

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21084**

(13) **С1**

(46) **2017.06.30**

(51) МПК

*C 03C 4/12* (2006.01)

*C 03C 3/068* (2006.01)

*C 03C 3/07* (2006.01)

(54)

**ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЕ СТЕКЛО**

(21) Номер заявки: а 20140155

(22) 2014.03.06

(43) 2015.10.30

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

(72) Авторы: Рачковская Галина Евтихиевна; Захаревич Галина Борисовна; Лойко Павел Александрович; Юмашев Константин Владимирович (ВУ)

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

(56) ВУ а20120356, 2013.

DWIVEDI Y. et al. Applied Physics B. Lasers and Optics. - 2007. - V. 89. - P. 45-51.

ВУ 5960 С1, 2004.

ВУ 14641 С1, 2011.

CN 101525213 А, 2009.

US 4806268, 1989.

CN 102775063 А, 2012.

CN 102994078 А, 2013.

EP 0640571 А1, 1995.

US 5483628 А, 1996.

WO 00/06508 А1.

(57)

Люминесцирующее стекло, содержащее  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{PbF}_2$ , отличающееся тем, что дополнительно содержит  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdF}_2$  и  $\text{YbF}_3$  при следующем соотношении компонентов, мол. %:

$\text{SiO}_2$	35-42
$\text{PbO}$	15-20
$\text{PbF}_2$	27,5-32,0
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,5-1,5
$\text{CdF}_2$	8-15
$\text{YbF}_3$	1,0-2,5.

Изобретение относится к составам оптических стекол, а именно к люминесцирующим стеклам, активированным ионами редкоземельных элементов, в частности ионами европия и иттербия, и предназначено для использования в качестве активной среды в ап-конверсионных лазерах, люминофорах для преобразования инфракрасного лазерного излучения в видимое оранжево-красное.

Такие активные среды должны обеспечивать эффективную ап-конверсионную люминесценцию в области длины волны 612 нм, соответствующей переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  и определяющей цвет свечения стекла - насыщенный оранжево-красный, при возбуждении коммерческим лазерным диодом на длине волны излучения 960 нм.

Известно люминесцирующее германатное стекло состава в мол. %:  $\text{GeO}_2$  40-60;  $\text{Er}_2\text{O}_3$  0,01-5;  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  1-28;  $\text{V}_2\text{O}_3$  15-30;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-5;  $\text{La}_2\text{O}_3$  1-25 [1]. Известное стекло предназначено для генерации в спектральной области 1,5 мкм и характеризуется низкой интенсивностью

люминесценции, что не позволяет использовать его в качестве эффективного ап-конверсионно люминесцирующего материала, преобразующего инфракрасное излучение в видимое.

Известно люминесцирующее стекло, содержащее в мол. %:  $\text{SiO}_2$  40,0-90,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  1,0-20,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,0-10,0;  $\text{PbO}$  0,1-5,0;  $\text{V}_2\text{O}_5$  1,0-5,0, а также оксиды щелочных металлов  $\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) 2,0-45,0 и оксиды щелочноземельных металлов  $\text{RO}$  ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ) 0-20,0 [2]. Стекло характеризуется белым, желтым и голубым излучением при возбуждении в ультрафиолетовой спектральной области на длине волны 254 нм, причем цвет свечения зависит от концентрации  $\text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Недостатком стекла является то, что оно не обладает свойством ап-конверсионного преобразования инфракрасного излучения в видимое в связи с отсутствием в его составе ионов редкоземельных элементов и не может быть использовано в качестве лазерной активной среды для преобразования инфракрасного излучения в видимую область спектра.

Наиболее близким к предлагаемому стеклу по технической сущности и достигаемому результату является люминесцирующее стекло (взято за прототип), которое содержит в мол. %:  $\text{SiO}_2$  43,0-49,5;  $\text{PbO}$  35,0-39,5;  $\text{GeO}_2$  1,5-5,5;  $\text{PbF}_2$  10,5-14,0 и  $\text{Er}_2\text{O}_3$  0,5-1,0 [3]. Стекло-прототип характеризуется ап-конверсионной люминесценцией, обусловленной переходом  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , иона  $\text{Er}^{3+}$  и обладает свойством преобразовывать инфракрасное излучения в видимую зеленую область спектра на длине волны  $\lambda$ -540 нм, что позволяет использовать его в качестве активной среды ап-конверсионных лазеров, с помощью которых представляется возможным осуществлять генерацию на длине волны  $\sim$  540 нм. Однако стекло-прототип не обладает свойством преобразовать инфракрасное излучение в видимое оранжево-красное свечение в спектральной области  $\lambda$ -612 нм, соответствующей переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  и определяющей цвет свечения стекла (насыщенный оранжево-красный). Поэтому известное люминесцирующее стекло-прототип не пригодно для использования в качестве оранжево-красных люминофоров и оптической активной среды, преобразующей инфракрасное излучение в видимое оранжево-красное.

