

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C03C 10/16
C03C 3/247

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98807447.8

[43]公开日 2000 年 8 月 30 日

[11]公开号 CN 1265083A

[22]申请日 1998.6.11 [21]申请号 98807447.8
[30]优先权
[32]1997.7.24 [33]US [31]60/053,588
[86]国际申请 PCT/US98/12262 1998.6.11
[87]国际公布 WO99/05071 英 1999.2.4
[85]进入国家阶段日期 2000.1.21
[71]申请人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州
[72]发明人 P·A·蒂克

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

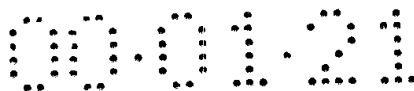
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 透明氟化镧玻璃—陶瓷
[57]摘要

本发明涉及一种透明玻璃—陶瓷材料,它包含玻璃基质和玻璃基质中的氟化镧晶体的晶体相,其中所述的透明玻璃—陶瓷材料不包括二氧化硅。本发明还涉及制备该透明玻璃—陶瓷材料的方法。

ISSN 1000-8427 4

1. 一种透明玻璃—陶瓷材料，其特征在于它包含玻璃基质和玻璃基质中的氟化镧晶体的晶体相，其中所述的透明玻璃—陶瓷材料不包括二氧化硅。
2. 如权利要求 1 所述的透明玻璃—陶瓷材料，其特征还在于所述的氟化镧晶体具有均匀的粒径分布。
3. 如权利要求 2 所述的透明玻璃—陶瓷材料，其特征还在于所述的氟化镧晶体的粒径不大于 15nm。
4. 如权利要求 1 所述的透明玻璃—陶瓷材料，其特征还在于其中的透明玻璃—陶瓷材料包含 45-55%重量的 LaF_3 ，20-25%重量的 B_2O_3 ，10-20%重量的 Al_2O_3 和 10-15%重量的 BaF_2 。
5. 如权利要求 4 所述的透明玻璃—陶瓷材料，其特征在于它还包含 0-15%重量的 PbF_2 ，0-10%重量的 Y_2O_3 和 0-10%重量的 Ta_2O_5 。
6. 如权利要求 4 所述的透明玻璃—陶瓷材料，其特征还在于它还包含一种或多种附加的稀土元素氟化物或氧化物，其含量不超过 5%重量。
7. 如权利要求 6 所述的透明玻璃—陶瓷材料，其特征还在于所述的附加稀土元素选自 Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 或 Lu。
8. 如权利要求 7 所述的透明玻璃—陶瓷材料，其特征还在于所述的附加的稀土元素完全包含在晶体相中。
9. 如权利要求 7 所述的透明玻璃—陶瓷材料，其特征还在于所述的附加的稀土元素既包含在玻璃基质中，又包含在晶体相中。
10. 一种透明玻璃—陶瓷材料的制备方法，其特征在于它包括以下步骤：
提供玻璃基质并
在一定的条件下处理该玻璃基质，这些条件能有效地生产该包括玻璃基质以及在该玻璃基质中的氟化镧晶体的晶体相的透明玻璃—陶瓷材料，其中所述的透明玻璃—陶瓷材料不包括二氧化硅。
11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征还在于其中所述的透明玻璃—陶瓷材料包含 45-55%重量的 LaF_3 ，20-25%重量的 B_2O_3 ，10-20%重量的 Al_2O_3 和 10-15%重量的 BaF_2 。
12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征还在于其中所述的透明玻璃—陶瓷材



料还包含 0-15%重量的 PbF_2 ，0-10%重量的 Y_2O_3 和 0-10%重量的 Ta_2O_5 。

13. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于其中所述的透明玻璃-陶瓷材料还包含一种或多种附加的稀土元素氟化物或氧化物，其含量不超过 5%重量。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于其中所述的附加稀土元素选自 Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 或 Lu。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征还在于所述的附加的稀土元素完全包含在晶体相中。

16. 如权利要求 14 所述的方法，其特征还在于所述附加的稀土元素既包含在晶体相中，又包含在玻璃基质中。

17. 如权利要求 10 所述的方法，其特征还在于所述的提供玻璃基质步骤包括熔融玻璃基质以产生玻璃熔体，以及将玻璃熔体成形为玻璃形状。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征还在于所述的熔融步骤是在约 1000-1200°C 温度、实施约 0.25-2 小时。

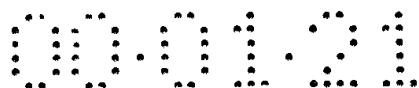
19. 如权利要求 10 所述的方法，其特征还在于所述的处理玻璃基质步骤包括加热该玻璃基质形成含有在玻璃基质内的氟化镧晶体的晶体相的透明玻璃-陶瓷材料。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其特征还在于所述的加热步骤包括约在 600-700°C 温度加热所述的玻璃基质。

