

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **18109**

(13) **С1**

(46) **2014.04.30**

(51) МПК

C 03C 3/095 (2006.01)

C 03C 3/102 (2006.01)

C 03C 4/12 (2006.01)

(54)

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЕ СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20120356

(22) 2012.03.12

(43) 2013.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Рачковская Галина Евтихievна; Захаревич Галина Борисовна; Юмашев Константин Владимирович; Скопцов Николай Александрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) US 4806268, 1989.

LIU F. et al. J. Phys. Chem. B. - 2006. - V. 110. - P. 20843-20846.

RU 2237029 C2, 2004.

EP 2412683 A1, 2012.

BY 12472 C1, 2009.

US 3663474, 1972.

GB 1312563, 1973.

(57)

Люминесцирующее стекло, содержащее SiO_2 и PbO , отличающееся тем, что дополнительно содержит GeO_2 , PbF_2 и Er_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мол. %:

SiO_2	43,0-49,5
PbO	35,0-39,5
GeO_2	1,5-5,5
PbF_2	10,5-14,0
Er_2O_3	0,5-1,0.

Изобретение относится к составам оптических стекол, в частности к люминесцирующим стеклам, активированным ионами редкоземельных элементов, в частности ионами эрбия, и предназначено для использования в качестве активного материала в ап-конверсионных лазерах и в качестве преобразователей инфракрасного лазерного излучения в видимую область спектра.

Такие активные среды должны обеспечивать эффективную люминесценцию в области 0,5 мкм, соответствующей переходу иона $\text{Er}^{3+4}\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, при накачке излучением с длиной волны ~ 0,97 мкм.

Известно люминесцирующее теллуритное стекло, легированное ионами эрбия, состава в мол. %: TeO_2 - 80; Na_2O - 10; ZnO - 9; Er_2O_3 - 1 [1]. Известное стекло характеризуется низкой интенсивностью ап-конверсионной люминесценции.

Известно люминесцирующее германатное стекло состава в мол. %: GeO_2 40-60; Er_2O_3 0,01-5; Yb_2O_3 1-28; V_2O_5 15-30; Al_2O_3 1-5; La_2O_3 1-25 [2]. Известное стекло предназначено для генерации в спектральной области 1,5 мкм и характеризуется низкой интенсивностью люминесценции, что также не позволяет использовать его в качестве эффективного ап-конверсионно люминесцирующего материала, преобразующего инфракрасное излучение в видимое.

Наиболее близким к предлагаемому стеклу по технической сущности и достигаемому результату является люминесцирующее стекло (взято за прототип), которое содержит в

BY 18109 C1 2014.04.30

мол. %: SiO_2 40,0-90,0; V_2O_5 1,0-20,0; Al_2O_3 1,0-10,0; PbO 0,1-5,0; V_2O_5 1,0-5,0, а также оксиды щелочных металлов R_2O (Na_2O , K_2O , Li_2O) 2,0-45,0 и оксиды щелочноземельных металлов RO (MgO , CaO , SrO , BaO) 0-20,0 [3]. Стекло-прототип характеризуется белым, желтым и голубым излучением при возбуждении в ультрафиолетовой спектральной области на длине волны 254 нм, причем цвет свечения зависит от концентрации PbO и V_2O_5 . Стекло указанного состава синтезируют при температуре 1450 °С.

Недостатком стекла является то, что оно не обладает свойством ап-конверсионного преобразования инфракрасного излучения в видимое зеленое, в связи с отсутствием в составе трехвалентных ионов эрбия. Поэтому не может быть использовано в ап-конверсионных лазерах в качестве лазерной активной среды для преобразования инфракрасного излучения в видимую зеленую область спектра. Кроме того, стекло-прототип синтезируется при высокой температуре.

Техническая задача изобретения - создание стекла, обладающего свойством ап-конверсии, т.е. преобразования инфракрасного излучения в видимую область спектра и характеризующегося высокой интенсивностью люминесценции зеленого излучения в спектральной области при λ - 540 нм.

Поставленная задача достигается тем, что люминесцирующее стекло включает SiO_2 , PbO , GeO_2 , PbF_2 и Er_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мол. %: SiO_2 43,0-49,5; PbO 35,0-39,5; GeO_2 1,5-5,5; PbF_2 10,5-14,0 и Er_2O_3 0,5-1,0. Количественное соотношение указанных компонентов в предлагаемом составе стекла позволяет обеспечить ап-конверсионную люминесценцию зеленого излучения в спектральной области 540 нм, сохраняя при этом прозрачность стекла, и, таким образом, создать новое люминесцирующее стекло для активной среды ап-конверсионных лазеров, с помощью которых представляется возможным осуществлять генерацию на длине волны ~ 540 нм.

