

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 14839

(13) С1

(46) 2011.10.30

(51) МПК

C 03C 4/12 (2006.01)

C 03C 3/15 (2006.01)

(54)

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЕ СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20091654

(22) 2009.11.23

(43) 2011.06.30

(71) Заявители: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси" (ВУ); Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева" (РУ)

(72) Авторы: Малашкевич Георгий Ефимович (ВУ); Малашкевич Андрей Георгиевич (ВУ); Сигаев Владимир Николаевич (РУ); Голубев Никита Владиславович (РУ); Мамаджанова Евгения Хусейновна (РУ); Саркисов Павел Джибраелович (РУ)

(73) Патентообладатели: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси" (ВУ); Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева" (РУ)

(56) RU 2297987 C1, 2007.

SU 1689315 A1, 1991.

ВУ 8954 C1, 2007.

US 2003/0104919 A1.

EP 0338934 A1, 1989.

EP 0266812 A1, 1988.

EP 0199409 A1, 1986.

SU 1650620 A1, 1991.

(57)

Люминесцирующее стекло, содержащее B_2O_3 и Al_2O_3 , отличающееся тем, что дополнительно содержит Sm_2O_3 и La_2O_3 или Y_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мол. %:

B_2O_3	65,0-73,0
Al_2O_3	15,0-20,0
La_2O_3 или Y_2O_3	8,0-15,0
Sm_2O_3	0,1-4,0.

Изобретение относится к оптическим материалам, в частности к составам оптических стекол, которые могут использоваться в качестве активных сред лазеров (в том числе волоконных), генерирующих в оранжево-красной области спектра.

Известно люминесцирующее гельное кварцевое стекло состава, мас. %: (0,05-1,0) Sm_2O_3 , (0,001-0,010) OH, остальное - SiO_2 [патент РБ 5391 с приоритетом от 1997.08.19, МПК С 03С 3/06, 4/12].

Данное стекло имеет низкий квантовый выход люминесценции (≤ 10 % при 1 мас. % Sm_2O_3) и малый коэффициент ветвления люминесценции (≤ 20 %) для перехода $^5G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ($\lambda \approx 600$ нм) ионов Sm^{3+} , что затрудняет получение генерации на этом переходе, а также малую эффективную ширину (примерно 7 нм) наиболее интенсивной полосы

BY 14839 C1 2011.10.30

${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ($\lambda \approx 650$ нм), ограничивающую область перестройки длины волны генерируемого излучения.

Известно светотехническое стекло состава, мас. %: (62-76) SiO_2 , (0,5-5) Al_2O_3 , (7-16) Na_2O , (0,1-6) K_2O , (1-8) CaO , (1-8) MgO , (0,01-0,4) Fe_2O_3 , (0,01-3) CeO_2 , (1-6) B_2O_3 , (0,8-5) ZnO , (0,1-4) BaO , (0,01-0,6) Sm_2O_3 , (0,01-0,6) Eu_2O_3 [патент РФ 2145582 C1, МПК С 03С 3/095, дата публикации 20.02.2000].

Стекло имеет низкую интенсивность люминесценции ионов Sm^{3+} из-за малой концентрации последних и наличия таких тушителей их люминесценции, как ионы европия и железа.

Известно люминесцирующее гельное кварцевое стекло состава, мас. %: (96,000-99,299) SiO_2 , (0,2-2,0) Sm_2O_3 , (0,001-0,010) OH , (0,5-2,0) Ag_2O [патент РБ 9281 с приоритетом от 2004.11.19, МПК С 03С 3/06, 4/12].

Недостатками данного стекла являются малый коэффициент ветвления люминесценции (≤ 20 %) для перехода ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ($\lambda \approx 600$ нм) ионов Sm^{3+} , что затрудняет получение генерации на этом переходе, и малая эффективная ширина ($\Delta\lambda \sim 7$ нм) наиболее интенсивной полосы ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ($\lambda \approx 650$ нм), ограничивающая область перестройки длины волны генерируемого излучения.

