

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-63**
(22) Přihlášeno: **30.01.2012**
(40) Zveřejněno: **24.04.2013**
(Věstník č. 17/2013)
(47) Uděleno: **13.03.2013**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **24.04.2013**
(Věstník č. 17/2013)

(11) Číslo dokumentu:

303 762

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C03C 4/10 (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01)
C03C 3/078 (2006.01)
C03C 3/089 (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 294 456 B6; CZ 303 117 B6; CZ 281 030 B6; WO 2006/043909 A1; CN 1450010 A; JP 2004078001 A; JP 57022139 A; DE 3803422 A1.

(73) Majitel patentu:

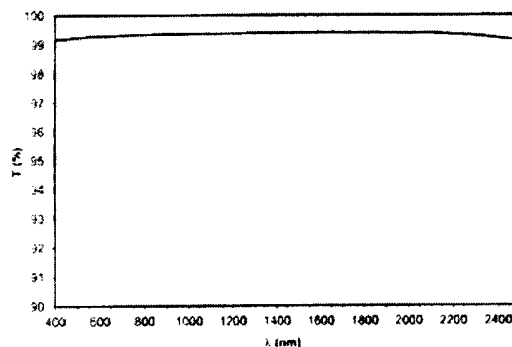
Vysoká škola chemicko - technologická v Praze, Praha 6,
CZ

(72) Původce:

Míka Martin Ing. Ph.D., Praha 10, CZ
Špírková Jarmila Ing. CSc., Praha 6, CZ
Lahodný František Ing., Počátky, CZ
Nekvindová Pavla Ing. Ph.D., Benátky nad Jizerou, CZ
Staněk Stanislav Ing., Nové Město pod Smrkem, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Marie Smrčková, patentový zástupce, Velflíkova 10,
Praha 6, 16000



(54) Název vynálezu:

**Optické sodnohlinitokřemičité sklo pro
fotonické komponenty**

(57) Anotace:

Popisuje se optické sodnohlinitokřemičité sklo, které obsahuje
v % mol.:

60 až 80 SiO₂;

10 až 20 Na₂O;

0,5 až 10 Al₂O₃;

0 až 20 MO, kde MO představuje alespoň jeden z kovových
oxidů, vybraných ze skupiny ZnO, MgO, CaO, s výhodou 0,1
až 15 % mol. ZnO, MgO, CaO a

0 až 10 B₂O₃, s výhodou 0,1 až 10 % mol. B₂O₃.

Suma oxidů SiO₂ + Na₂O + Al₂O₃ = 70,5 až 95 % mol.

Suma oxidů M₂O₃, kde M₂O₃ je Al₂O₃ a/nebo B₂O₃ je
v rozmezí 0,5 až 20 % mol.

Sklo vykazuje střední optickou bazi citu v intervalu 0,45 až
0,65;

vysokou vnitřní spektrální propustnost skla o tloušťce 2 mm
nad 99,0 % v oblasti 400 až 2000 nm;

index lomu 1,49 až 1,54;

střední optickou homogenitu pod 2.10⁻⁴ a hydrolytickou
odolnost pod 0,4 ml.g⁻¹ [ml HCl (C=0,01 mol.l⁻¹)].

CZ 303762 B6

Optické sodnohliníto-křemičité sklo pro fotonické komponentyOblast techniky

Vynález se týká optického sodnohliníto-křemičitého skla pro fotonické komponenty, které je určeno zejména pro pasivní optické prvky s gradientním indexem lomu připravené iontovou výměnou Ag^+ či K^+ za Na^+ . Toto optické sklo je rovněž vhodné k dopování laserově aktivními prvky pro výrobu aktivních optických komponent.

Dosavadní stav techniky

Pokrok v optice byl vždy umožněn vývojem nových materiálů potřebných ke konstrukci dokonalějších zařízení na zpracování optického signálu. Mezi ně patří například pasivní rozbočnice a slučovače, nebo aktivní zesilovače a lasery, nacházející široké uplatnění v řadě oblastí, mezi něž patří telekomunikace, počítače, medicína a řada dalších vědeckých oborů.

