



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103756672 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201410044353.1

(22) 申请日 2014.02.05

(73) 专利权人 上海科润光电技术有限公司

地址 201619 上海市闵行区洞泾镇洞泾工业
区洞舟路8号8栋

(72) 发明人 郑岩 边静宇 全丽华 陈磊
崔越 周蕾 余锡宾 李兴华

(51) Int. Cl.

C09K 11/56(2006.01)

G01J 1/58(2006.01)

审查员 张亚平

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种探测红外激光的绿色发光材料及制备

(57) 摘要

一种探测红外激光的绿色发光材料及制备，它包括 ZnS 基质材料，其中添加含有 Co、Cu、Tl 酸性化合物的激活剂，加入硫磺，并均匀混合，在硫的保护气氛中高温烧结成立方相结构发光材料，使用氨水与双氧水的混合液清洗，再使用去离子水清洗到中性，红外烘干；该红外激光探测绿色发光材料发射光谱在 520-540nm，制备成的红外电致发光探测器。可以用于对不可见近红外光实现定性定量的探测、跟踪、校对、识别，能够广泛应用在近红外激光探测、激光光斑显示、光信息存储、医学诊断等多学科技术领域。

1. 一种电致发光探测红外激光的绿色发光材料，它包括 ZnS 基质材料，其中添加含有 Co、Cu、Tl 酸性化合物的激活剂，加入硫磺，并均匀混合，在硫的保护气氛中高温烧结合成立方相结构发光材料，使用氨水与双氧水的混合液清洗，再使用去离子水清洗到中性，红外烘干；在基质材料每克重量中，添加主激活剂 Co 的浓度是 5×10^{-3} – 1×10^{-2} ，Cu 的浓度是 1×10^{-2} – 5×10^{-2} ，Tl 的浓度是 7×10^{-5} – 1×10^{-3} ；在硫的保护气氛中高温烧结温度在 600–800 度，烧结时间 8–12 小时，发光材料颗粒度 3–7 微米，粉末晶体结构处于立方相；该红外激光探测绿色发光材料发射光谱在 520–540nm，制备成的红外电致发光探测器，红外激光强度与发光材料工作电流成反比关系。

2. 如权利要求 1 所述一种电致发光探测红外激光的绿色发光材料，酸性化合物为：硫酸化合物、硝酸化合物、卤化物、醋酸化合物。

3. 如权利要求 1 所述一种电致发光探测红外激光的绿色发光材料，烧结后的发光材料，使用 15% 浓度的氨水与 20% 浓度的双氧水混合液浸泡发光材料 1 小时，反复 3 次，再使用去离子水清洗到中性。

4. 如权利要求 1 所述一种电致发光探测红外激光的绿色发光材料，混合液中加入碳酸铵、氯化铵，溶解后，清洗 3 次。

5. 如权利要求 1 所述一种电致发光探测红外激光的绿色发光材料，烧结后的发光材料，再在温度 250–350 度下退火 5–10 小时。

6. 如权利要求 1 所述一种电致发光探测红外激光的绿色发光材料，在基质材料每克重量中，添加辅助激活剂 In 的浓度是 1×10^{-5} – 1×10^{-3} ，或 Ga 的浓度是 1×10^{-5} – 1×10^{-3} 。

7. 一种电致发光探测红外激光的绿色发光材料的制备，它包括 ZnS 基质材料，其中添加含有 Co、Cu、Tl 酸性化合物的激活剂，加入硫磺，并均匀混合，在硫的保护气氛中高温烧结温度在 600–800 度，烧结时间 8–12 小时，发光材料颗粒度 3–7 微米，粉末晶体结构处于立方相；使用氨水与双氧水的混合液清洗，再使用去离子水清洗到中性，红外烘干；该红外激光探测绿色发光材料发射光谱在 520–540nm，制备成的红外电致发光探测器，红外激光强度与发光材料工作电流成反比关系。

一种探测红外激光的绿色发光材料及制备

技术领域

[0001] 本发明属于红外激光探测及发光材料应用技术领域。

背景技术

[0002] 红外激光是工业、医疗、军事等领域中常用产品,由于红外光具有人类视觉系统无法直接观察特点,所以对红外光的探测突显实际应用意义。现有使用发光材料探测红外光技术主要是通过上转换发光或红外猝灭技术,已经实现了近红外光的探测,其缺点是以光致发光探测红外光,其无法直接数值化测量红外光的强弱。

[0003] 已知的上转换发光材料、电子俘获发光材料主要为稀土氟化物及硫化锶钙等掺杂稀土激活剂,其吸收近红外能量后,产生发光,中国专利 85100247,中国专利 01142151.7,中国专利 96122293.X,中国专利 01138927.3,中国专利 01138920.6,中国专利 200710023804.3 对此已有揭示。

