

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22183**

(13) **С1**

(46) **2018.10.30**

(51) МПК

C 03C 10/16 (2006.01)

C 03C 4/12 (2006.01)

(54) **ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩАЯ НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКА**

(21) Номер заявки: а 20140224

(22) 2014.04.21

(43) 2015.12.30

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

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

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

(56) EP 0640571 B1, 2001.

WO 98/29351 A1.

CN 102775063 A, 2014.

ТРОФИМОВ А.О. и др. Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. - 2012. - №6. - С.147-148.

CN 103304142 A, 2013.

(57)

Люминесцирующая наностеклокерамика, включающая SiO_2 , PbF_2 и GeO_2 , отличающаяся тем, что дополнительно содержит PbO и Er_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мол. %:

SiO_2	35,0-40,0
PbF_2	30,0-38,5
GeO_2	7,5-12,7
PbO	15,0-18,5
Er_2O_3	1,0-1,5.

Изобретение относится к оптически прозрачным стеклокристаллическим наноматериалам, а именно, к ап-конверсионно люминесцирующей оксифторидной наностеклокерамике, активированной и соактивированной ионами редкоземельных элементов, в частности ионами эрбия, и предназначено для использования в качестве активной среды в ап-конверсионных лазерах, желтых люминофорах и др. для преобразования инфракрасного лазерного излучения в видимое желтое излучение.

Прозрачная оксифторидная наностеклокерамика получается на основе оксифторидных стекол, активированных редкоземельными ионами. В процессе термической обработки исходного стекла в стеклянной матрице формируется нанокристаллическая фаза - 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 оксидных силикатных стекол.

Известна люминесцирующая оксифторидная стеклокерамика, активированная ионами эрбия, состава в вес. %: 47,5 LaF_3 ; 25 V_2O_5 ; 10 PbF_2 ; 15 Al_2O_3 ; 2,5 Er_2O_3 [1]. Получение известной стеклокерамики требует достаточно высоких температур синтеза (1200 °С) и тер-

мической обработки (680 °С) исходного стекла, что повышает энергозатраты на ее производство.

Кроме того, известная стеклокерамика преобразует инфракрасное излучение в видимое зеленое и красное, но не в желтое свечение.

Известна люминесцирующая стеклокерамика, содержащая в мол. %: SiO_2 - 40,0; Al_2O_3 - 25,0; Na_2CO_3 - 18,0; YF_3 - 10,0; NaF - 7,0; $x\text{ErF}_3$ ($x = 0,05; 0,2; 0,5; 1,0$ и $2,0$) [2]. Стеклокерамика характеризуется зеленым и красным излучением в спектральной области 520-545 и 660 нм, соответственно. Для получения наностеклокерамики стекло указанного состава синтезируют при температуре 1450 °С. Исходное стекло подвергают термической обработке в интервале температур 570-650 °С, в результате которой в матрице стекла формируются нанокристаллы NaYF_4 , содержащие ионы эрбия Er^{3+} и обуславливающие люминесценцию в красной и зеленой видимой области спектра. Недостатком данной стеклокерамики также является высокотемпературный режим ее синтеза и отсутствие желтого свечения.

Наиболее близким к предлагаемому составу люминесцирующей стеклокерамики по технической сущности и достигаемому результату является люминесцирующая оксифторидная стеклокерамика (взята за прототип), которая содержит в мол. %: SiO_2 10-60; Al_2O_3 0-40; Ga_2O_3 0-40; PbF_2 5-60; CdF_2 0-60; GeO_2 0-30; TiO_2 0-10; REF_3 или RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Pr}$ и др.) 0.05-30 [3]. Стеклокерамика, активированная ионами эрбия и иттербия, имеет следующий состав в мол. %: SiO_2 - 30; Al_2O_3 - 15; PbF_2 - 24; CdF_2 - 20; YbF_3 - 10; ErF_3 - 1 (пример 1 в [3]). Температура синтеза исходного стекла составляет 1050 °С, температура термической обработки стекла, при которой происходит выделение нанокристаллической фазы в виде твердых растворов PbF_2 - CdF_2 - YbF_3 - ErF_3 с размером кристаллов 20 нм, составляет 470 °С.

Стеклокерамика-прототип характеризуется ап-конверсионной люминесценцией в области 550 нм (переход $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) и 660 нм (переход $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{5/2}$), что соответствует зеленому и красному излучению соответственно. При термообработке исходного стекла в стеклянной матрице данного состава выделяются нанокристаллы со структурой твердых растворов PbF_2 - CdF_2 - YbF_3 - ErF_3 и желтая люминесценция не получена. Поэтому известная стеклокерамика не может быть эффективно использована в качестве лазерной активной среды для преобразования инфракрасного излучения в видимое желтое.