Optické sklo představovalo vždy jeden z nejdokonalějších optických materiálů. Zabývá se jím řada patentů.

JP 2004078 001 A, s prioritou 21.8.2002 JP, přihlašovatele Nippon Sheet Glass Co. Ltd., JP, se zabývá tvorbou gradientu indexu lomu v tyčových čočkách, kterými může být realizován podélný komponent pro optickou komunikaci s maximální kolimační délkou.

V příkladech provedení japonského textu je uvedeno složení skla, obsahující

57 až 60 % mol. SiO_2

2 až 10 % mol Ti_2O

6 až 10 % mol. Na_2O

10 až 13 % mol. K_2O a

12 až 15 % mol. ZnO jakožto fakultativní složku.

Podstatou řešení je, že se koncentrace Ti iontu postupně redukuje, radiálně od středu k povrchu skleněných tyčí, a to prostřednictvím Ti iontové výměny. Obsah Ti_2O ve skle je 1 až 6 mol. %, přednostně v centru skleněné čočky je obsah Ti_2O 2 až 3 mol %.

Nevýhodou tohoto řešení je použití Ti_2O ve skle, které se považuje za prudce jedovatou látku.

JP 57022139 A, s prioritou 20. 7. 1980 JP, Nippon Sheet Glass Co. Ltd., JP se zabývá složením skla pro přípravu optických elementů, které mají gradientní index lomu, připravený technologií iontové výměny.

Sklo obsahuje SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO , Li_2O a K_2O jakožto hlavní komponenty, a to v množství % hmotn:

52 až 75 % SiO_2

0 až 17 % Al_2O_3 , přitom suma $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ je 52 až 75 %;

5 až 25 % ZnO

0 až 10 % MgO , přitom suma $\text{ZnO} + \text{MgO}$ je 5 až 25 %;

3 až 15 % Li_2O

0 až 20 % Na_2O a

0 až 20 % K_2O , přitom suma $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ je 10 až 25 %.

Sklo dále obsahuje stabilizační přísady v hmotn. %:

- 0 až 3 % P_2O_5
- 0 až 4 % ZrO_2
- 0 až 5 % SnO_2
- 5 0 až 4 % TiO_2
- 0 až 5 % B_2O_3
- 0 až 4 % La_2O_3
- 0 až 3 % Ta_2O_3
- 0 až 2 % As_2O_3
- 10 0 až 2 % Sb_2O_3
- 0 až 5 % CaO
- 0 až 15 % BaO
- 0 až 10 % SrO
- 0 až 5 % PbO
- 15 0 až 5 % Cs_2O .

Optické prvky gradientního indexu lomu mohou být připraveny z tohoto složení skla metodou iontové výměny.

- 20 Nevýhodou je přítomnost Li_2O v množství 3 až 15 % hmotn., který bude výrazně zpomalovat iontovou výměnu. Dá se předpokládat, že v důsledku rozdílných poloměrů Li^+ a např. Ag^+ nebo K^+ , může vznikat po iontové výměně nebezpečí významného trvalého napětí, které může vyvolat nežádoucí dvojlom a zvýšenou optickou ztrátu u optického prvku.
- 25 DE 380 34 22 A1, s prioritou 25. 2. 1988 DD, přihlašovatele Jeaner Glaswerk VEB DD, popisuje sklo odolné vůči kyselinám, vhodné pro výrobu mikrooptických struktur, rozšiřují aplikační oblast a současně umožňují zvýšení indexu lomu výměnou Na^+ za Ag^+ iontu.

Sklo obsahuje v mol. %

- 30 11,4 až 30,0 % mol. Na_2O
- 8,7 až 26,4 % mol. MgO a
- 50,0 až 70,8 % mol. SiO_2 .

V příkladech provedení je též uveden obsah

- 35 10 % mol. ZnO nebo
- 5,0 % mol. TiO_2 nebo
- 5,0 % mol. ZrO_2 .

- 40 Nevýhodou tohoto řešení je, že složení skla je určeno pouze pro pasivní optické struktury. Sklo neobsahuje Al_2O_3 nebo B_2O_3 , takže je pravděpodobné, že dopování laserově aktivních dopantů nebylo vůbec zamýšleno, a pokud ano, pak by jejich rozpustnost v tomto skle byla velmi nízká.

