



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008138109/28, 24.09.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.09.2008

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2010

(45) Опубликовано: 10.07.2010 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6515795 B1, 04.02.2003. US 4057770 A,
08.11.1977. US 6495481 B1, 17.12.2002. JP
2006257133 A, 28.09.2006. RU 2156529 C2,
20.09.2000.

Адрес для переписки:

620990, г.Екатеринбург, ГСП 145, ул.
Первомайская, 91, Институт химии твердого
тела УрО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Зубков Владимир Георгиевич (RU),
Леонидов Иван Ильич (RU),
Тютюнник Александр Петрович (RU),
Таракина Надежда Владимировна (RU),
Сурат Людмила Львовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

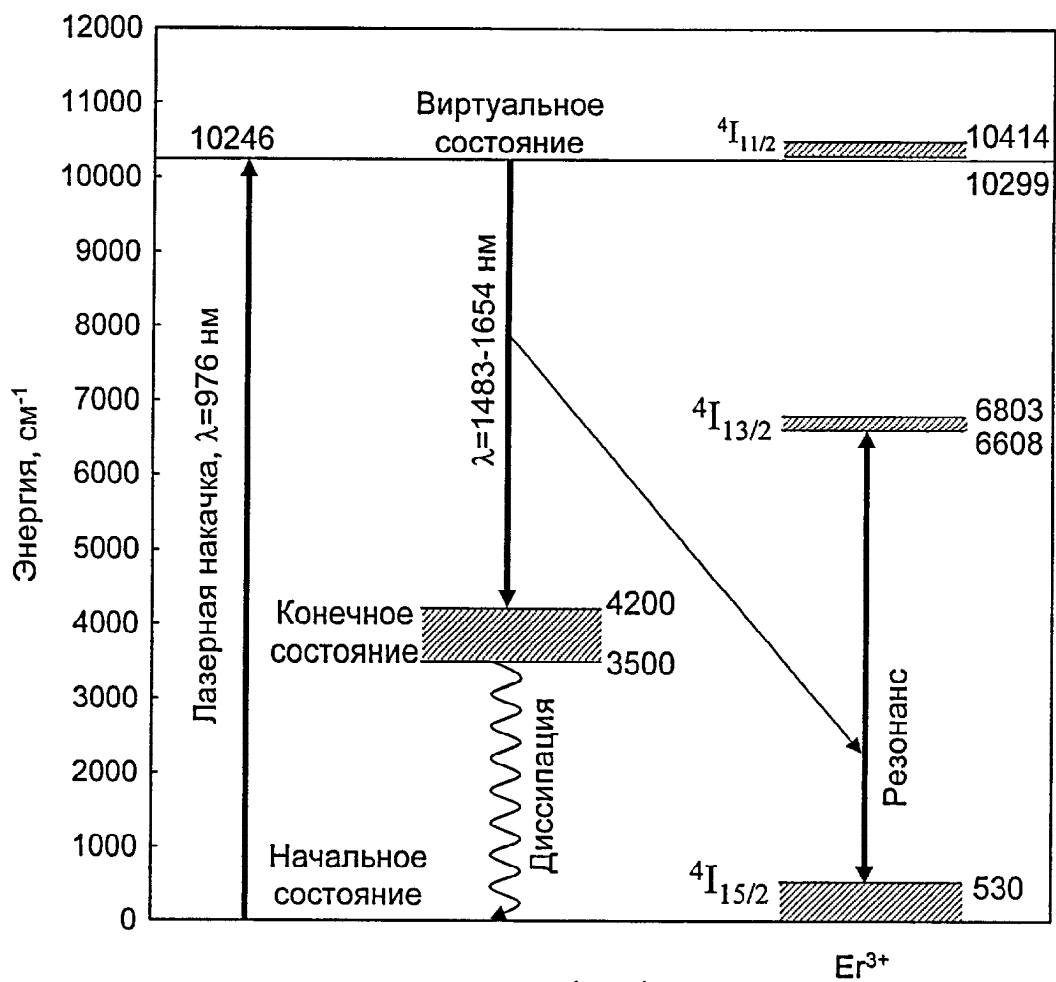
Институт химии твердого тела УрО
РАН (RU)

