

稀土及非稀土掺杂的铈酸盐及其混晶发光材料及熔体法晶体生长方法

申请号: [201110121349.7](#)

申请日: 2011-05-12

申请(专利权)人 [中国科学院安徽光学精密机械研究所](#)
地址 [230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖路350号](#)
发明(设计)人 [张庆礼 殷绍唐 孙敦陆 许兰 刘文鹏 罗建乔 杨华军 周鹏宇 高进云](#)
主分类号 [C09K11/78 \(2006.01\) I](#)
分类号 [C09K11/78 \(2006.01\) I](#) [C30B29/30 \(2006.01\) I](#)
公开(公告)号 [102241980A](#)
公开(公告)日 [2011-11-16](#)
专利代理机构 [安徽合肥华信知识产权代理有限公司](#) [34112](#)
代理人 [余成俊](#)



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102241980 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 201110121349. 7

(22) 申请日 2011. 05. 12

(71) 申请人 中国科学院安徽光学精密机械研究所

地址 230031 安徽省合肥市蜀山区蜀山湖路
350 号

(72) 发明人 张庆礼 殷绍唐 孙敦陆 许兰
刘文鹏 罗建乔 杨华军 周鹏宇
高进云

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

C09K 11/78 (2006. 01)

C30B 29/30 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

稀土及非稀土掺杂的铈酸盐及其混晶发光材料及熔体法晶体生长方法

(57) 摘要

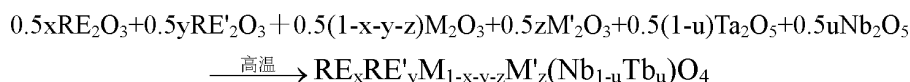
本发明公开了稀土及非稀土掺杂的铈酸盐及其混晶发光材料及其熔体法晶体生长方法, 按比例将配制好的原料充分混合、压制成形、高温烧结后, 成为晶体生长的起始原料; 生长起始原料放入坩埚经加热充分熔化后, 成为熔体法生长的初始熔体, 然后可用熔体法如提拉法、坩埚下降法、温梯法及其它熔体法来进行生长获得的分子式为 $RE_x RE'_y M_{1-x-y-z} M'_z (Nb_{1-u} Tb_u) O_4$ 的发光材料, 本发光材料有高的阻止本领、高的发光效率和快衰减时间的优点, 可用作激光工作物质和高能射线、高能粒子等的探测材料。

1. 稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料,其特征在於:化合物的分子式表示为 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Nb_{1-u}Tb_u)O_4$,其中:RE、RE' 代表稀土 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Er、Ho、Tm、Yb 和非稀土 Bi、Ti、Cr、Ta 元素, M' 和 M 为 Sc、Y、La、Gd、Lu, x、y 和 z 的取值范围为: $0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5$, 且 $0 < x+y+z < 1$, u 的取值范围为 $0 \leq u \leq 0.5$ 。

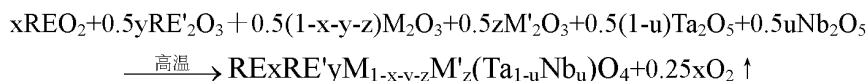
2. 如权利要求 1 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法,其特征在於:包括以下步骤:

(1) $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Nb_{1-u}Tb_u)O_4$ 晶体生长原料的配料:

A、当 RE、RE' 均不为 Ce 时,采用 RE_2O_3 、 RE'_2O_3 、 M_2O_3 、 M'_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 作为原料,按如下化合式进行配料,充分混合均匀后,在高温下发生固相反应后获得生长晶体所需的多晶原料:



B、当 $RE = Ce$ 、 $RE' \neq Ce$ 时,以及 $RE = Ti$ 、 $RE' \neq Ti$ 时,采用 REO_2 、 RE'_2O_3 、 M_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 作为原料,按如下化合式进行配料,充分混合均匀后,在高温下发生固相反应后获得生长晶体所需的多晶原料:



C、由于晶体生长中存在杂质分凝效应,生长出的晶体成分和配料成分会有差别,但各组分的剂量在权利要求 1 所指明的范围之内;

(2) 原料的压制和烧结:需要对步骤 (1) 中配好的原料进行压制和烧结,压制成形,烧结温度在 $750 \sim 1700^\circ\text{C}$ 之间,烧结时间为 $10 \sim 72$ 小时;也可以把烧结过程和生长过程合起来,压制成形后的原料不经烧结而直接用作生长晶体的原料;