Из источников информации люминесцирующее стекло с данным соотношением компонентов для решения указанной задачи неизвестно и нами предлагается впервые.

В качестве сырьевых материалов для синтеза стекла используют диоксид кремния, диоксид германия, оксид свинца, фторид свинца марки "хч" и оксид эрбия (99,99 %). Сырьевые материалы взвешивают на электронных весах, тщательно перемешивают и просеивают через сито № 0,5. Приготовленную таким образом шихту для варки стекла засыпают в корундовые тигли, которые помещают в стекловаренную электрическую печь с силитовыми нагревателями. Варку стекла осуществляют при температуре 900 ± 50 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 мин до полного провара и осветления стекломассы. Скорость подъема температуры в печи 300 °С в час.

Конкретные составы и свойства предлагаемого стекла и прототипа представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Составы стекол

Компоненты	Содержание компонентов, мол. %			
	1	2	3	Прототип [3]
SiO_2	43,0	44,5	49,5	40,0-90,0
PbO	37,5	39,5	35,0	0,1-5,0
GeO_2	5,5	1,5	4,2	-
PbF_2	13,0	14,0	10,5	-
Er_2O_3	1,0	0,5	0,8	-
Al_2O_3	-	-	-	1,0-10,0
V_2O_5	-	-	-	1,0-5,0
R_2O (Na_2O , K_2O , Li_2O)	-	-	-	2,0-45,0
RO (MgO , CaO , SrO , BaO)	-	-	-	0-20,0

BY 18109 C1 2014.04.30

Составы, находящиеся за пределами заявляемой области, не могут быть использованы для этой цели, так как кристаллизуются при выработке либо опалесцируют, теряя свою прозрачность.

Таблица 2

Свойства стекол

Наименование свойств	Составы стекол			
	1	2	3	Прототип [3]
Температура синтеза стекла, °С	900±50	900±50	900±50	1450
Температура стеклования, °С	340	350	345	-
Плотность, кг/м ³	5647,9	5765,0	5698,0	-
Интенсивность люминесценции в переходе $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ отн. ед.	7000	7000	7000	-
Коэффициент поглощения, см ^{-1*}	1,2	1,2	1,2	-
Поперечное сечение поглощения, 10 ⁻²¹ см ²	2,73	2,73	2,73	-
Длина волны возбуждающего излучения, нм	976 ПК	976 ИК	976 ИК	254 или 366 УФ
Длина волны люминесценции, нм	540 зеленый	540 зеленый	540 зеленый	голубой, желтый, белый
$\Delta\lambda$ (FWHM), нм ^{**}	16,0	16,0	16,0	-

* - коэффициент поглощения и поперечное сечение поглощения измерены на длине волны накачки 976 нм (инфракрасное излучение);

** - ширина полосы люминесценции на полувысоте, соответствующая переходу $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} .

Сопоставляя предлагаемое стекло и стекло-прототип видно, что в отличие от прототипа предлагаемое стекло характеризуется ап-конверсионной люминесценцией, обусловленной переходом $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, иона Er^{3+} и обладает свойством преобразовывать инфракрасное излучение в видимую зеленую область спектра при длине волны λ -540 нм. Преимуществом предлагаемого стекла является качественно новый химический состав, обеспечивающий интенсивную ап-конверсионную люминесценцию, а также низкая температура синтеза (900±50 °С), что упрощает технологический процесс синтеза стекла и снижает энергозатраты на его производство.

Таким образом, люминесцирующее стекло предлагаемого состава способно преобразовывать инфракрасное излучение в видимое и обладает интенсивной ап-конверсионной люминесценцией в спектральной области 540 нм, что дает возможность эффективно его использовать в качестве активного материала в ап-конверсионных лазерах и преобразователях инфракрасного излучения в видимое (зеленое).

Источники информации:

1. Shen S., Jha A., Liu X. et al. Tellurite Glasses for Broadband Amplifiers and Integrated Optics // J. Am/ Ceram. Soc. - 2002. - Vol. 85. - No. 6. - P. 1391-1395.
2. Патент РФ 2 383503 C1, МПК С 03С 3/253, 2008, 2010.
3. Патент США 4806268, 1989 (прототип).