

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 22023

(13) С1

(46) 2018.06.30

(51) МПК

C 03C 10/16 (2006.01)

(54)

АП-КОНВЕРСИОННО ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩАЯ НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКА

(21) Номер заявки: а 20160475

(22) 2016.12.19

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

(72) Авторы: Рачковская Галина Евтихиевна; Захаревич Галина Борисовна; Лойко Павел Александрович; Вилейшикова Елена Владимировна; Юмашев Константин Владимирович; Гурин Валерий Степанович; Кичанов Сергей Евгеньевич (ВУ)

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

(56) ВУ а20140224, 2015.

АСЕЕВ В.А. и др. Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. - 2011. - № 3. - С. 22-26.

SONG Z. et al. Symposium on Photonics and Optoelectronics, 2012, [ieeexplore.ieee.org/document/6270543/].

CN 1110430934 A, 2011.

ВУ а20140155, 2015.

WO 2014/116631 A1.

RU 2341472 C1, 2008.

CN 102775063 A, 2012.

(57)

Ап-конверсионно люминесцирующая наностеклокерамика, включающая SiO_2 , PbO и PbF_2 , отличающаяся тем, что дополнительно содержит YbF_3 , CdF_2 , Tb_2O_3 и Tm_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мол. %:

SiO_2	41,5-43,5
PbO	12,0-14,5
PbF_2	32,5-35,0
YbF_3	1,0-2,5
CdF_2	7,0-7,5
Tb_2O_3	1,0-1,5
Tm_2O_3	0,1-0,4.

Изобретение относится к оптически прозрачным стеклокристаллическим наноматериалам, а именно к ап-конверсионно люминесцирующей оксифторидной наностеклокерамике, соактивированной ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), и способу ее синтеза. Предлагаемая стеклокерамика соактивирована тремя ионами РЗЭ: тербием, тулием, иттербием и предназначена для использования в качестве ап-конверсионных люминофоров, осуществляющих эффективное преобразование инфракрасного лазерного излучения (960 нм) в видимое, соответствующее синей и зеленой области диаграммы цветности по стандарту CIE 1931. Такие материалы могут также найти применение в визуализаторах инфракрасного излучения, диодных лампах, цветных дисплеях, волоконных лазерных системах и в устройствах, содержащих солнечные батареи для увеличения их эффективности.

ВУ 22023 С1 2018.06.30

Прозрачную оксифторидную наностеклокерамику получают на основе оксифторидного стекла, активированного редкоземельными ионами, путем термической обработки. В процессе термообработки исходного стекла в стеклянной матрице формируются фторидные нанокристаллы, активированные ионами РЗЭ, в результате чего оксифторидная стеклокерамика сочетает в себе лучшие свойства низкофононных фторидных нанокристаллов, определяющих оптические свойства редкоземельных ионов, и простоту изготовления, улучшенные физико-химические свойства оксидной матрицы стекла.

Известна люминесцирующая стеклокерамика, содержащая мол. %: 42 SiO₂; 26 Al₂O₃; 21 LiF; 11 YbF₃, активированная 0,1EuF₃ или TbF₃ [1]. Для получения наностеклокерамики стекло указанного состава синтезируют при температуре 1400 °С и подвергают термической обработке при температуре 630 °С, в результате чего в матрице стекла формируются нанокристаллы LiYbF₄, содержащие ионы Eu³⁺ или Tb³⁺, обуславливающие люминесценцию в красной и зеленой видимой области спектра соответственно. Недостатком данной стеклокерамики является высокотемпературный режим ее синтеза и отсутствие синего свечения.

Известна прозрачная оксифторидная стеклокерамика, соактивированная ионами тербия Tb⁺³ и иттербия Yb⁺³, состава в мол. %: 47,4 SiO₂; 19 Al₂O₃; 28,4 CaF₂; 2TbF₃; 3,2 YbF₃ [2]. Получение известной стеклокерамики также требует высоких температур синтеза (1400 °С) и термической обработки (660 °С) исходного стекла, что повышает энергозатраты на ее производство.

Наиболее близким к предлагаемому составу люминесцирующей стеклокерамики по технической сущности и достигаемому результату является люминесцирующая оксифторидная стеклокерамика (взята за прототип), которая содержит в мол. %: 47,4 SiO₂; 19 Al₂O₃; 28,4 CaF₂; xTbF₃; 0,1 TmF₃; 3,2 YbF₃; (2-x) GdF₃, где x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 [3]. Температура синтеза исходного стекла 1400 °С, температура термической обработки, при которой происходит выделение нанокристаллической фазы CaF₂, составляет 650 °С. Стеклокерамика-прототип характеризуется синей, зеленой и красной люминесценцией. Однако также синтезируется по высокотемпературному режиму.

Техническая задача изобретения - создание прозрачной нанофазной стеклокерамики, осуществляющей ап-конверсионное преобразование инфракрасного излучения в видимое сине-зеленое при снижении температур синтеза и термической обработки стекла.

Поставленная задача достигается тем, что ап-конверсионно люминесцирующая наностеклокерамика включает SiO₂, PbO и PbF₂ и отличается тем, что дополнительно содержит YbF₃, CdF₂, Tb₂O₃ и Tm₂O₃ при следующем соотношении компонентов, мол. %: SiO₂ 41,5-43,5; PbO 12,0-14,5; PbF₂ 32,5-35,0; YbF₃ 1,0-2,5; CdF₂ 7,0-7,5; Tb₂O₃ 1,0-1,5 и Tm₂O₃ 0,1-0,4.