[0004] 以 ZnS 为基质的发光材料是最常见广泛应用的发光材料,如:电致发光材料、长余辉夜光材料、CRT 发光材料等,通常近红外光对其发光有严重的猝灭作用,同样 ZnS 基质材料中,添加含有 Pb、Cu 激活剂,经过高温烧结后制备出电子俘获发光材料,在红外线 800-2000nm 激励下产生绿色或橙色发光,以上中国专利 96121255.1、96247084.8、201010214340.6、201010214358.6、2013100020759 已有说明,它们都只能定性识别红外光,无法实现定量数值识别。

[0005] 本发明一种探测红外激光的绿色发光材料及制备,它包括 ZnS 基质材料,其中添加含有 Co、Cu、Tl 酸性化合物的激活剂的发光材料,其制备成器件后,可以用于对不可见近红外光实现定性定量的探测、跟踪、校对、识别,能够广泛应用在近红外激光探测、激光光斑显示、光信息存储等多学科技术领域。

发明内容

[0006] 一种红外激光探测绿色发光材料的制备,它包括 ZnS 基质材料,其中添加含有 Co、Cu、Tl 酸性化合物的激活剂,加入硫磺,并均匀混合,在硫的保护气氛中高温烧结成完全立方相结构发光材料,使用氨水与双氧水的混合液清洗,再使用去离子水清洗到中性,红外烘干;该红外激光探测绿色发光材料发射光谱在 520-540nm,制备成的红外电致发光探测器,红外激光强度与发光材料工作电流成反比关系。

[0007] 以硫化锌为基质的发光材料,常见的激活剂是 Cu、Ag 等,其通常的猝灭剂是 Co、Fe、Ni,尤其在现有电致发光材料中 Co、Fe、Ni 是损害发光性能的重要因素,本发明中适量控制 Co 含量,使用 Tl 补偿发光的损耗。

[0008] 本发明中的基质材料每克重量中,添加主激活剂 Co 的浓度是 5×10^{-3} - 1×10^{-2} , Cu 的浓度是 1×10^{-2} - 5×10^{-2} , Tl 的浓度是 7×10^{-5} - 1×10^{-3} 。本发明应该严格控制 Co 与 Tl 匹配浓度,否则将无红外猝灭或电致发光。在基质材料中可以加入辅助激活剂,其能够有效降低发光材料的工作初始启亮电压,在基质材料每克重量中,添加辅助激活剂 In 的浓度是

1×10^{-5} – 1×10^{-3} , 或 Ga 的浓度是 1×10^{-5} – 1×10^{-3} 。

[0009] 本发明中的在硫的保护气氛中高温烧结温度在 600–800 度, 烧结时间 8–12 小时, 发光材料颗粒度 3–7 微米, 粉末晶体结构处于立方相。以硫化锌为主的发光材料体系, 其粉末晶体多以六角相为主, 本发明中大量六角相的存在会提高电致发光强度, 损害红外反应的灵敏度。已知常规硫化锌的相变点温度在 1040 度附近, 因此低温长时间烧结有利于立方相的形成。但温度太低时不利于发光材料颗粒生长。

[0010] 烧结后的发光材料, 再在温度 250–350 度下退火 5–10 小时, 可以有效提高红外探测灵敏度范围。

[0011] 本发明中的激活剂酸性化合物为: 硫酸化合物、硝酸化合物、卤化物、醋酸化合物。激活剂是酸性化合物有利于与硫化锌的结合反应。

[0012] 本发明中的探测红外激光的绿色发光材料, 使用 15% 浓度的氨水与 20% 浓度的双氧水的混合液浸泡发光材料 1 小时, 反复 3 次, 再使用去离子水清洗到中性。混合液中加入碳酸氨、氯化氨有利于清洗, 将碳酸氨、氯化氨用水溶解后加入 15% 浓度的氨水与 20% 浓度的双氧水的混合液。

[0013] 本发明的一种红外激光探测绿色发光材料, 使用改进后的电致发光器件制备技术, 制备出红外探测器, 其在 AC110V–220V, 频率 50–400 赫兹下产生绿色发光, 发射光谱在 520–540nm, 当红外波段 0.7–4 微米光照射时, 电致发光被淬灭, 其电流消耗被改变, 红外辐射越强, 电致发光越弱, 电流消耗越少, 红外激光强度与发光材料工作电流成反比关系, 通过测量器件的电流变化, 推导出红外光源的照射强度。