Podstata vynálezu

- 45 Uvedené nevýhody se odstraní nebo omezí u optického sodnohlinitokřemičitého skla, určeného pro fotonické komponenty, připravené iontovou výměnou Ag^+ či K^+ za Na^+ , přitom optické sodnohlinitokřemičité sklo je vhodné pro dopování laserově aktivními prvky.

Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že optické sodnohlinitokřemičité sklo podle tohoto vynálezu obsahuje v % mol.

60 až 80 SiO_2

10 až 20 Na_2O

5 0,5 až 10 Al_2O_3

0 až 20 MO, kde MO představuje alespoň jeden z kovových oxidů, vybraných ze skupiny ZnO, MgO, CaO a

0 až 10 B_2O_3

10 Přitom suma oxidů $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ je v rozmezí 70,5 až 95 % mol; a suma oxidů M_2O_3 kde M_2O_3 je Al_2O_3 a/nebo B_2O_3 je v rozmezí 0,5 až 20 % mol.

Hlavní výhodou složení skla je, že optické sklo podle tohoto vynálezu splňuje náročné podmínky pro dosažení vysoké spektrální propustnosti skla, vysoké optické homogenity a nízkých optických ztrát ve vytvořených strukturách. Sklo se připravuje z běžně dostupných sklářských surovin. Předložené sklo lze využít pro výrobu pasivních optických prvků s gradientním indexem lomu technologií iontové výměny Ag^+ nebo K^+ za Na^+ v tomto skle. Tato iontová výměna se provádí známým a běžným způsobem v taveninách dusičnanů příslušných kationtů kovů. Přítomnost Na^+ ve skle podle tohoto vynálezu je tedy nezbytná. Za zmínku stojí, že sklo podle tohoto vynálezu neobsahuje ionty K^+ , které by v kombinaci s Na^+ zpomalovaly proces iontové výměny a mohly by vyvolat vznik trvalého mechanického napětí. Sklo podle tohoto vynálezu slouží jako substrát pro vytváření planárních optických kanálkových struktur. Sklo podle tohoto vynálezu umožňuje vytvořit optické struktury s vysokou změnou indexu lomu, a to až o $\Delta n_d = 0,12$. Optické sodnohlinitokřemičité sklo podle tohoto vynálezu je velmi vhodné jakožto matrice pro dopování laserově aktivními prvky. Přitom tato iontová výměna je ekonomicky nenáročná a lze ji na tomto typu skla dobře optimalizovat.

Základní složka skla SiO_2 vytváří strukturní síť skla s dostatečnou mechanickou pevností a chemickou odolností.

30 Přítomnost Na_2O umožňuje přípravu skla tavením za běžných tavicích teplot v rozmezí 1380 °C až 1500 °C. Ionty Na^+ umožňují následnou efektivní iontovou výměnu zejména za Ag^+ či K^+ .

35 Přítomnost oxidů alkalických zemin CaO a MgO, a rovněž i přítomnost ZnO, v celkovém množství 0 až 20 % mol. %, umožňuje nastavit požadovanou optickou basicitu, která je přímo úměrná parciálnímu zápornému náboji na kyslíkových atomech skelné sítě.

Obsah oxidů M_2O_3 , kterými jsou Al_2O_3 a/nebo B_2O_3 v množství 0,5 až 20 % mol., výrazně zvyšuje chemickou odolnost a umožní následnou efektivní iontovou výměnu.

40 Velkou předností tohoto vynálezu je, že sklo vykazuje interdifuzní koeficient iontové výměny Ag^+ za Na^+ při teplotě 280 °C v rozmezí $1 \cdot 10^{-16}$ až $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pro zajištění dostatečně vysoké rychlosti následné iontové výměny.

45 Střední optická basicita skla podle tohoto vynálezu v intervalu 0,45 až 0,65 vytváří vhodné prostředí pro laserově aktivní dopanty, které pak dosahují vysoké intenzity luminiscence a nízké optické ztráty ve vytvořených kanálkových vlnovodech.