Количественное соотношение указанных компонентов и дополнительное содержание YbF₃, CdF₂, Tb₂O₃ и Tm₂O₃ позволяет обеспечить сине-зеленое свечение, снизить температуру синтеза стекла на 500 °С, температуру термической обработки на 250 °С и создать новую ап-конверсионно люминесцирующую наностеклокерамику для люминофоров сине-зеленой видимой области спектра.

Из источников информации люминесцирующая наностеклокерамика с данным соотношением компонентов и дополнительным содержанием YbF₃, CdF₂, Tb₂O₃ и Tm₂O₃ для решения указанной задачи неизвестна и нами предлагается впервые.

В качестве сырьевых материалов для синтеза стекла используют диоксид кремния (аморфный), оксид свинца, фторид свинца, фторид кадмия марки "хч", фторид иттербия, оксиды тербия и тулия (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 в воздушной атмосфере при температуре 900 ± 50 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 мин до полного провара и осветления стекломассы. Скорость подь-

BY 22023 C1 2018.06.30

ема температуры в печи 300 °С в час. Из готовой стекломассы изготавливают образцы (функциональные элементы для лазерных систем и люминофоров), которые отжигают при температуре 350 °С для снятия внутренних напряжений.

Ап-конверсионно люминесцирующую наностеклокерамику получают путем кристаллизации исходного стекла. Термическую обработку стекла осуществляют при температуре 400 °С в течение 15 либо 45 ч. В процессе термической обработки исходного стекла в стеклянной матрице формируются нанокристаллы фторида свинца, содержащие редкоземельные ионы Tb, Tm и Yb (Tb, Tm, Yb:PbF₂). Средний размер кристаллов составляет 5-10 нм. Варьированием длительности термообработки исходного стекла без изменения его химического состава можно управлять и плавно перестраивать цветовые характеристики люминесценции стеклокерамики от синего до зеленого свечения.

Конкретные составы и свойства предлагаемой стеклокерамики и прототипа представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Составы стеклокерамик

Компоненты	Содержание компонентов, мол. %			
	1	2	3	Прототип [3]
SiO ₂	41,5	42,2	43,5	47,4
PbO	14,5	12,7	12,0	-
PbF ₂	32,5	35,0	34,6	-
YbF ₃	2,5	1,0	1,5	3,2
CdF ₂	7,5	7,3	7,0	-
Tb ₂ O ₃	1,4	1,5	1,0	-
Tm ₂ O ₃	0,1	0,3	0,4	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	19,0
CaF ₂	-	-	-	28,4
TbF ₃	-	-	-	0,5
TmF ₃	-	-	-	0,1
GdF ₃	-	-	-	1,5

Составы, находящиеся за пределами заявляемой области, не могут быть использованы для этой цели, так как при термообработке теряют свою прозрачность.

Таблица 2

Свойства стеклокерамик

Наименование свойств	Составы стекол			
	1	2	3	Прототип [3]
Температура синтеза стекла, °С	900±50	900±50	900±50	1400
Температура кристаллизации, °С	400	400	400	650
Плотность, кг/м ³	5258,0	5265,0	5269,5	-
ТКЛР, α×10 ⁷ К ⁻¹	105	105	105	-
Длина волны возбуждающего излучения, нм	960	960	960	980
Размер нанокристаллов Tb, Tm, Yb:PbF ₂ , нм	5-10	5-10	5-10	
Цвет свечения	синий, зеленый	синий, зеленый	синий, зеленый	синий, зеленый, красный

Изобретение поясняется фигурой.

Фигура - спектр ап-конверсионной люминесценции предлагаемой наностеклокерамики при возбуждении в ИК-диапазоне на длине волны излучения 960 нм.

На фигуре представлен спектр ап-конверсионной люминесценции исходного стекла и термообработанного при температуре 400 °С и разной длительности прогрева 15 и 45 ч. Изменение режима термообработки стекла, а именно его продолжительности, приводит к перераспределению интенсивности полос ап-конверсионной люминесценции наностеклокерамик, что обуславливает изменение ее цветовых характеристик от синего к зеленому.

Преимуществом заявляемой стеклокерамики является значительно более низкие температуры синтеза и термической обработки исходного стекла, что снижает энергозатраты на ее получение.

Таким образом, прозрачная оксифторидная наностеклокерамика предлагаемого состава способна преобразовывать инфракрасное лазерное излучение в видимое и обладает интенсивной ап-конверсионной синей и зеленой люминесценцией, что дает возможность эффективно использовать ее для люминофоров синей и зеленой области спектра.

Источники информации:

1. Chen Daqin et al. Optical spectroscopy of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped glass ceramics containing LiYbF_4 nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* - V. 94. - P. 041909. - 2009.
2. Lihui Huang et al. Intense ultraviolet emission from Tb^{3+} and Yb^{3+} codoped glass ceramic containing CaF_2 nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* - V. 90. - P. 131116. - 2007.
3. Song Z. et al. Upconversion Luminescence with Adjustable Multi-Color in Rare Earth Co-Doped Transparent Oxyfluoride Glasses // *Symposium on Photonics and Optoelectronics (SOPO) - IEEE.* - 2012. - P. 1-3 (прототип).