[0014] 本发明制备的发光材料在紫外线下有微弱光致发光, 电致发光也弱于现有市场销售的电致发光材料, 但其具有灵敏的红外探测。

具体实施方式

[0015] 一种探测红外激光的绿色发光材料及制备, 它包括 ZnS 基质材料, 其中添加含有 Co、Cu、Tl 酸性化合物的激活剂, 加入硫磺, 并均匀混合, 在硫的保护气氛中高温烧结成立方相结构发光材料, 使用氨水与双氧水的混合液清洗, 再使用去离子水清洗到中性, 红外烘干; 该红外激光探测绿色发光材料发射光谱在 520–540nm, 制备成的红外电致发光探测器, 红外激光强度与发光材料工作电流成反比关系。

[0016] 本发明中的基质材料每克重量中, 添加主激活剂 Co 的浓度是 5×10^{-3} – 1×10^{-2} , Cu 的浓度是 1×10^{-2} – 5×10^{-2} , Tl 的浓度是 7×10^{-5} – 1×10^{-3} 。基质材料中同时加入严格比例的激活剂, 并充分均匀混合。辅助激活剂能够有效降低发光材料的工作初始启亮电压 30%, 在基质材料每克重量中, 添加辅助激活剂 In 的浓度是 1×10^{-5} – 1×10^{-3} , 或 Ga 的浓度是 1×10^{-5} – 1×10^{-3} 。

[0017] 本发明中的在硫的保护气氛中高温烧结温度在 600–800 度, 烧结时间 8–12 小时, 发光材料颗粒度 3–7 微米, 粉末晶体结构处于立方相。烧结可以使用封闭的管式电加热炉或箱式电路, 其中加入 10–30% 的硫磺做保护气氛, 不使硫化锌氧化。再在温度 250–350 度下退火 5–10 小时。

[0018] 本发明中的激活剂酸性化合物为: 硫酸化合物、硝酸化合物、卤化物、醋酸化合物, 使用硫酸、硝酸、盐酸、醋酸等, 如制备成硝酸铜、硝酸钴、硝酸铈、硫酸铜、硫酸钴、硫酸铈、硝酸镓、硝酸铟, 它们以溶液形式加入硫化锌中, 可以容易分散均匀, 如: 使用水调节硫化锌

糊状态,再加入硝酸铜、硝酸钴、硝酸铈,均匀搅拌,120 度干燥,加入硫磺粉研磨。本发明中不加入助溶剂,助溶剂会提高颗粒度,降低红外灵敏度。

[0019] 本发明中的探测红外激光的绿色发光材料制备,使用 15% 浓度的氨水与 20% 浓度的双氧水的混合液浸泡发光材料 1 小时,反复 3 次,再使用去离子水清洗到中性。氨水与双氧水处理发光材料,可以使发光材料表面多余的激活剂被溶解清洗干净,有利于电致发光效率的提高。

[0020] 混合液中加入碳酸氨、氯化氨有利于清洗,将碳酸氨、氯化氨用水溶解后加入 15% 浓度的氨水与 20% 浓度的双氧水的混合液。通常碳酸氨、氯化氨加入量为溶液总重量的 10%。浓度可以用水调节。混合液与发光材料表面的铜、钴、铈离子会发生剧烈反应,形成炽热的蓝色液体,待反应完成后倒出液体,反复 3 次。

[0021] 再使用去离子水将发光材料反复清洗成中性,清洗到中性有利于发光材料的长寿命工作,最后在 120 度干燥。

[0022] 本发明的一种探测红外激光的绿色发光材料及制备,使用改进后的电致发光器件制备技术,制备出红外探测器,其在 AC110V-220V, 频率 50-400 赫兹下产生绿色发光,发射光谱在 520-540nm,探测红外波段 0.7-4 微米,红外激光强度与发光材料工作电流成反比关系,通过测量器件的电流变化,推导出红外光源的照射强度。

[0023] 本发明中发光器件使用的驱动器为市场销售常见产品如 :DH10-220、DH100-12-TB 等,本发明中使用的电流测量表是常规的万用表。

[0024] 本发明优点在于

[0025] 1、本发明的一种用于红外激光探测绿色发光材料的制备,其制备成器件,可以在红外线 700-4000nm 激励下产生发光与淬灭的交替变化,通过电流测量能够确定红外光的强度。同时其可以直接将红外光信号转变为电信号。

[0026] 2、本发明制备的发光材料具有良好的稳定性,不会发生严重的潮气分解现象,使用寿命是光致发光红外探测材料的 5 倍以上。其可以在户外长期使用,自动控制,尤其对红外激光的照射反应灵敏,如对 1.06 微米的红外激光探测。

[0027] 3、ZnS 发光材料是常见的电致发光材料、长余辉夜光材料、CRT 发光材料,近红外光对其有严重的猝灭作用,本发明改变了上述不利影响,扩大了材料应用体系范围。其红外探测范围在近红外、中红外,可以应用的工业、军事、医学、科研领域中的对红外激光的监控。