Наиболее близким к заявляемому люминесцирующему стеклу по технической сущности является стекло состава, мас. %: (37,67-40,17) SiO_2 ; (34,08-34,59) B_2O_3 ; (16,14-17,14) Al_2O_3 ; (9,11-10,6) Na_2O ; Tb_4O_7 в количестве 10 % сверх 100 % и GdO - 50 % от содержания оксида тербия [патент RU 2297987 C1, опубликован 27.04.2007, МПК С 03С 3/064, С 03С 4/12].

Недостатком прототипа является низкая интенсивность люминесценции в оранжево-красной области спектра из-за невысоких коэффициентов ветвления люминесценции в переходах ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ (≤ 15 %) и ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$ (≤ 10 %) 7F_1 ионов Tb^{3+} , лежащих соответственно при $\lambda \approx 585$ и 620 нм. Это является одной из причин, не позволяющих использовать его для получения оптической генерации в указанной области. Кроме того, прототип характеризуется очень слабым поглощением в спектральной области 385-500 нм - пиковое значение линейного коэффициента поглощения, обусловленного f-f-переходами ионов Tb^{3+} , почти на два порядка меньше значения одноименного параметра для стекол с идентичной концентрацией ионов Sm^{3+} , что не позволяет эффективно возбуждать люминесценцию прототипа излучением светодиодов.

Задачей предлагаемого изобретения является создание люминесцирующего стекла, пригодного для накачки светодиодами и характеризующегося широкими полосами люминесценции в оранжево-красной области спектра и высокими значениями квантового выхода люминесценции и коэффициента ее ветвления для данных полос. Это позволит использовать такое люминесцирующее стекло в качестве активного материала для миниатюрных лазеров, генерирующих в оранжево-красной области спектра.

Для решения поставленной задачи люминесцирующее стекло, содержащее B_2O_3 и Al_2O_3 , дополнительно содержит Sm_2O_3 и La_2O_3 или Y_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мол. %: (65,0-73,0) B_2O_3 , (15,0-20,0) Al_2O_3 , (8,0-15,0) La_2O_3 или Y_2O_3 , (0,1-4,0) Sm_2O_3 .

Исходные материалы смешивали в требуемом соотношении, а полученную шихту плавил на воздухе в платиновом тигле в течение 1 часа. Выработку осуществляли путем отлива в металлические формы. При отжиге вплоть до температуры $T = 900$ °С кристаллизации не наблюдалось.

Уменьшение концентрации Sm_2O_3 ниже заявляемой нецелесообразно из-за снижения интенсивности люминесценции и отсутствия повышения ее квантового выхода. Увеличение концентрации Sm_2O_3 сверх заявляемой нецелесообразно из-за значительного снижения квантового выхода люминесценции. Изменение концентрации остальных ингредиентов в заявляемых пределах слабо влияет на спектр и квантовый выход люминесценции заявляе-

BY 14839 C1 2011.10.30

мого люминесцирующего стекла. Вместо La_2O_3 заявляемое люминесцирующее стекло может содержать Y_2O_3 , что практически не отражается на его спектрально-люминесцентных свойствах.

Составы заявляемого люминесцирующего стекла и значения средней длительности затухания $\bar{\tau}$ и квантового выхода люминесценции η ионов Sm^{3+} , а также коэффициенты ветвления люминесценции β_1 и β_2 для спектральных полос ${}^5\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 603$ нм) и ${}^5\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 650$ нм) этих ионов и эффективные ширины таких полос $\overline{\Delta\lambda}_1$ и $\overline{\Delta\lambda}_2$ сведены в таблицу. Приведенные спектрально-люминесцентные характеристики определялись по кинетике затухания и спектрам люминесценции с использованием следующих известных формул:

$$\bar{\tau} = I_{\text{max}}^{-1} \int I(t) dt, \quad \eta = \bar{\tau} / \tau_d, \quad \beta = S_i / \sum_i S_i, \quad \Delta\lambda = \int I(\lambda) d\lambda / I_{\text{max}},$$