Техническая задача изобретения - создание прозрачной оксифторидной наностеклокерамики, обладающей свойством преобразования инфракрасного излучения в видимое и характеризующейся высокой интенсивностью желтой ап-конверсионной люминесценции.

Поставленная задача достигается тем, что люминесцирующая наностеклокерамика включает SiO_2 , PbF_2 и GeO_2 и отличается тем, что дополнительно содержит PbO и Er_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мол. %: SiO_2 35,0-40,0; PbF_2 30,0-38,5; GeO_2 7,5-12,7; PbO 15,0-18,5; и Er_2O_3 1,0-1,5. Количественное соотношение указанных компонентов и дополнительное содержание оксидов PbO и Er_2O_3 в предлагаемой наностеклокерамике позволяет обеспечить желтое свечение, связанное с ап-конверсионной люминесценцией в спектральной области 540-660 нм, сохраняя при этом прозрачность, и, таким образом, создать новую люминесцирующую наностеклокерамику для активной среды ап-конверсионных лазеров и основы для желтых люминофоров.

Из источников информации люминесцирующая наностеклокерамика с данным соотношением компонентов и дополнительным содержанием оксидов PbO , и Er_2O_3 для решения указанной задачи неизвестна и нами предлагается впервые.

В качестве сырьевых материалов для синтеза стекла используют диоксид кремния (аморфный), 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 электриче-

BY 22183 C1 2018.10.30

скую печь с силитовыми нагревателями. Варку стекла осуществляют при температуре 950 ± 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. Из готовой стекломассы изготавливают образцы (функциональные элементы для лазерных систем и люминофоров), которые отжигают при температуре 300 °С для снятия внутренних напряжений.

Люминесцирующую наностеклокерамику получают путем кристаллизации исходного стекла. Термическую обработку стекла осуществляют при температуре 350 °С в течение 10 ч. В процессе термической обработки исходного стекла в стеклянной матрице формируются нанокристаллы фторида свинца, содержащие ионы эрбия, Er:PbF₂. Средний размер кристаллов составляет $8,5 \pm 0,5$ нм.

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	35,0	37,5	40,0	30,0
PbF ₂	38,5	30,0	35,0	24,0
GeO ₂	10,0	12,7	7,5	-
PbO	15,0	18,5	16,5	-
Er ₂ O ₃	1,5	1,3	1,0	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	15,0
CdF ₂	-	-	-	20,0
YbF ₃	-	-	-	10,0
ErF ₃	-	-	-	1,0

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

Таблица 2

Свойства стеклокерамик

Наименование свойств	Составы стекол			
	1	2	3	Прототип [3]
Температура синтеза стекла, °С	950±50	950±50	950±50	1050
Температура кристаллизации, °С	350	350	350	470
Плотность, кг/м ³	6050,0	6025,0	6039,0	-
ТКЛР, $\alpha \times 10^7$ К ⁻¹	113	115	112	-
Коэффициент поглощения на длине волны 976 нм, α_{abs} см ⁻¹	2,4	2Д	1,6	
Средний размер нанокристаллов Er:PbF ₂ , нм	8,5±0,5	8,5±0,5	8,5±0,5	20
Цвет свечения	желтый	желтый	желтый	зеленый, красный

Изобретение поясняется фигурой.

На фигуре представлен спектр желтой ап-конверсионной люминесценции предлагаемой наностеклокерамики при возбуждении в ИК-диапазоне на длине волны излучения 960 нм (штриховая линия - спектр исходного стекла).

Сопоставляя уровень ап-конверсионной люминесценции предлагаемой наностеклокерамики и прототипа видно, что предлагаемая стеклокерамика характеризуется более вы-

сокой интенсивностью люминесценции в области длины волны 650 нм по сравнению с прототипом в силу образования нанокристаллической фазы Er:PbF₂ с высокой локальной концентрацией ионов эрбия, поэтому предлагаемая стеклокерамика имеет совершенно другой цвет свечения - желтый. Преимуществом заявляемой стеклокерамики является также значительно более низкая температура термической обработки исходного стекла (350 °С, а у прототипа 470 °С), 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 желтой люминесценцией, что дает возможность эффективно использовать ее в качестве активной среды в ап-конверсионных лазерах и желтых люминофорах.

Источники информации:

1. Патент США 6,281,151 B1, 2001.
2. Liu F., Ma E., Chen D., Yu Y., Wang Y. Tunable red-green upconversion luminescence in novel transparent glass ceramics containing Er:NaYF₄ nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. - V. 110. - P. 20843-20846.
3. Патент США EP 0640571 B1, 2001 (прототип).