Техническая задача изобретения - создание стекла, обладающего свойством ап-конверсии, т.е. преобразования инфракрасного излучения в видимое, и характеризующегося высокими оптическими и физико-химическими параметрами и интенсивной люминесценцией оранжево-красного излучения в спектральной области при  $\lambda$ -612 нм.

Поставленная задача достигается тем, что люминесцирующее стекло, содержащее  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$ , отличается тем, что дополнительно содержит  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdF}_2$  и  $\text{YbF}_3$  при следующем соотношении компонентов, мол. %:  $\text{SiO}_2$  35,0-42,0;  $\text{PbO}$  15,0-20,0;  $\text{PbF}_2$  27,5-32,0;  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0,5-1,5;  $\text{CdF}_2$  8,0-15,0 и  $\text{YbF}_3$  1,0-2,5. Компоненты и их количественное соотношение в предлагаемом составе стекла позволяют обеспечить ап-конверсионную люминесценцию насыщенного оранжево-красного излучения в спектральной области 612 нм, сохраняя устойчивость стеклообразного состояния и прозрачность стекла, и, таким образом, создать новое люминесцирующее стекло, пригодное для использования в качестве люминофоров и активной среды ап-конверсионных лазеров, с помощью которых возможно осуществлять генерацию в видимой области на длине волны  $\lambda$ -612 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, оксид свинца, фторид свинца, фторид кадмия марки "хч", оксид европия (99,99 %) и фторид иттербия (99,99 %). Сырьевые материалы взвешивают на электронных весах, тщательно перемешивают и просеивают через сито № 0,5. Приготовленную шихту засыпают в корундовые тигли, которые помещают в стекловаренную электрическую печь. Варку стекла осуществляют при температуре  $900 \pm 50$  °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.

# BY 21084 C1 2017.06.30

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

Таблица 1

Составы стекол

Компоненты	Содержание компонентов, мол. %			
	1	2	3	Прототип [3]
SiO <sub>2</sub>	42,0	40,0	35,0	43,0-49,5
PbO	20,0	17,5	15,0	35,0-39,5
PbF <sub>2</sub>	27,5	30,0	32,0	10,5-14,0
GeO <sub>2</sub>	-	-	-	1,5-5,5
CdF <sub>2</sub>	8,0	10,0	15,0	-
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	1,0	0,5	-
YbF <sub>3</sub>	1,0	1,5	2,5	-
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,5-1,0

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	900±50
Температура стеклования, °С	340	350	345	340-350
Плотность, кг/м	5257,9	5265,0	5269,0	5647,9-5765,0
Микротвердость, Н МПа	3553,9	3553,9	3553,9	-
ТКЛР, $\alpha \times 10^7 \text{ K}^{-1}$	103,0	103,0	103,0	-
Показатель преломления, n	1,6	1,6	1,6	-
Коэффициент поглощения на длине волны 960 нм, $\alpha_{\text{abs}}$	0,8	0,8	0,8	1,2
Длина волны возбуждающего излучения, нм	960 ИК	960 ИК	960 ИК	976 ИК
Длина волны люминесценции, нм	612 оранжево-красный			540 зеленый
Параметры Джадда-Офельта, $10^{20} \text{ см}^2$	$\Omega_2 = 9,6, \Omega_4 = 16,5, \Omega_6 = 3,1$			-

Сопоставляя предлагаемое стекло и стекло-прототип видно, что в отличие от прототипа предлагаемое стекло характеризуется качественно новым химическим составом стекланной матрицы, содопированной трехвалентными редкоземельными ионами европия и иттербия. А высокие параметры Джадда-Офельта предлагаемого стекла подтверждают прочность химической связи ионов европия и иттербия с лигандами, обеспечивающей прочность структуры стекла и высокую эффективность излучательных процессов этих ионов в стекле.

Предлагаемое стекло характеризуется интенсивной ап-конверсионной люминесценцией, обусловленной переходом  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  и обладает свойством преобразовывать инфракрасное лазерное излучение в видимое

насыщенное оранжево-красное в области длины волны  $\lambda$ -612 нм. Преимуществом предлагаемого стекла является качественно новый химический состав, обеспечивающий интенсивную ап-конверсионную люминесценцию.

# ВУ 21084 С1 2017.06.30

Таким образом, люминесцирующее стекло предлагаемого состава способно преобразовывать инфракрасное излучение в видимое и обладает интенсивной ап-конверсионной люминесценцией в спектральной области 612 нм, что дает возможность эффективно использовать его в качестве активного материала в ап-конверсионных лазерах, люминофорах и преобразователях инфракрасного излучения в видимое (оранжево-красное).

Источники информации:

1. Патент РФ 2 383503 С1, МПК С 03С 3/253, 2010.
2. Патент США 4806268, 1989.
3. ВУ а20120356, 2013 (прототип).