21. 按照权利要求 10 所述方法制备的产品。

22. 按照权利要求 17 所述方法制备的产品。

23. 按照权利要求 20 所述方法制备的产品。



说明书

透明氟化物玻璃-陶瓷

本发明领域

本发明涉及透明玻璃陶瓷材料以及制备该方法。

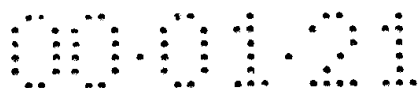
本发明的背景技术

近年来，能产生有效的频率上变换的透明材料(主要是各种掺稀土离子的氟化物玻璃和晶体)，受到广泛的关注，因为使用这些材料能够得到蓝色或绿色的固体激光器。氟化物玻璃和单晶体之间在频率上变换效率方面并无显著的差别，但由氟化物玻璃可拉制出含少量稀土离子的单模光纤，得到效率很高的蓝色或绿色的上变换光纤激光器。遗憾的是，重金属氟化物玻璃具有一些不利的特性，从而限制了它们的应用。更加值得注意的是重金属氟化物玻璃对反玻璃化的抵抗力较差。授予 Mimura 等人的美国专利 4,674,835 论述了重金属氟化物玻璃的结晶化问题，其中的一个实例被称之为 ZBLAN，以及由其产生的光散射问题。

重金属氟化物玻璃非常易于反玻璃化，也对制造大预制棒产生问题。在制备预制棒过程中，在芯部和包层之间的界面处发生结晶化，会在使用最普通的方法来制备光纤时产生一些问题。这就是说，重金属氟化物玻璃十分易于发生非均匀成核，其后果是在芯部和包层间的界面发生结晶化，特别是在光纤的拉制过程中。所得到的光纤会因光纤内的晶体而产生严重的散射损耗。

当在玻璃组合物中加入了赋予芯和包层以不同的折射率的离子时，重金属氟化物玻璃的反玻璃化会更为加剧。例如，额外的稀土金属离子掺杂，也会降低这些玻璃的稳定性。由于这些问题，人们集中于研究能降低玻璃的反玻璃化倾向并增加其化学稳定性的添加剂。此外，制备氟化物玻璃要求将形成玻璃的组分再加热至其软化温度，该温度一般比玻璃转变温度高 75℃，而且氟化物玻璃不能在空气中熔融，而要求一个无水的惰性气体环境。

大多数氧化物玻璃(如二氧化硅)比氟化物玻璃在化学上和力学上稳定得多，而且更容易制备，并更容易制成棒、光纤或平面波导。遗憾的是，由于其声子能量较大，石英玻璃的红外上变换效率很低。还发现在某些氟化物玻璃中加入氧化物可以改进其稳定性，但这并不足取，因为即使加入少量的氧化物，也会显著淬灭其上变换亮度。



早在 1975 年, Auzel 等人在 J. Electrochem. Soc., 122:101(1975) 上报了一种有趣的红外(“IR”)上变换材料, 这些上变换材料是由经典的形成玻璃的氧化物 SiO_2 , GeO_2 , P_2O_6 等与 PbF_2 和稀土氧化物制得的, 并且其上变换效率接近 $\text{LaF}_3:\text{Yb}:\text{Er}$ 磷的两倍。由于这些类型的材料是由玻璃相和晶体相的混合物所组成, 并且所包埋的晶体的颗粒尺寸是很大的(接近 $10\mu\text{m}$), 它们是不透明的。

在 Wang 等人的“掺 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的用以产生有效的频率上变换的新颖透明的玻璃陶瓷” 应用物理通信 (Appl. Phys. Lett.), 63(24): 3268-70 (1993), 描述了包含声子能量大的氧化物(例如 SiO_2 和 $\text{AlO}_{1.5}$), 但是比氟化物玻璃呈现更有效的红外至可见上变换的透明氧氟化物玻璃陶瓷(也称之为玻璃陶瓷)。Wang 的组合物(按照摩尔%表示)包含:

SiO_2	30	CdF_2	20
$\text{AlO}_{1.5}$	15	YbF_3	10
PbF_2	24	ErF_3	1

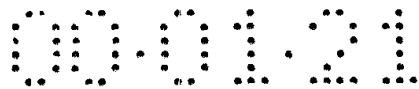
将由该组合物制备的玻璃在 470°C 温度下加热处理以产生纳米微晶, 该文的作者声称这不会降低其透明度。作者断言热处理时 Yb^{3+} 离子和 Er^{3+} 离子优先从前体玻璃中分离出来并溶入纳米微晶。该纳米微晶的尺寸据作者估计为约 20nm ; 这种尺寸是如此之小以致于光散射损耗极微。据作者报道他们的产品的频率上变换效率约为由其前体玻璃和其它含氟玻璃所测得的 2—10 倍。然而, 在 Wang 的玻璃中所形成的晶体具有立方晶格结构, 这限制了某些可以结合进入晶体相的三价稀土元素的浓度。用这些材料的另一个问题是在配方中需要镉。而镉是致癌物质, 因此它的使用受到限制。因此, 对于任何大规模的制造过程这种类型玻璃是不合要求的。