(3) 把步骤 (2) 制得的晶体生长初始原料放入生长坩埚内,通过加热并充分熔化,获得晶体生长初始熔体;然后采用熔体法晶体生长工艺——提拉法、坩埚下降法、温梯法、区熔法、微向下提拉法 (μ -PD 法)、热基座法晶体生长方法进行生长。

3. 根据权利要求 2 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法,其特征在於:不采用籽晶定向生长,以及采用籽晶定向生长;对于采用籽晶定向生长,籽晶为 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Ta_{1-u}Nb_u)O_4$ 单晶,籽晶方向一般为晶体的二次对称轴方向,以及其它任意方向。

4. 根据权利要求 2 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法,其特征在於:所述配料中,所用原料 TiO_2 、 CeO_2 、 RE_2O_3 、 RE'_2O_3 、 M_2O_3 、 M'_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 ,可采用相应的 Ti、Ce、RE、RE'、M、M'、钽、铌的其它化合物代替,原料合成方法包括高温固相反应、液相合成、气相合成方法,但需满足能通过化学反应能最终形成化合物 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Ta_{1-u}Nb_u)O_4$ 这一条件。

5. 根据权利要求 2 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法生长方法,其特征在於:考虑晶体生长过程中的分凝效应,设所述 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Ta_{1-u}Nb_{u+\delta})O_{4+\delta}$ 晶体中某种元素的分凝系数为 k, $k = 0.01 \sim 1$, 则当所述的 (1) 步骤中 A、B 的化合式中该元素的化合物的质量为 W 时,则在配料中应调整为 W/k 。

稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料及熔体法晶体生长方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料和晶体生长领域,具体涉及稀土 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Ho、Tm、Yb 掺杂,以及非稀土 Bi、Ti、Cr、Ta 掺杂的铌酸钪、铌酸钇、铌酸镧、铌酸钪、铌酸镨及其混晶的发光材料,以及熔体法晶体生长方法。

技术背景

[0002] 寻找新型优异性能激光材料、闪烁体材料是当前固体激光技术、核物理、核医学、激光医学等领域的重要课题。

[0003] 在激光领域, YVO_4 、 GdVO_4 是高效激光基质,且通常采用提拉法来进行生长,但由于生长过程中存在 V 的挥发,致使获得高质量大尺寸的晶体较为困难。另外, Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Ho、Tm、Yb 离子是重要的激光激活离子,它们在紫外、可见和红外波段有很多重要的激光通道或发光波段,在通讯、存储、显示、激光医疗、科研等领域有非常重要的用途。例如: Yb^{3+} 的有近红外激光通道 ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, Nd^{3+} 有 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{9/2}$ 激光通道, Ho^{3+} 有 ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_{5/2}$ 、 ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ 、 ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 等激光通道, Er^{3+} 有 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 、 ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 等激光通道, Tm^{3+} 有 ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 、 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ 、 ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 、 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 等激光通道, Pr^{3+} 有 ${}^1\text{D}_1 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 、 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 、 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ 、 ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$ 、 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ 等激光通道, Eu^{3+} 有 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 等激光通道。另外, Cr^{3+} 也是重要的激光激活离子,它的激光通道有 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 、 ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 等。这些激光发射波长分布在可见到近红外波段,是工业、科研、医疗、信息和通讯等领域的重要光源。Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Ho、Tm、Yb、Cr、Ti、Bi、Ta 离子掺杂的铌酸钪、铌酸钇、铌酸钪、铌酸镨及其混晶发光材料可作为激光晶体,它们在熔体法晶体生长中不存在明显的组分挥发,相对容易获得优质的大尺寸激光晶体。它们是具有优良性能的激光晶体发光材料。

[0004] 在核医学成像和高能物理领域,需要探测高能粒子和射线,这要求发光材料有高的阻止本领、高的发效率和快衰减时间。稀土离子的 $5d \rightarrow 4f$ 跃迁是宇称允许跃迁,其衰减时间在数十纳秒或更快,因此是重要的快衰减发光激活离子, Bi 离子激活的发光材料发光衰减时间在微秒量级,同时,钽掺杂或非掺杂的铌酸钪、铌酸钇、铌酸钪、铌酸镨、铌酸镨及其混晶本身也有优良的发光性能,因此, Bi、Ce、Ta 掺杂的铌酸钪、铌酸钇、铌酸钪、铌酸镨也是性能优良的高能离子和射线探测材料,有望用于高能物理探测和核医学成像领域。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料及熔体法晶体生长方法,获得性能优良的发光材料,用于固体激光、高能物理和核医学领域。