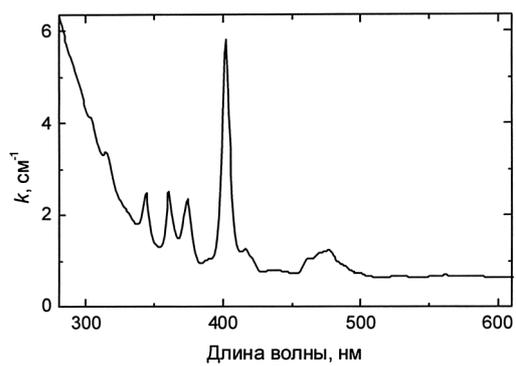
где I - интенсивность люминесценции, τ_d - постоянная дальней экспоненты, определенная при низкой (1 мол. %) концентрации Sm_2O_3 , S_i - площадь под i -й полосой в "квантовом" спектре люминесценции.

№ образца	Состав, мол. %				$\bar{\tau}$, мкс	η , %	β_1 , %	β_2 , %	$\overline{\Delta\lambda}_1$, нм	$\overline{\Delta\lambda}_2$, нм
	B_2O_3	Al_2O_3	La_2O_3 или Y_2O_3	Sm_2O_3						
1	67	17,9	15	0,1	1750	≥ 95	38	26	16	17
2	65	20	14	1	690	38	37	27	16	18
3	73	15	8	4	85	5	37	27	16	18

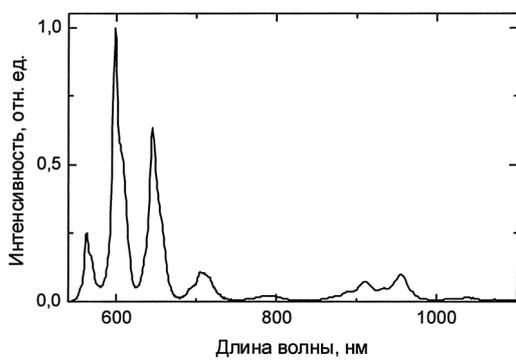
На фиг. 1 и 2 изображены соответственно спектры светоослабления и "квантовые" спектры люминесценции (длина волны возбуждения 402 нм) заявляемого люминесцирующего стекла для образца 2.

Видно, что заявляемое люминесцирующее стекло характеризуется достаточно высоким квантовым выходом люминесценции при концентрациях Sm_2O_3 менее или равных 4 мол. %, относительно высокими коэффициентами ветвления люминесценции в потенциальных "лазерных" переходах ${}^5\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ и ${}^5\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ и значительными эффективными ширинами полос. Люминесценция такого люминесцирующего стекла может эффективно возбуждаться в спектральных полосах при $\lambda \approx 402$ и 470 нм, при этом оптимальная длина активного лазерного элемента в зависимости от концентрации Sm_2O_3 и длины волны излучения накачки составит от долей до десятков сантиметров. Поскольку при этих длинах волн излучают достаточно мощные светодиоды синего и фиолетового излучения, это позволит создавать относительно миниатюрные источники оранжево-красного излучения.

Таким образом, заявляемое люминесцирующее стекло существенно превосходит прототип и аналоги по величине коэффициента ветвления люминесценции в оранжево-красной области спектра, характеризуется относительно слабоэффективным концентрационным тушением люминесценции и значительным линейным коэффициентом поглощения излучения накачки в абсорбционных полосах активатора при $\lambda \approx 402$ и 470 нм. Кроме того, эффективная ширина "рабочих" полос заявляемого люминесцирующего стекла, по крайней мере, не уступает одноименной характеристике полос прототипа, составляющей 15 нм для полосы при $\lambda \approx 585$ нм и 12 нм для полосы при $\lambda \approx 620$ нм. Это обеспечивает заявляемому люминесцирующему стеклу преимущество в качестве активного элемента при создании лазерных преобразователей синего и фиолетового излучения в оранжево-красную область спектра.



Фиг. 1



Фиг. 2