本发明的目的是克服上述的这些缺陷。

本发明的概述

本发明涉及一种透明玻璃—陶瓷材料, 这种透明玻璃—陶瓷材料包括玻璃基质以及在该玻璃基质中的氟化镧晶体的晶体相, 其中上述的透明玻璃—陶瓷材料不包括二氧化硅。

本发明的另一方面涉及一种透明玻璃—陶瓷材料的制备方法, 这种方法包括提供一种玻璃基质并在一定的条件下处理该玻璃基质以有效地生产该包括玻璃基



质以及在该玻璃基质中的氟化镧晶体的晶体相的透明玻璃-陶瓷材料，其中所述的透明玻璃-陶瓷材料不包括二氧化硅。

在某些用途中极其希望含有晶体的透明玻璃，这些用途要求玻璃易于熔融或成形并且包含一种晶体，其中所述的晶体本身难以合成或合成的成本昂贵。含有氟化镧晶体的这种透明玻璃尤其是合乎需要的，其中该晶体本身提供了所需要的特性(例如旋光性)。此外，本发明的玻璃-陶瓷易于生产并且在空气中可以在较低的温度下熔融(相对于许多硅酸盐玻璃)。此外氟化镧具有突出的优点，它能够将任意的稀土元素高浓度地接纳至它的晶体结构中，并且不是致癌的。

本发明附图简述

图 1 是本发明的玻璃-陶瓷的发射光谱与氟化物玻璃的发射光谱在 1550nm 处的比较图。

图 2 是本发明前体玻璃的 X 射线衍射图谱。

图 3 是本发明玻璃-陶瓷的 X 射线衍射图谱。

图 4 是一差热分析(“DTA”)曲线，显示了本发明的玻璃转化温度(T_g)以及生产本发明的玻璃-陶瓷所需要的晶体化温度。

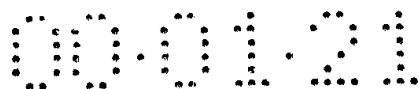
图 5 是表示形成本发明玻璃-陶瓷的最佳区域图。

本发明详细说明

本发明涉及一种透明玻璃-陶瓷材料，这种透明玻璃-陶瓷材料包括玻璃基质以及在该玻璃基质中的氟化镧晶体的晶体相，其中上述的透明玻璃-陶瓷材料不包括二氧化硅。

本发明的另一方面涉及一种透明玻璃-陶瓷材料的制备方法，这种方法包括提供一种玻璃基质并在一定的条件下处理该玻璃基质以有效地生产该包括玻璃基质以及在该透明玻璃-陶瓷材中的氟化镧晶体的晶体相的透明玻璃-陶瓷材料，其中所述的透明玻璃-陶瓷材料不包括二氧化硅。

所述的透明玻璃-陶瓷材料较佳的包括具有均匀尺寸分布和粒子间隔为 10-40nm 的氟化镧晶体。此外，晶体相的每个晶体的尺寸较佳的是在约 5-15nm 的范围。另一方面，本发明的玻璃-陶瓷材料较佳的包含约 5-30%(体积)的晶体。这样就生产了一种“超透明”的玻璃-陶瓷，这种“超透明”的玻璃-陶瓷可用于掺入活性稀土元素。“超透明”表示掺入有活性稀土离子的本发明的玻璃-陶瓷材料具有与玻璃不相上下的光散射性质，尤其是它具有很小的光散射损耗。



符合要求的透明玻璃-陶瓷组合物包括 45-55% (重量) 的 LaF_3 , 20-25% (重量) 的 B_2O_3 , 10-20% (重量) 的 Al_2O_3 和 10-15% (重量) 的 BaF_2 , 组合物也可任选地包括 0-15% (重量) 的 PbF_2 , 0-10% (重量) 的 Y_2O_3 和 0-10% (重量) 的 Ta_2O_5 。

此外, 所述的透明玻璃组合物可以包括一种或多种除镧以外的稀土元素的氟化物或氧化物。较佳的组合物包括 0-5% (重量) 的这些附加的稀土元素的氟化物或氧化物。这些附加的稀土元素为 Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu。

这些稀土元素可以完全被包含在晶体相内。另外, 这些稀土元素也可既包含在玻璃基质内又包含在晶体相内。

所述的透明玻璃-陶瓷材料的生产, 是通过提供一种玻璃基质, 并在一定的条件下处理该玻璃基质以有效地生产所述包括玻璃基质以及在该玻璃基质中的氟化镧晶体的晶体相的透明玻璃-陶瓷材料, 其中所述的玻璃-陶瓷材料不包括二氧化硅。

任选地, 所述的玻璃基质是以成形的玻璃形状提供的。另一种方式, 玻璃基质是通过生产玻璃基质来提供的。玻璃基质可通过传统的制造玻璃程序来生产的。例如, 包括醇盐以及用以配制生产具有所需要的组分的玻璃基质的玻璃组分被用于溶胶-凝胶法来生产玻璃基质, 例如授予 Mathur 的美国专利 5,494,863 所揭示的, 该专利在此处引用参考。此外, 例如可用化学气相沉积技术来生产该玻璃基质。

提供玻璃基质的特别好的途径是通过传统的熔融和成形工艺来生产玻璃基质。较好的制造所述的玻璃基质的方法是首先将各配料组分一起熔融以得到玻璃熔融物, 所述的配料组分是计算好能产生具有所需要组分的玻璃基质的。重要的是不使用二氧化硅。较佳的是, 所述的玻璃组分在约 1000-1200°C 的温度下熔融约 0.25-2 小时。然后, 所述的熔融玻璃成形为玻璃形状。合适的成形过程包括轧制, 压制, 浇铸, 或纤维拉伸。较好的玻璃形状是扁块, 棒状, 片状或纤维状。

