

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ

(19) **ВУ** (11) **5391**

(13) **С1**

(51)⁷ **С 03С 3/06, 4/12**



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(54) **ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЕ ГЕЛЬНОЕ КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО**

(21) Номер заявки: 970460

(22) 1997.08.19

(46) 2003.09.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины" (ВУ)

(72) Авторы: Семченко Алина Валентиновна; Бойко Андрей Андреевич; Мельниченко Игорь Михайлович; Подденежный Евгений Николаевич; Малашкевич Георгий Ефимович; Гайшун Владимир Евгеньевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины" (ВУ)

(57)

Люминесцирующее гельное кварцевое стекло, содержащее Sm_2O_3 , OH^- и SiO_2 , отличающееся тем, что его компоненты взяты при следующих соотношениях, мас. %:

Sm_2O_3	0,05-1,0
OH^-	0,001-0,010
SiO_2	остальное.

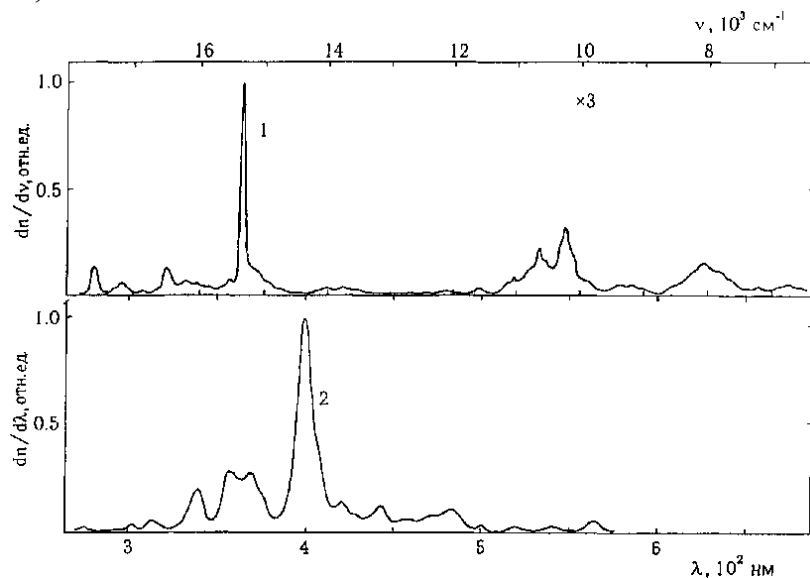
(56)

Демская Э.Л., Пивоваров С.С. Физика и химия стекла, 1990. - Т. 16. - С. 609.

Там же. - С. 605.

US 3459673 А, 1969.

US 5196383 А, 1993.



BY 5391 C1

Изобретение относится к оптическим материалам, в частности к составам оптических стекол, полученных золь-гель методом, которые могут использоваться в качестве люминофоров и активных сред волоконных лазеров.

Известно люминесцирующее гельное кварцевое стекло, содержащее оксид самария (Sm_2O_3), диоксид кремния (SiO_2) и ионы гидроксидов OH^- [1]. Известное стекло помимо оксида самария (1,5 мас. %), ионов гидроксидов (0,19 мас. %) и оксида кремния (96,81 мас. %) содержит 1,5 мас. % оксида калия (K_2O). Известное стекло имеет высокий квантовый выход люминесценции, однако присутствие оксида калия уменьшает долю квантов люминесценции, приходящихся на наиболее интенсивный переход $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 650\text{nm}$), а большое количество OH^- приводит к вспениванию стекла при вытягивании волокна, что ограничивает возможность применения данного стекла в качестве активных Sm -содержащих сред в волоконных лазерах.

Наиболее близким к заявляемому является люминесцирующее гельное кварцевое стекло, содержащее оксид самария (Sm_2O_3) и диоксид кремния (SiO_2) [2]. Известное стекло содержит в основном оксид самария (1,5 мас. %) и кремния (98,26-98,31 мас. %) и небольшое количество примесей, преимущественно ионов гидроксидов (0,19-0,24 мас. %), представляющих собой структурно связанную с матрицей воду. Известное стекло имеет высокий квантовый выход люминесценции. Количество ионов гидроксидов не может быть уменьшено, поскольку обусловлено технологией получения стекла. Высокое содержание ионов гидроксидов (0,19-0,24 мас. %) приводит к вспениванию стекла при нагреве до температуры $T \geq 1200^\circ\text{C}$, что является препятствием для получения оптического волокна из данного стекла. Кроме того, высокое содержание Sm_2O_3 повышает вероятность возникновения светорассеивания, обусловленного кластеризацией, что приводит к росту коэффициента неактивных потерь и также ограничивает возможность использования известного стекла в качестве активной среды.