50 Sklo o tloušťce 2 mm má vysokou vnitřní spektrální propustnost nad 99,0 % v oblasti 400 až 2000 nm, což zaručuje dostatečně nízké optické ztráty na vlnovodných strukturách.

Index lomu v intervalu 1,49 až 1,54 je vhodný pro nízkoztrátového napojení optických vláken na kanálovou strukturu, vytvořenou technologií iontové výměny.

Nárokovaná vysoká spektrální vnitřní propustnost vzorku skla o tloušťce 2 mm nad 99,0 % v oblasti 400 až 2000 nm je nutnou podmínkou pro dosažení nízkých optických ztrát kanálkových vlnovodů, vzniklých v další operaci iontové výměny.

- 5 Sklo má velmi dobrou hydrolytickou odolnost pod $0,4 \text{ ml.g}^{-1}$ [$\text{ml HCl (C=0,01 mol.l}^{-1})$], a spadá do hydrolytické třídy III. – II. Sklo podle tohoto vynálezu je proto dobře odolné proti vzdušné vlhkosti.

- 10 Optická homogenita pod $2 \cdot 10^{-4}$ vyjadřuje směrodatnou odchylku indexu lomu naměřeného v 10 různých místech vzorku skla podle tohoto vynálezu.

- 15 Nízké optické ztráty představují útlum optického signálu v jednotkách dB.cm^{-1} v přímém jednovodovém optickém vlnovodném kanálku, vytvořeného ve skle podle tohoto vynálezu iontovou výměnou Ag^+ za Na^+ .

- Nečistoty a zejména oxidy polyvalentních prvků, jako je Sb, As, Fe, může obsahovat nad 100 mol. % složek skla, v množství do 0,01 % mol., s výhodou 0,001 % mol.

- 20 Vsázka pro optické sklo podle tohoto vynálezu vzhledem k jeho složkám, se čerí za přítomnosti SO_4^{2-} , např. Na_2SO_4 , pro optimální vyčerení skloviny a dosažení příznivé oxidačně-redukční rovnováhy.

- 25 Pro dosažení optimálních vlastností skla podle tohoto vynálezu lze jeho složení modifikovat v uvedených rozpětích koncentrací, sklo tedy může obsahovat 0,1 až 15 % mol. ZnO ; 0,1 až 15 % mol. MgO ; 0,1 až 15 % mol. CaO ; a 0,1 až 10 % mol. B_2O_3 .

Přehled obrázků na výkresech

- 30 Vynález je podrobně popsán na příkladných provedeníh a blíže osvětlen pomocí transmisního spektra, znázorněného na obrázku 1.

Příklady provedení vynálezu

35

Příklad 1 (Obr. 1)

- 40 Optické sodnohinitokřemičité sklo podle tohoto vynálezu obsahuje v % molárních:

15,0 Na_2O

0,1 ZnO

6,0 MgO

6,0 CaO

- 45 0,0 B_2O_3

0,5 Al_2O_3

72,4 SiO_2

Σ 100,0

- 50 Sklo má při teplotě 280 °C interdifuzní koeficient Ag^+/Na^+ iontové výměny $3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$; což odpovídá středně vysoké rychlosti této iontové výměny. Sklo vykazuje střední optickou bazicitu 0,567; index lomu $n_d = 1,5161$; a vnitřní spektrální propustnost skla o tloušťce 2 mm nad 99,2 % v oblasti 400 až 2000 nm.

Sklo má optickou homogenitu $1,40 \cdot 10^{-4}$ a hydrolytickou odolnost $0,35 \text{ ml.g}^{-1}$.

5 Sklo je vhodné pro kodopování Er/Yb, pak je využitelné pro výrobu laserových zdrojů v blízké IČ oblast kolem 1535 nm.

Na obr. 1 je zachyceno transmisní spektrum tohoto skla tj. závislost propustnosti v % na vlnové délce v nm. Spektrum dokládá vysokou vnitřní spektrální propustnost skla o tloušťce 2 mm nad 99,2 % v oblasti 400 až 2000 nm.