然后, 在一定的条件下处理所提供的玻璃基质, 这些条件能有效生产透明玻璃-陶瓷材料, 该透明玻璃-陶瓷材料具有玻璃基质, 并在玻璃基质中具有氟化镧晶体的晶体相。

较好的处理步骤是加热玻璃基质以使玻璃基质陶瓷化。加热步骤被设计成可加速相分离和氟化镧相的晶体化, 以产生在玻璃基质中包括氟化镧晶体相的玻璃-陶瓷材料。较好的是, 在约 600-700°C 的温度的加热步骤中加热所述的玻璃材料。确切的加热处理温度取决于氟化镧相的晶体化性能, 它可以通过差热分析测得。

然后使所述的玻璃基质冷却至室温。较好的是将制品迅速地冷却到退火温度(约 560℃)，然后在足以除去残留应力的速率下进行冷却。

在需要得到易于熔融或易于成形的玻璃基质时，或者玻璃基质所包含的晶体相难以产生或产生的成本较为昂贵时，所述的透明玻璃-陶瓷材料尤为有用。

此外，当其中的晶体作为其它稀土元素的选择性的宿主时，在玻璃基质中包括氟化镧晶体的透明玻璃-陶瓷材料特别有用。在陶瓷化以后，掺有 ErF_3 的氟化镧玻璃的发射光谱中所观察到剧烈的变化，标志稀土元素显著地分布至晶体相中。

稀土元素并不必要完全分布在晶体相中。对于某些应用，例如增益展平的放大器，最好的情况可能是 Er^{3+} 在玻璃基质中和在结晶相中二者的结合。这样可以调节氟化镧晶体的晶格位置的大小和几何形状，从而优化掺杂的镧系离子的局部环境。

实施例

实施例 1

按照下述的方法制备各种前体玻璃材料。将计算的可制得所需要的组合物的形成玻璃的配料进行混合，将该混合物置于带盖的白金坩埚内在 1200℃ 空气中熔融 1-2 小时以得到玻璃熔体。然后将该玻璃熔体浇铸产生前体玻璃。

所得到的代表性前体玻璃组合物的例子列于下表 1。为了通过陶瓷化产生本发明的透明玻璃-陶瓷组合物，具有透明玻璃外观的前体玻璃是需要的。

因此，组合物 1-3, 7, 11, 18, 21, 27-30, 34, 35, 41 和 42 是所需要的前体玻璃。图 5 说明了形成所需要的前体玻璃的最佳区域。

表 1

编号	La ₂ O ₃	LaF ₃	B ₂ O ₃	PbF ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZnF ₂	BPO ₄	BaF ₂	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	外观
1	50		25									25	透明玻璃
2	37.5	12.5	25									25	透明玻璃
3	12.5	37.5	25									25	透明玻璃
4		50	25									25	晶体/玻璃
5		50	25		25								晶体/玻璃
6		40	25		25						10		反玻璃化
7		40	25		25	10							透明玻璃
8		50	20	10							10		相分离
9		50	20		25	5							反玻璃化
10		50	25		15	10							朦胧玻璃
11		50	25		10	15							透明玻璃
12		50	25			25							不熔
13		50	25		5	15		5					晶体玻璃
14		50	25		5	20		5					不熔
15		50	25			15		10					部分熔化
16		50	20		15	15							表面结晶/ 玻璃
17		50	15		25	10							反玻璃化
18		50	25	5	5	15							透明玻璃
19		50	25	10		15							反玻璃化
20		45	25	10		15							5ErF ₃ , 透明玻璃
21		50	25	10		15							透明玻璃

表 1 (续)

编号	La ₂ O ₃	LaF ₃	B ₂ O ₃	PbF ₂	PbO	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZnF ₂	BPO ₄	BaF ₂	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	外观
22		50		10		15			2.5				不熔
23		50	25	10		7.5	7.5						表面反玻璃化
24		50	20	15		7.5	7.5						反玻璃化
25		50	25			7.5	7.5	10					反玻璃化
26		50	20	10		15			5				反玻璃化
27		50	25	10		10				5			透明玻璃
28		50	25	10		5				10			透明玻璃
29		50	25	5		10				10			透明玻璃
30		50	25			10				15			透明玻璃
31		50	20			10				15	5		表面反玻璃化
32		50	20			10				20			表面反玻璃化
33		50	22.5			15				10			2.5AgF, 反玻璃化
34		50	25			10				15			透明玻璃
35		50	25			10				15			透明玻璃
36		50	22.5			17.5				10			少量晶体
37		50	22.5			12.5	5			10			透明玻璃
38		50	20			12.5	7.5			10			表面反玻璃化
39		50	22.5			10	5			10			2.5A ₂ F ₃ , 表面晶体
40		50	22.5			5	5			12.5			5 AlF ₃ , 表面晶体
41		50	20			10	5			10		5	透明玻璃
42		50	15			10	5			10		10	透明玻璃