Предлагается изобретение, обеспечивающее получение люминесцирующего гельного кварцевого стекла, обладающего высоким квантовым выходом люминесценции и большой долей квантов, излучаемых в спектральном диапазоне 645-660 нм. Технический эффект изобретения заключается в обеспечении возможности использования стекла в качестве активной среды волоконных лазеров.

Достижение указанного технического результата обеспечивается тем, что в люминесцирующем кварцевом стекле, содержащем Sm_2O_3 , OH^- и SiO_2 , компоненты взяты при следующем соотношении (мас. %): Sm_2O_3 0,05±1,0; OH^- 0,001±0,010; SiO_2 - остальное.

Предлагается люминесцирующее гельное кварцевое стекло, имеющее высокий квантовый выход люминесценции, хорошие оптические свойства, необходимые для применения его в качестве активной среды волоконных лазеров, и имеющее меньшее содержание ионов гидроксидов, чем известное. Уменьшение содержания Sm_2O_3 менее нижнего предела приводит к снижению коэффициента усиления до значения меньшего, чем значение коэффициента неактивных потерь, что ограничивает применение стекла в качестве активной среды, а увеличение концентрации Sm_2O_3 более верхнего предела повышает потери в стекле вследствие светорассеивания, обусловленного кластеризацией. Увеличение содержания ионов гидроксидов OH^- в стекле до значения более 0,01 мас. % приводит к вспениванию стекла при вытягивании волокна, а уменьшение ионов гидроксидов менее 0,001 мас. % ограничивается особенностями метода получения стекла и требует разработки специальных технологий. Уменьшение содержания ионов гидроксидов положительно влияет на оптические свойства стекла и на возможность получения качественного оптического волокна как активной среды волоконного лазера.

Заявляемое стекло получали золь-гель методом. В качестве исходного сырья использовали тетраэтилортосиликат (ТЭОС), аморфный тонкодисперсный кремнезем (SiO_2), хлорид самария шестиводный ($\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марок ХЧ и ОСЧ. Для получения золя к 180 мл ТЭОСа приливали 100 мл 0,01N соляной кислоты и проводили гидролиз указанных

BY 5391 C1

компонентов в течение 1 ч при механическом перемешивании (при комнатной температуре). Далее в полученный золь добавляли 45 г аэросила марки А-300 и подвергали ультразвуковой обработке в течение 2-2,5 ч. Полученный золь-коллоид превращали в гель введением слабого основания (например, 0,05N водного раствора аммиака), разливали смесь в закрывающиеся формы и выдерживали до образования геля. Полученные заготовки геля сушили на воздухе, далее прокаливали во фторсодержащей атмосфере, затем пропитывали гели в растворах хлорида самария различной концентрации. Полученные заготовки сушили на воздухе и спекали в атмосфере гелия при температуре 1300 °С до получения прозрачного кварцевого стекла.

Заявляемые составы стекол и их свойства приведены в таблице.

№	Состав, мас. %			Квантовый выход люминесценции, η , %	Отношение коэффициента предельного усиления к коэффициенту потерь	Светорассеивание на $\lambda = 652$ нм, см^{-1}
	SiO ₂	Sm ₂ O ₃	ОН			
1	99,949	0,05	0,001	95	1,2	$\leq 0,01$
2	99,497	0,50	0,003	95	10,5	$\leq 0,01$
3	98,990	1,00	0,010	95	12,5	$\leq 0,01$

На фигуре приведен спектр люминесценции (кривая 1, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ нм) и спектр ее возбуждения (кривая 2, $\lambda_{\text{reg}} = 650$ нм) заявляемого гелевого кварцевого стекла (состав № 2).

Таким образом, видно, что заявляемое стекло имеет высокий квантовый выход люминесценции при возбуждении в области короче 575 нм и большую долю квантов, излучаемых в спектральном диапазоне 645-660 нм ($15500-15150 \text{ см}^{-1}$), низкое содержание ионов гидроксила и слабое светорассеяние, что обеспечивает ему преимущества при использовании в качестве активной среды волоконных лазеров и в качестве люминофора.

Источники информации:

1. Демская Э.Л., Пивоваров С.С. Люминесценция высококремнеземистых золей, гелей и гель-стекол, активированных самарием // Физика и химия стекла. - Т. 16. - № 4. - 1990. - С. 605.

2. Демская Э.Л., Пивоваров С.С. Люминесценция высококремнеземистых золей, гелей и гель-стекол, активированных самарием // Физика и химия стекла. - Т. 16. - № 4 - 1990. - С. 609 (прототип).