10

Příklad 2

Optické sodnohliníto-křemičité sklo podle tohoto vynálezu obsahuje v % mol.:

15 14,0 Na₂O

0,0 ZnO

0,0 MgO

13,0 CaO

0,0 B₂O₃

20 1,0 Al₂O₃

72,0 SiO₂

Σ 100,0

25 Sklo má při teplotě 280 °C interdifuzní koeficient Ag⁺/Na⁺ iontové výměny $8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; což odpovídá nízké rychlosti této iontové výměny. Sklo vykazuje střední optickou bazicitu 0,575; index lomu $n_d = 1,5247$; a vnitřní spektrální propustnost skla o tloušťce 2 mm nad 99,1 % v oblasti 400 až 2000 nm.

30 Sklo má optickou homogenitu $1,6 \cdot 10^{-4}$ a hydrolytickou odolnost $0,22 \text{ ml.g}^{-1}$.

Sklo je vhodné pro kodopování Er/Yb, pak je aplikovatelné pro výrobu laserových zdrojů v integrované optiky pro blízkou IČ oblast kolem 1535 nm.

35 Příklad 3

Optické sodnohliníto-křemičité sklo podle tohoto vynálezu obsahuje v % mol.:

13,0 Na₂O

11,0 ZnO

40 0,1 MgO

0,1 CaO

2,0 B₂O₃

2,0 Al₂O₃

71,8 SiO₂

45 Σ 100,0

50 Sklo má při teplotě 280 °C interdifuzní koeficient Ag⁺/Na⁺ iontové výměny $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; což odpovídá vyšší rychlosti této iontové výměny. Sklo vykazuje střední optickou bazicitu 0,535; vnitřní spektrální propustnost skla o tloušťce 2 mm nad 99,3 % v oblasti 400 až 2000 nm; index lomu $n_d = 1,5210$.

Sklo má optickou homogenitu $1,2 \cdot 10^{-4}$ a hydrolytickou odolnost $0,18 \text{ ml.g}^{-1}$.

Sklo je vhodné pro kodopování Er/Yb, pak je aplikovatelné pro výrobu optických zesilovačů pro blízkou IČ oblast kolem 1535 nm.

5

Příklad 4

Optické sodnohliníto-křemičité sklo podle tohoto vynálezu obsahuje v % mol.:

10 13,0 Na₂O

7,0 ZnO

0,1 MgO

0,1 CaO

9,0 B₂O₃

15 10,0 Al₂O₃

60,8 SiO₂

Σ 100,0

20 Sklo má při teplotě 280 °C interdifuzní koeficient Ag⁺/Na⁺ iontové výměny $2 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; což odpovídá vysoké rychlosti této iontové výměny.

Sklo vykazuje střední optickou bazicitu 0,537; vnitřní spektrální propustnost skla o tloušťce 2 mm nad 99,1 % v oblasti 400 až 2000 nm; index lomu $n_d = 1,5288$.

25 Sklo má optickou homogenitu $1,9 \cdot 10^{-4}$ a hydrolytickou odolnost $0,10 \text{ ml.g}^{-1}$.

Sklo je vhodné pro kodopování vyššími koncentracemi Dy/Ho, a potom je schopné pracovat v optických zesilovačů pro IČ oblast kolem 2000 nm.

30

Příklad 5

Optické sodnohliníto-křemičité sklo podle tohoto vynálezu obsahuje v % mol.:

13,0 Na₂O

35 0,1 ZnO

12,0 MgO

0,1 CaO

0,0 B₂O₃

10,0 Al₂O₃

40 64,8 SiO₂

Σ 100,0

45 Sklo má při teplotě 280 °C interdifuzní koeficient K⁺/Na⁺ iontové výměny $5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; což odpovídá vyšší rychlosti této iontové výměny.

Sklo vykazuje střední optickou bazicitu 0,566; vnitřní spektrální propustnost skla o tloušťce 2 mm nad 99,1 % v oblasti 400 až 2000 nm; index lomu $n_d = 1,5111$.