实施例 2

首先按照实施例 1 所述的方法制备前体玻璃，制备带有氟化镧晶体的透明玻璃-陶瓷材料，所述的玻璃陶瓷材料具有如下表 2 所示的组分。然后使所述的前体玻璃在 680℃ 陶瓷化以得到所需要的透明玻璃-陶瓷材料。

LaF ₃	47.5% 重量
B ₂ O ₃	25% 重量
PbF ₂	10% 重量
Al ₂ O ₃	15% 量
Er ₂ O ₃	2.5% 重量

图 1 中表示了本实施例样品(线 1)的发射光谱与纯氟化物玻璃(线 2) 的发射光谱在 1550nm 处的比较。重要的是透明玻璃-陶瓷具有长的、很平的曲线平稳段，延伸至 1560nm，表示这种材料由于在该区域具有均匀的增益，因而适用于作为放大器的基质。

实施例 3

按实施例 2 所述的方法制备含有氟化镧晶体、并含有下表 3 所示的组分的透明玻璃-陶瓷。

LaF ₃	50% 重量
B ₂ O ₃	20% 重量
Al ₂ O ₃	10% 重量
PbO	20% 重量

如图 2 所示，熔融后但是在陶瓷化前，X 射线衍射表明所述的前体材料是玻璃，不存在晶体相。如图 3 所示，陶瓷化以后的玻璃陶瓷中存在 LaF₃ 晶体相。

实施例 4

制备含有氟化镧晶体、并含有下表 4 所示的组分的透明玻璃-陶瓷。

LaF ₃	50%重量
B ₂ O ₃	25%重量
Al ₂ O ₃	15%重量
PbF ₂	10%重量

如图 4 所示, 差热曲线表明所述的组合物的玻璃化转变温度(T_g)约为 550℃, 而陶瓷化温度(T_c)接近 700℃。更具体地, 起始 T_g 为 567℃, 中点为 575℃。在温度接近 890℃时发生另一不需要的晶体化, 表明需要较低的陶瓷化温度来产生本发明的玻璃-陶瓷材料。

形成本发明玻璃-陶瓷四组分系统的最佳区域如图 5 所示。在这个模型中, 玻璃陶瓷包括 50%(重量)的 LaF₃, 和 50%(重量)的(B₂O₃+BaF₂+Al₂O₃)。图 5 所指出的区域代表组分 B₂O₃, BaF₂ 和 Al₂O₃ 的较佳区域。

虽然为了说明目的而详细描述了本发明, 但应理解这些详述仅仅是为了说明本发明的目的, 本领域普通技术人员在不背离本发明下述权利要求的精神和范围的基础上可以作各种变化。

