

# 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" (RU)

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

(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" (RU)

(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 ( $\leq 10$  % при 1 мас. %  $Sm_2O_3$ ) и малый коэффициент ветвления люминесценции ( $\leq 20$  %) 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 РФ 9281 с приоритетом от 2004.11.19, МПК С 03С 3/06, 4/12].

Недостатками данного стекла являются малый коэффициент ветвления люминесценции ( $\leq 20$  %) 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  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$  ( $\leq 15$  %) и  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$  ( $\leq 10$  %)  ${}^7F_1$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$  заявляемое люминесцирующее стекло может содержать  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , что практически не отражается на его спектрально-люминесцентных свойствах.

Составы заявляемого люминесцирующего стекла и значения средней длительности затухания  $\bar{\tau}$  и квантового выхода люминесценции  $\eta$  ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , а также коэффициенты ветвления люминесценции  $\beta_1$  и  $\beta_2$  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:

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

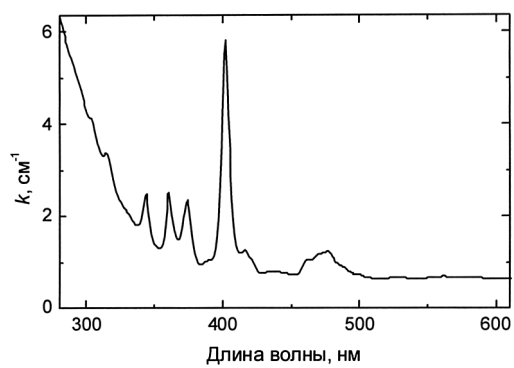
где  $I$  - интенсивность люминесценции,  $\tau_d$  - постоянная дальней экспоненты, определенная при низкой (1 мол. %) концентрации  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $S_i$  - площадь под  $i$ -й полосой в "квантовом" спектре люминесценции.

№ образца	Состав, мол. %				$\bar{\tau}$ , мкс	$\eta$ , %	$\beta_1$ , %	$\beta_2$ , %	$\overline{\Delta\lambda}_1$ , нм	$\overline{\Delta\lambda}_2$ , нм
	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$ или $\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$						
1	67	17,9	15	0,1	1750	$\geq 95$	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

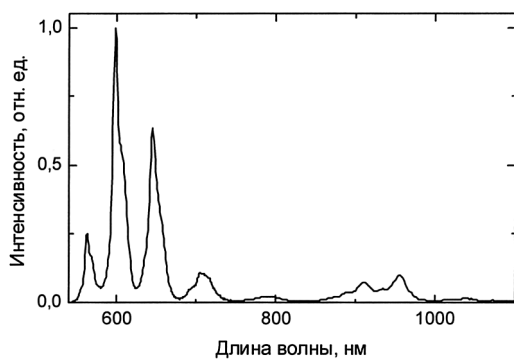
На фиг. 1 и 2 изображены соответственно спектры светоослабления и "квантовые" спектры люминесценции (длина волны возбуждения 402 нм) заявляемого люминесцирующего стекла для образца 2.

Видно, что заявляемое люминесцирующее стекло характеризуется достаточно высоким квантовым выходом люминесценции при концентрациях  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  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  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  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