12	6	9	8	12	12	7	6
	KF	750	780	900	750	900	800	850	800	800	850	750	800
阳离子浓度 (Ba ²⁺ /Mg ²⁺ , mol/L)		0.75/ 0.50	0.80/ 0.93	0.50/ 0.75	0.50/ 0.50	1.50/ 1.50	0.55/ 0.60	1.3/ 1.4	0.7/ 0.55	1.3/ 1.3	0.93/ 0.67	0.73/ 0.67	1.00/ 1.20
阴离子浓度 (F ⁻ , mol/L)		1.00	1.30	1.50	1.00	1.50	1.14	1.06	1.33	1.23	1.31	1.36	1.14
水浴反应温度 (°C)		60	70	80	60	80	80	75	75	70	65	75	60
真空度 ($\times 10^{-3}$ Pa)		3	2	1	5	5	4	2	4	1.5	2.5	3.5	3.5
烧结温度 (°C)		650	750	850	650	850	840	810	830	815	805	750	780
烧结压力 (MPa)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
烧结时间 (h)		5	7	8	5	8	7	7	8	6.5	5.5	5.5	7
测试项目		测试结果											
晶粒尺寸 (μm)		1-3	2-3	1-3	1-3	1-2	1-3	1-3	1-2	2-3	1-3	1-3	1-3
最大透过率 (400-800 nm)		50.5 %	51.2 %	53.1 %	52.6 %	50.9 %	51.3 %	50.6 %	52.4 %	51.6 %	50.7 %	51.9 %	51.4 %

[0173]

最小透过率 (400-800 nm)	48.3 %	48.7 %	48.5 %	49.8 %	49.3 %	48.9 %	48.5 %	50.1 %	49.7 %	48.4 %	49.9 %	48.6 %
-----------------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

[0174] 表2本发明对比例1-6烧结的氟化镁钡透明陶瓷样品的具体工艺参数和样品性质

[0175]

组分		对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6
原料量 ($\times 10^{-3}$ mol)	BaCl ₂	160	120	100	150	150	150
	MgCl ₂	100	140	150	100	100	100
	Y(NO ₃) ₃	5	8	12	0	0	0
	Yb(NO ₃) ₃	0	0	0	0	5	3
	Er(NO ₃) ₃	0	0	0	0	0	2
	KF	750	780	900	750	750	750
阳离子浓度 (Ba ²⁺ /Mg ²⁺ , mol/L)		0.80/ 0.50	0.80/ 0.93	2.00/ 3.00	0.75/ 0.50	0.75/ 0.50	0.75/ 0.50
阴离子浓度 (F ⁻ , mol/L)		1.00	1.30	0.50	1.00	1.00	1.00
水浴反应温度 (°C)		90	25	55	60	60	60
真空度 ($\times 10^{-3}$ Pa)		3	15	1	3	3	3
烧结温度 (°C)		750	870	890	650	650	650
烧结压力 (MPa)		30	30	30	30	30	30
烧结时间 (h)		6	3	9	5	5	5
测试项目		测试结果					
晶粒尺寸 (μm)		8-10	4-6	6-8	10-13	5-8	6-8
最大透过率 (400-800nm)		41.2%	42.6%	38.1%	30.1%	41.8	41.6
最小透过率 (400-800nm)		33.8%	35.1%	34.2%	28.6%	32.3	33.4

[0176] 实施例1-12通过控制原料及其中各成分的配比、阴阳离子溶液的浓度和反应温度等,成功制备出了高纯度纳米级氟化镁钡粉体,通过控制粉体烧结的工艺参数(包括真空度、烧结压力、烧结时间等),得到了具有较高光学透过率和纯度的氟化镁钡透明陶瓷。从表1可以看出,由本发明实施例1-12中的相应原料和工艺制得的氟化镁钡透明陶瓷的晶粒尺寸均 $\leq 3\mu\text{m}$,光学透过率方面,在400-800nm范围内,最大透过率均 $\geq 50.5\%$,最小透过率均 $\geq 48.3\%$,由此可见,本发明实施例1-12制备的氟化镁钡透明陶瓷均具有良好的光学透过性能。对比例1-6制备的氟化镁钡透明陶瓷透过率均较低,最大透过率仅为42.6%,样品透光性能较差,且粉体颗粒尺寸及晶体尺寸也均明显高于实施例1-12。

[0177] 本发明中所述的数值范围包括此范围内所有的数值,并且包括此范围内任意两个数值组成的范围值。例如,“溶液1中钡离子或镁离子的浓度范围为0.5-1.5mol/L”,此数值范围包括0.5-1.5之间所有的数值,并且包括此范围内任意两个数值(例如:0.4、1.4)组成的范围值(0.4-1.4);本发明所有实施方式中出现的同一指标的不同数值,可以任意组合,组成范围值。