00-01-21

说明书附图

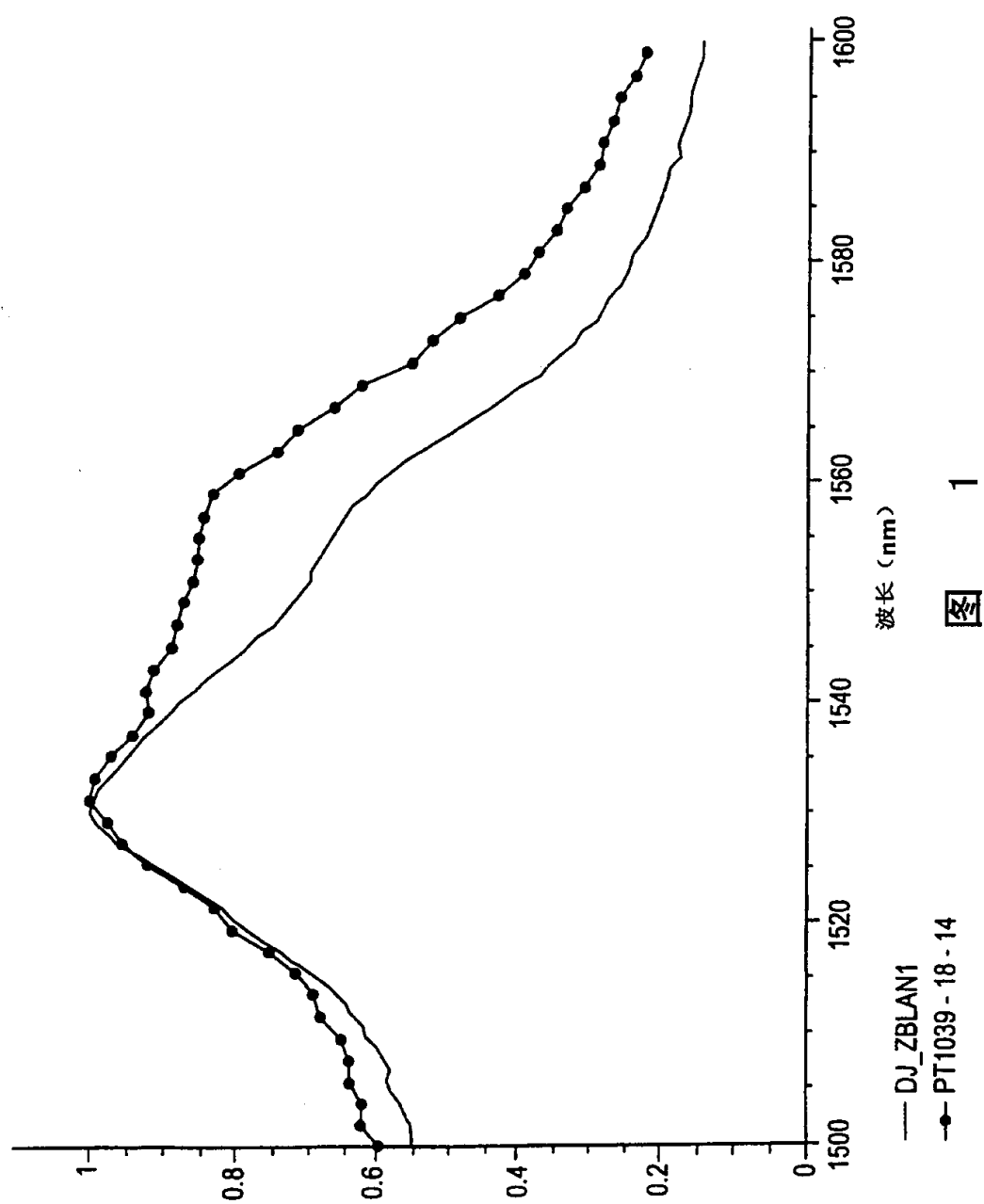


图 1

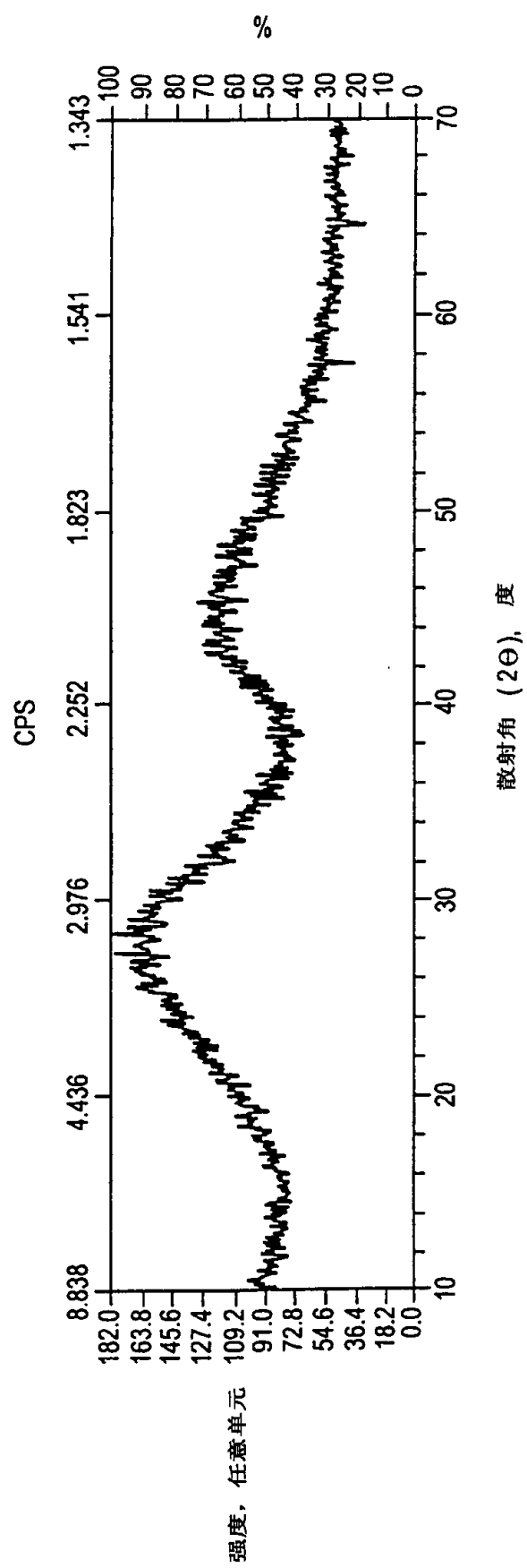