[0006] 本发明的技术和实施方案如下:

[0007] 稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料,其特征在于:化合物的分子式表示为 $\text{RE}_x\text{RE}'_{1-x-y-z}\text{M}'_z(\text{Nb}_{1-u}\text{Tb}_u)\text{O}_4$, 其中: RE、RE' 代表稀土 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Er、Ho、

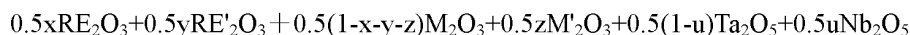
Tm、Yb 和非稀土 Bi、Ti、Cr、Ta 元素, M' 和 M 为 Sc、Y、La、Gd、Lu, x、y 和 z 的取值范围为: $0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5$, 且 $0 < x+y+z < 1$, u 的取值范围为 $0 \leq u \leq 0.5$ 。

[0008] 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

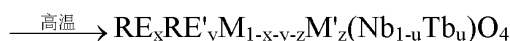
[0009] (1) $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Nb_{1-u}Tb_u)O_4$ 晶体生长原料的配料:

[0010] A、当 RE、RE' 均不为 Ce 时, 采用 RE_2O_3 、 RE'_2O_3 、 M_2O_3 、 M'_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 作为原料, 按如下化合式进行配料, 充分混合均匀后, 在高温下发生固相反应后获得生长晶体所需的多晶原料:

[0011]

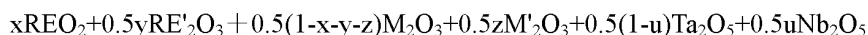


[0012]



[0013] B、当 $RE = Ce$ 、 $RE' \neq Ce$ 时, 以及 $RE = Ti$ 、 $RE' \neq Ti$ 时, 采用 REO_2 、 RE'_2O_3 、 M_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 作为原料, 按如下化合式进行配料, 充分混合均匀后, 在高温下发生固相反应后获得生长晶体所需的多晶原料:

[0014]



[0015]



[0016] C、由于晶体生长中存在杂质分凝效应, 生长出的晶体成分和配料成分会有差别, 但各组分的剂量在权利要求 1 所指明的范围之内;

[0017] (2) 原料的压制和烧结: 需要对步骤 (1) 中配好的原料进行压制和烧结, 压制成形, 烧结温度在 $750 \sim 1700^\circ\text{C}$ 之间, 烧结时间为 $10 \sim 72$ 小时; 也可以把烧结过程和生长过程结合起来, 压制成形后的原料不经烧结而直接用作生长晶体的原料;

[0018] (3) 把步骤 (2) 制得的晶体生长初始原料放入生长坩埚内, 通过加热并充分熔化, 获得晶体生长初始熔体; 然后采用熔体法晶体生长工艺——提拉法、坩埚下降法、温梯法、区熔、熔体法、微下降提拉法、热基座法晶体生长方法进行生长。

[0019] 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法, 其特征在于: 不采用籽晶定向生长, 以及采用籽晶定向生长; 对于采用籽晶定向生长, 籽晶为 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Ta_{1-u}Nb_u)O_4$ 单晶, 籽晶方向一般为晶体的二次对称轴方向, 以及其它任意方向。

[0020] 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法, 其特征在于: 所述配料中, 所用原料 TiO_2 、 CeO_2 、 RE_2O_3 、 RE'_2O_3 、 M_2O_3 、 M'_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 , 可采用相应的 Ti、Ce、RE、RE'、M、M'、钽、铌的其它化合物代替, 原料合成方法包括高温固相反应、液相合成、气相合成方法, 但需满足能通过化学反应能最终形成化合物 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Ta_{1-u}Nb_u)O_4$ 这一条件。

[0021] 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法生长方法, 其特征在于: 考虑晶体生长过程中的分凝效应, 设所述 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z-\delta}M'_z(Ta_{1-u+\delta'}Nb_{u+\delta''})O_{4+\delta}$ 晶体中某种元素的分凝系数为 k, $k = 0.01 \sim 1$, 则当所述的 (1) 步骤中 A、B 的化合式中该