[0178] 另外需要说明的是,在上述实施例中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组

合方式不再另行说明。此外,本发明的各种不同的实施例之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

[0179] 本发明的说明书中,说明了大量具体细节。然而,能够理解,本发明的实施例可以在没有这些具体细节的情况下实践。在一些实施例中,并未详细示出公知的方法、结构和技术,以便不模糊对本说明书的理解。

[0180] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,尽管参照前述实施例对本申请进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

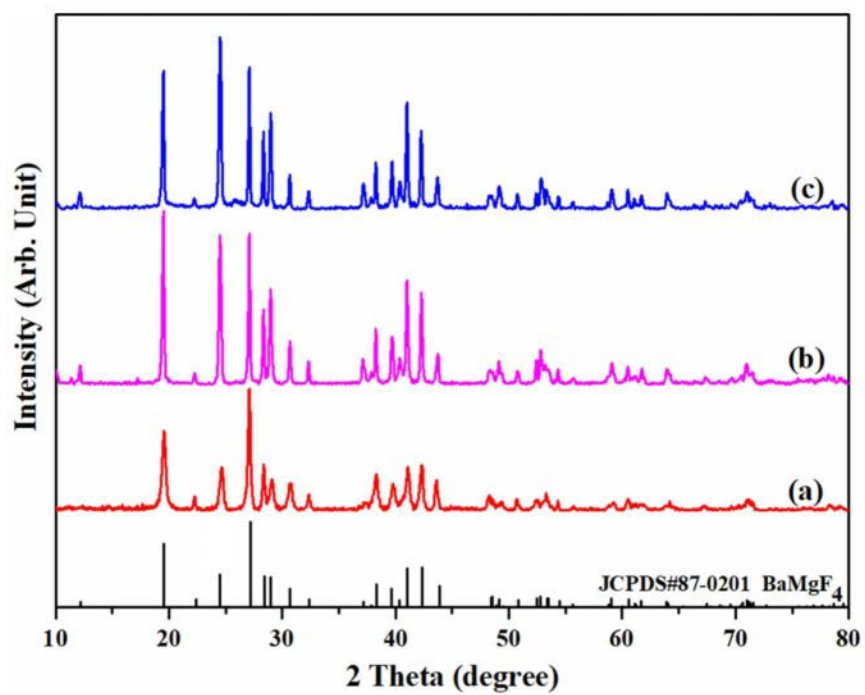


图1

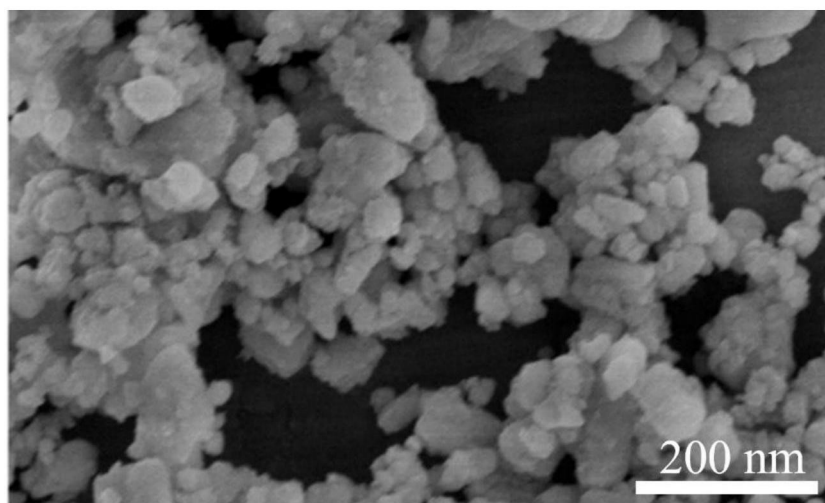


图2

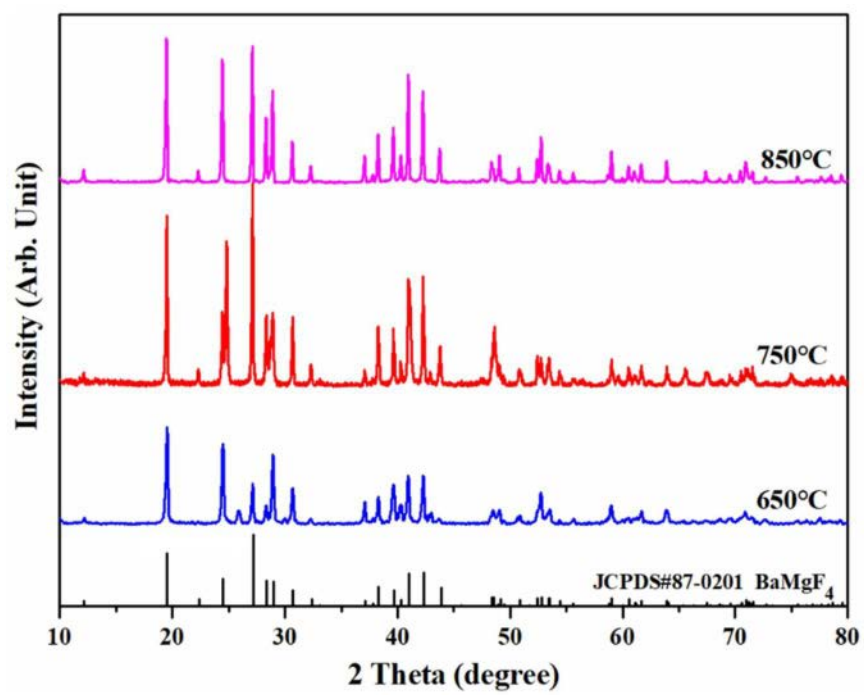


图3

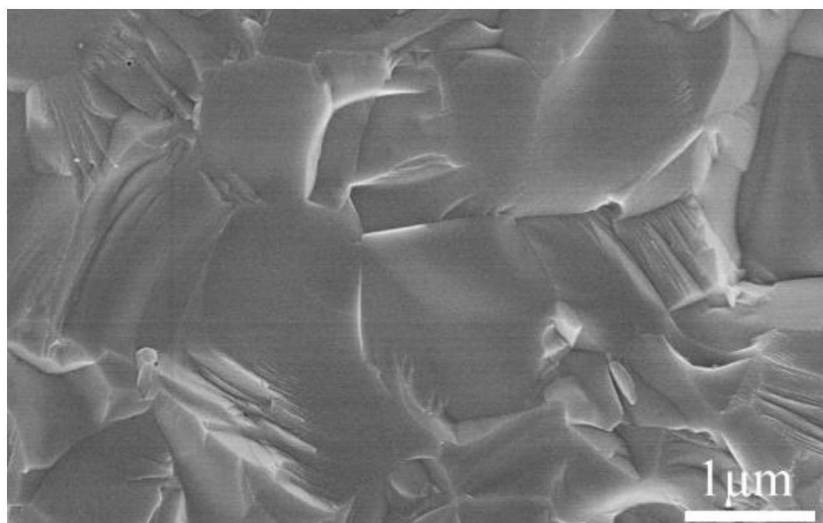


图4

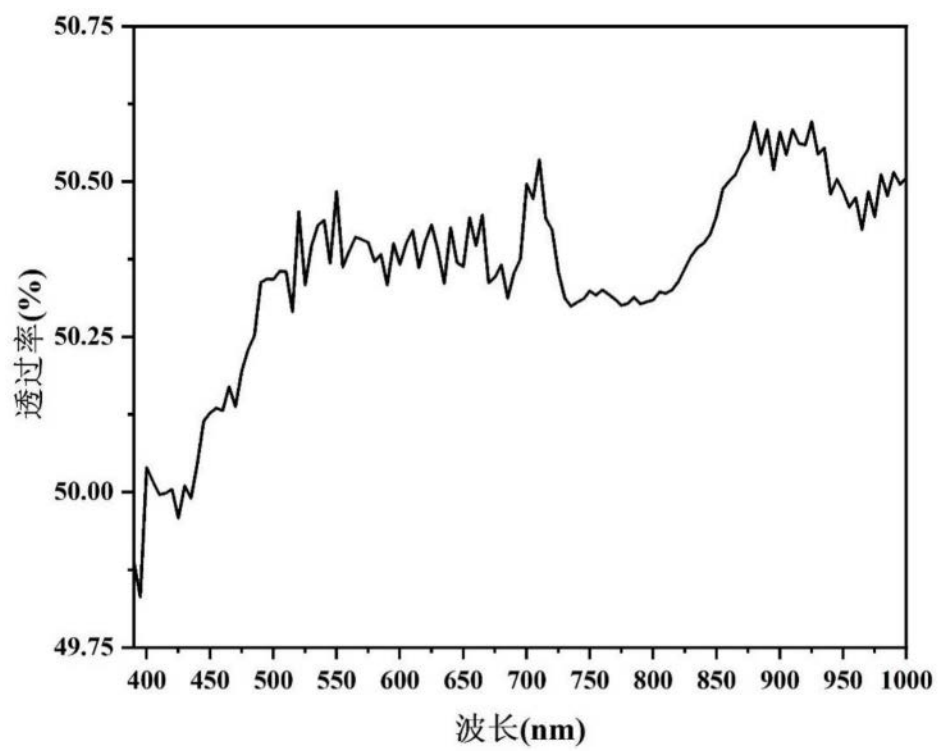


图5