图 2

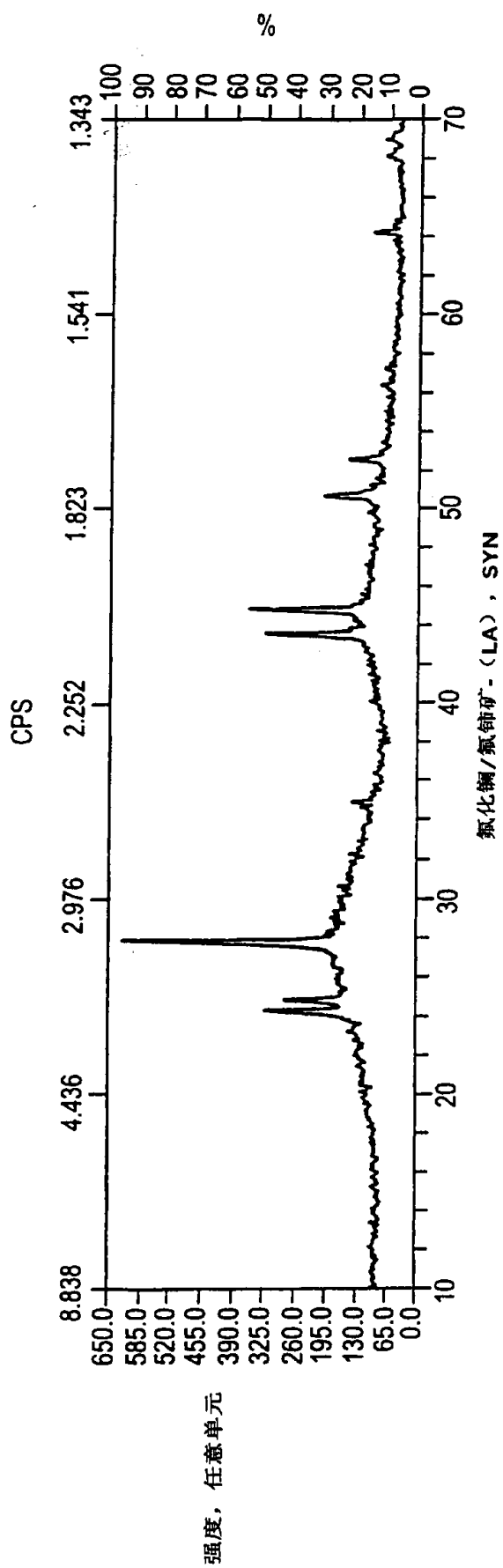


图 3A

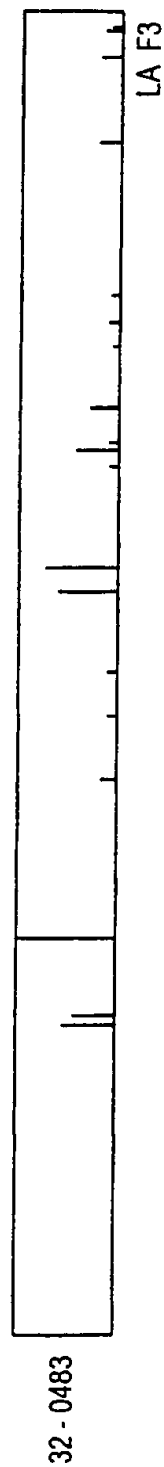


图 3B