元素的化合物的质量为 W 时,则在配料中应调整为 W/k。

[0022] 本发明的有益效果:本发明获得的发光材料有高的阻止本领、高的发光效率和快衰减时间,可用于固体激光、高能物理和核医学领域。

具体实施方案

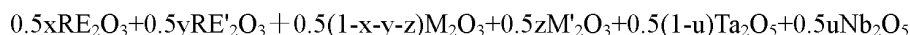
[0023] 稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料,其特征在于:化合物的分子式表示为 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Nb_{1-u}Tb_u)O_4$,其中:RE、RE' 代表稀土 Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Er、Ho、Tm、Yb 和非稀土 Bi、Ti、Cr、Ta 元素, M' 和 M 为 Sc、Y、La、Gd、Lu, x、y 和 z 的取值范围为: $0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5$, 且 $0 < x+y+z < 1$, u 的取值范围为 $0 \leq u \leq 0.5$ 。

[0024] 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法,其特征在于:包括以下步骤:

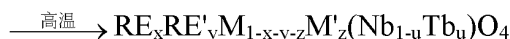
[0025] (1) $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Nb_{1-u}Tb_u)O_4$ 晶体生长原料的配料:

[0026] A、当 RE、RE' 均不为 Ce 时,采用 RE_2O_3 、 RE'_2O_3 、 M_2O_3 、 M'_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 作为原料,按如下化合式进行配料,充分混合均匀后,在高温下发生固相反应后获得生长晶体所需的多晶原料:

[0027]

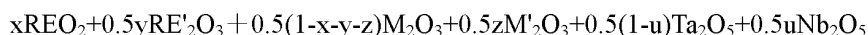


[0028]



[0029] B、当 $RE = Ce$ 、 $RE' \neq Ce$ 时,以及 $RE = Ti$ 、 $RE' \neq Ti$ 时,采用 REO_2 、 RE'_2O_3 、 M_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 作为原料,按如下化合式进行配料,充分混合均匀后,在高温下发生固相反应后获得生长晶体所需的多晶原料:

[0030]



[0031]



[0032] (需要考虑 Tb407、Pr 等特殊的常见稀土氧化物)

[0033] C、由于晶体生长中存在杂质分凝效应,生长出的晶体成分和配料成分会有差别,但各组分的剂量在权利要求 1 所指明的范围之内;

[0034] (2) 原料的压制和烧结:需要对步骤 (1) 中配好的原料进行压制和烧结,压制成形,烧结温度在 $750 \sim 1700^\circ\text{C}$ 之间,烧结时间为 $10 \sim 72$ 小时;也可以把烧结过程和生长过程结合起来,压制成形后的原料不经烧结而直接用作生长晶体的原料;

[0035] (3) 把步骤 (2) 制得的晶体生长初始原料放入生长坩埚内,通过加热并充分熔化,获得晶体生长初始熔体;然后采用熔体法晶体生长工艺——提拉法、坩埚下降法、温梯法、区熔法、微向下提拉法 (μ -PD 法)、热基座法晶体生长方法进行生长。

[0036] 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法,其特征在于:不采用籽晶定向生长,以及采用籽晶定向生长;对于采用籽晶定向生长,籽晶为 $RE_xRE'_yM_{1-x-y-z}M'_z(Ta_{1-u}Nb_u)O_4$ 单晶,籽晶方向一般为晶体的二次对称轴方向,以及其它任意方向。

[0037] 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法晶体生长方法,其特征在于:所述配料中,所用原料 TiO_2 、 CeO_2 、 RE_2O_3 、 $\text{RE}'_2\text{O}_3$ 、 M_2O_3 、 $\text{M}'_2\text{O}_3$ 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 ,可采用相应的 Ti、Ce、RE、RE'、M、M'、钽、铌的其它化合物代替,原料合成方法包括高温固相反应、液相合成、气相合成方法,但需满足能通过化学反应能最终形成化合物 $\text{RE}_x\text{RE}'_y\text{M}_{1-x-y-z}\text{M}'_z(\text{Ta}_{1-u}\text{Nb}_u)\text{O}_4$ 这一条件。

[0038] 所述的稀土及非稀土掺杂的铌酸盐及其混晶发光材料的熔体法生长方法,其特征在于:考虑晶体生长过程中的分凝效应,设所述 $\text{RE}_x\text{RE}'_y\text{M}_{1-x-y-z-\delta}\text{M}'_z(\text{Ta}_{1-u+\delta'}\text{Nb}_{u+\delta''})\text{O}_{4+\delta}$ 晶体中某种元素的分凝系数为 k , $k = 0.01 \sim 1$,则当所述的(1)步骤中 A、B 的化合物中该元素的化合物的质量为 W 时,则在配料中应调整为 W/k 。