Sklo má optickou homogenitu $1,5 \cdot 10^{-4}$ a hydrolytickou odolnost $0,13 \text{ ml.g}^{-1}$.

50

Sklo je vhodné pro dopování Cu, Cr, Bi nebo Ni. Potom se používá pro laserové zdroje a optické zesilovače v oblastech kolem 550 nm, 800 nm, 1000 až 1300 nm.

5 Průmyslová využitelnost

Sklo je vhodné zejména pro výrobu pasivních optických prvků, jako jsou planární kanálkové rozbočnice a slučovače, a je též využitelné pro integrovanou optiku, jako jsou např. optické zesilovače a lasery.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Optické sodnohlinitokřemičité sklo pro fotonické komponenty je určeno zejména pro pasivní optické prvky s gradientním indexem lomu připravené iontovou výměnou Ag^+ či K^+ za Na^+ ; toto optické sklo je rovněž vhodné k dopování laserově aktivními prvky pro výrobu aktivních optických komponent, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % mol.

20

60 až 80 SiO_2

10 až 20 Na_2O

0,5 až 10 Al_2O_3

0 až 20 MO, kde MO představuje alespoň jeden z kovových oxidů, vybraných ze skupiny ZnO, MgO, CaO,

25

0 až 10 B_2O_3 , přitom

suma oxidů $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ je v rozmezí 70,5 až 95 % mol,

suma oxidů M_2O_3 , kde M_2O_3 je Al_2O_3 a/nebo B_2O_3 je v rozmezí 0,5 až 20 % mol.;

přičemž sklo vykazuje

30 střední optickou bazicitu v intervalu 0,45 až 0,65;

vysokou vnitřní spektrální propustnost skla o tloušťce 2 mm nad 99,0 % v oblasti 400 až 2000 nm;

index lomu 1,49 až 1,54;

optickou homogenitu pod $2 \cdot 10^{-4}$ a

35 hydrolytickou odolnost pod $0,4 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ [ml HCl ($C=0,01 \text{ mol.l}^{-1}$)].

2. Optické sodnohlinitokřemičité sklo podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % mol.

0,1 až 15 ZnO.

40

3. Optické sodnohlinitokřemičité sklo podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % mol.

0,1 až 15 MgO.

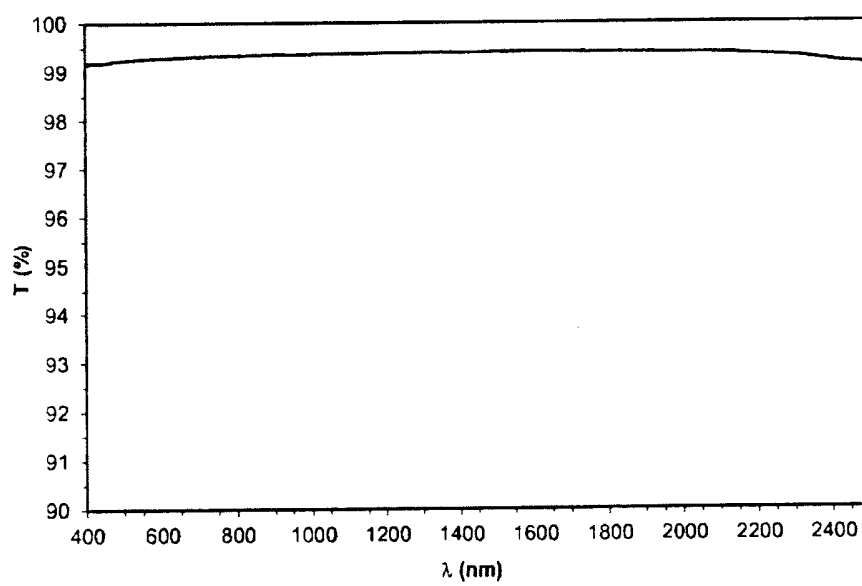
45 4. Optické sodnohlinitokřemičité sklo podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % mol.

0,1 až 15 CaO.

5. Optické sodnohlinitokřemičité sklo podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % mol.
0,1 až 10 B₂O₃.

5

1 výkres



Obr. 1

Konec dokumentu