000121

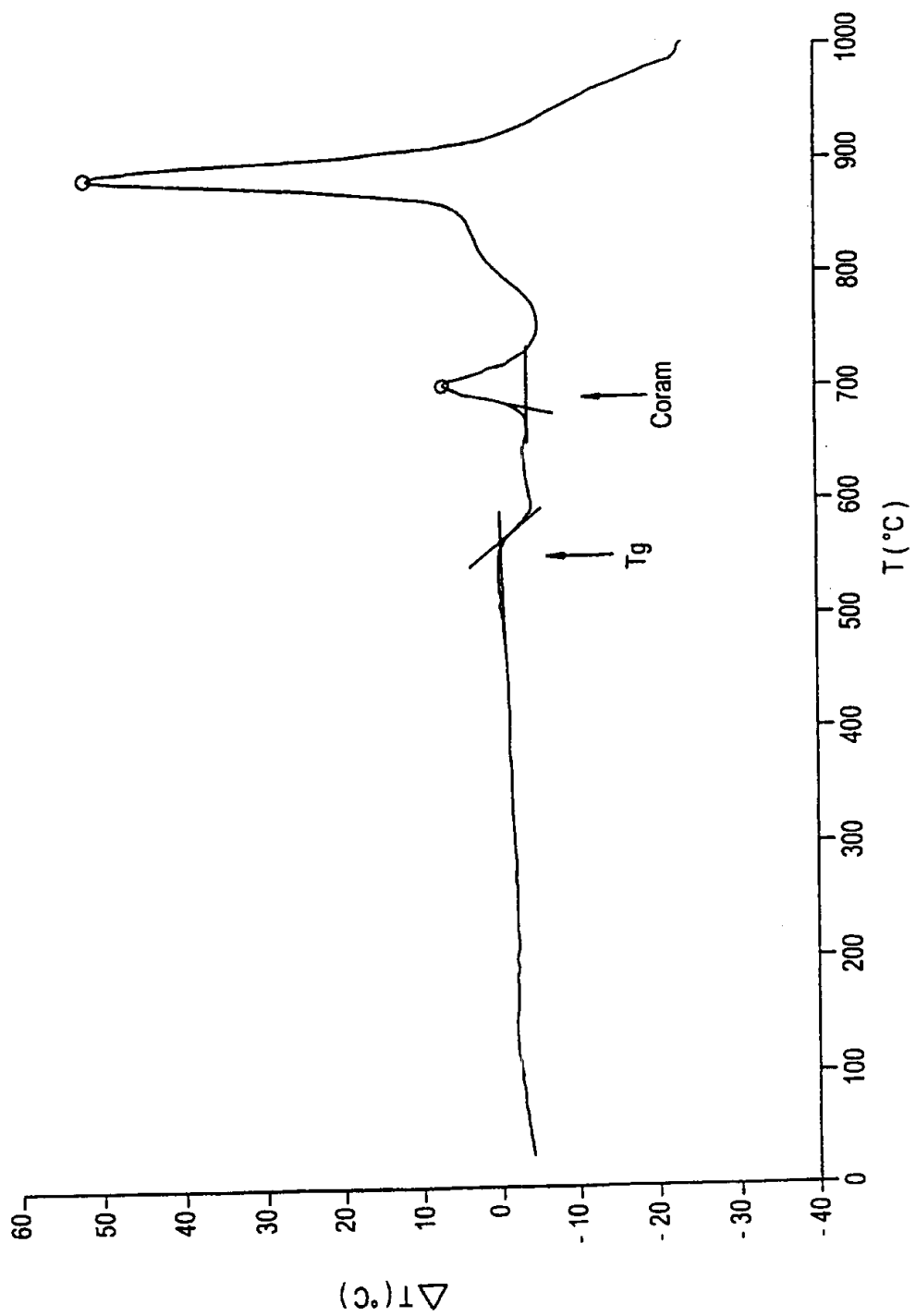
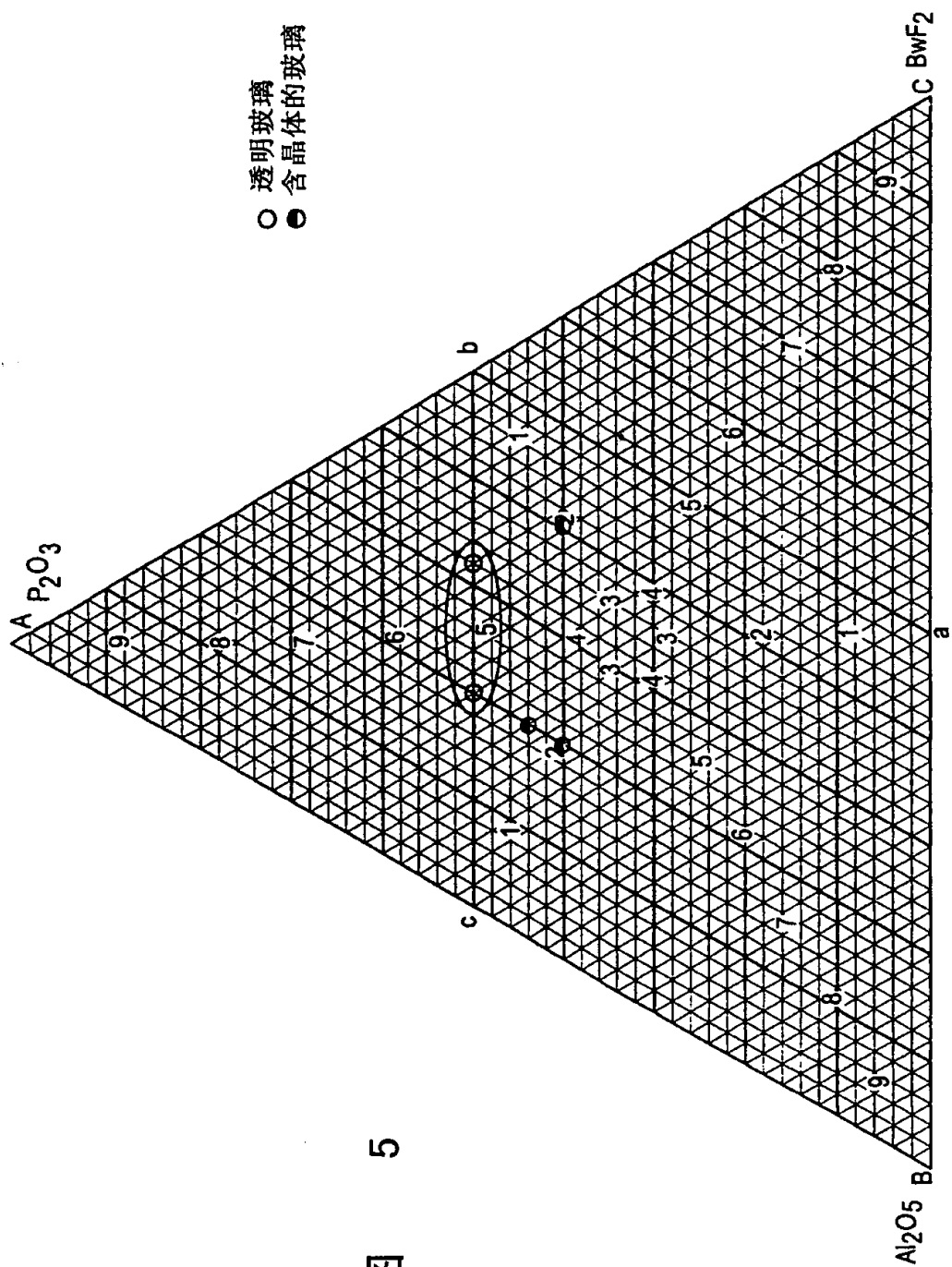


图 4



5

图