[0028] 本发明的电子俘获发光材料可以用于对不可见近红外光探测、跟踪、校对、识别。可以广泛应用在近红外激光探测、激光光斑显示、光纤通信指示、光信息存储、图像处理、红外成像等多学科技术领域,如 :家电中常用的红外 LED 遥控器、YAG 激光切割器、1550nm 光纤通信等。

[0029] 实施例 1

[0030] 取 ZnS 基质材料 1000 克,加入醋酸钴,相对每克基质材料中加入 Co 含量 1×10^{-3} ;加入硫酸铜,相对每克基质材料中加入 Cu 含量 2×10^{-2} ;加入硝酸铈,相对每克基质材料中加入 Ti 含量 1×10^{-4} ;加入水调节糊状,加入硫 20 克,120 度烘干。上述粉体再加入 3% 的硫磺研磨均匀。将干燥的材料装入氧化铝坩埚中,加盖密封 ;在 750 度电炉中烧结 10 小时,取出冷却粉碎,再在温度 300 度下退火 8 小时。

[0031] 在烧杯中配置 15% 浓度的氨水与 20% 浓度的双氧水的混合液 10 升,浸泡发光材料 1 小时,倒去发生反应的液体,反复 3 次,再使用去离子水清洗到中性,并 120 度干燥。

[0032] 实施例 2

[0033] 取 ZnS 基质材料 100 克,加入醋酸钴,相对每克基质材料中加入 Co 含量 1×10^{-2} ;加入氯化铜,相对每克基质材料中加入 Cu 含量 5×10^{-2} ;加入硝酸铈,相对每克基质材料中加入 Tl 含量 1×10^{-3} ;加入水调节糊状,加入硫 3 克,120 度烘干。上述粉体再加入 3% 的硫磺研磨均匀。将干燥的材料装入石英管中,加盖密封;在 800 度电炉中烧结 8 小时,取出冷却粉碎,再在温度 300 度下退火 10 小时。

[0034] 在烧杯中配置 15% 浓度的氨水与 20% 浓度的双氧水的混合液 1 升,同时加入碳酸氢加入 50 克,氯化氢加入 50 克,微加热溶解。浸泡发光材料 1 小时,倒去发生反应的液体,反复 3 次,再使用去离子水清洗到中性,并 120 度干燥。

[0035] 实施例 3

[0036] 取 ZnS 基质材料 500 克,加入硝酸钴,相对每克基质材料中加入 Co 含量 2×10^{-3} ;加入醋酸铜,相对每克基质材料中加入 Cu 含量 3×10^{-2} ;加入醋酸铈,相对每克基质材料中加入 Tl 含量 3×10^{-4} ;加入醋酸铟,相对每克基质材料中加入 In 含量 1×10^{-4} ,加入水调节糊状,加入硫 40 克,120 度烘干。上述粉体再加入 3% 的硫磺研磨均匀。将干燥的材料装入氧化铝坩埚中,加盖密封;在 750 度电炉中烧结 10 小时,取出冷却粉碎,再在温度 300 度下退火 8 小时。

[0037] 在烧杯中配置 15% 浓度的氨水与 20% 浓度的双氧水的混合液 5 升,浸泡发光材料 1 小时,倒去发生反应的液体,反复 3 次,再使用去离子水清洗到中性,并 120 度干燥。

[0038] 在上面针对本发明较好的实施方式作了举例说明后,对本领域的技术人员来说应明白的是,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,对本发明所作的任何改变和改进都在本发明的范围内。

专利名称(译)	一种探测红外激光的绿色发光材料及制备		
公开(公告)号	CN103756672B	公开(公告)日	2016-03-16
申请号	CN201410044353.1	申请日	2014-02-05
[标]申请(专利权)人(译)	上海科润光电技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海科润光电技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海科润光电技术有限公司		
[标]发明人	郑岩 边静宇 全丽华 陈磊 崔越 周蕾 余锡宾 李兴华		
发明人	郑岩 边静宇 全丽华 陈磊 崔越 周蕾 余锡宾 李兴华		
IPC分类号	C09K11/56 G01J1/58		
审查员(译)	张亚平		
其他公开文献	CN103756672A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种探测红外激光的绿色发光材料及制备，它包括ZnS基质材料,其中添加含有Co、Cu、Ti酸性化合物的激活剂，加入硫磺，并均匀混合，在硫的保护气氛中高温烧结成立方相结构发光材料，使用氨水与双氧水的混合液清洗，再使用去离子水清洗到中性，红外烘干；该红外激光探测绿色发光材料发射光谱在520-540nm，制备成的红外电致发光探测器。可以用于对不可见红外光实现定性定量的探测、跟踪、校对、识别，能够广泛应用在近红外激光探测、激光光斑显示、光信息存储、医学诊断等多学科技术领域。