(54) ОПТИЧЕСКАЯ СРЕДА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Оптическая среда для преобразования
монохроматического излучения лазера с
длиной волны 975 ± 5 нм в полосу от 1483 нм
до 1654 нм, представляет собой сложный
кальциевый тетрагерманат эрбия и иттрия
состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0,1 < x < 0,3$. Способ
получения указанной оптической среды
включает приготовление двух исходных смесей
компонентов, содержащих соответственно
мас. %: карбонат кальция - 11,11; оксид эрбия -
42,45; оксид германия - 46,43 и карбонат
кальция - 13,45; оксид иттрия - 30,34; оксид
германия - 56,21. Производится раздельное
перемешивание компонентов каждой смеси в
присутствии спирта, нагрев до 700-900°C с

выдержкой при этой температуре в течение 8-
10 часов. Повторный нагрев осуществляется
до 1050-1100°C с выдержкой при этой
температуре в течение 100-150 часов и
перешихтовкой через каждые 20 часов. Затем
производится перемешивание обеих исходных
смесей в соотношении 1:4,6÷15,3 в присутствии
спирта и нагрев до 1050-1100°C с выдержкой
при этой температуре в течение 40-50 часов и
перешихтовкой через каждые 10 часов.
Технический результат заключается в
осуществлении возможности преобразования
монохроматического излучения в полосу с
одновременным его усилением при работе
лазера в режиме непрерывной накачки. 2 н.п. ф-
лы, 3 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

H01S 3/10 (2006.01)*C30B 29/32* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008138109/28, 24.09.2008**(24) Effective date for property rights:
24.09.2008(43) Application published: **27.03.2010**(45) Date of publication: **10.07.2010 Bull. 19**

Mail address:

**620990, g.Ekaterinburg, GSP 145, ul.
Pervomajskaja, 91, Institut khimii tverdogo tela
UrO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Zubkov Vladimir Georgievich (RU),
Leonidov Ivan Il'ich (RU),
Tjutjunnik Aleksandr Petrovich (RU),
Tarakina Nadezhda Vladimirovna (RU),
Surat Ljudmila L'vovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

Institut khimii tverdogo tela UrO RAN (RU)

(54) OPTICAL MEDIUM FOR CONVERTING MONOCHROMATIC LASER RADIATION AND METHOD OF MAKING SAID MEDIUM

(57) Abstract:

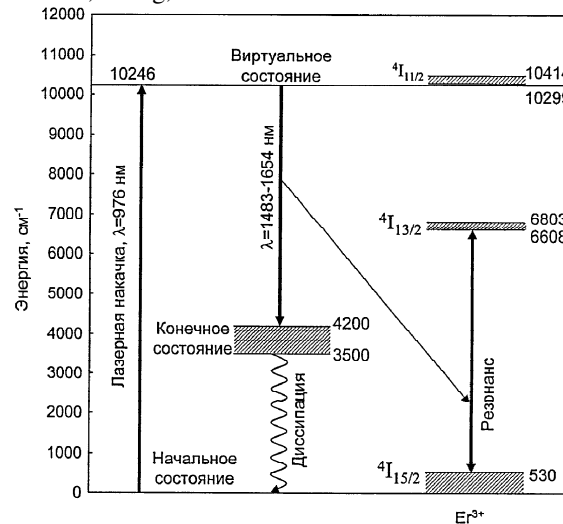
FIELD: physics.

SUBSTANCE: optical medium for converting monochromatic laser radiation with wavelength 975 ± 5 nm to the 1483-1654 nm band is a complex calcium tetragermanate of erbium and yttrium of formula $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, where $0.1 < x < 0.3$. The method of making the said optical medium involves preparation of two initial mixtures of components containing the following in wt %, respectively: calcium carbonate - 11.11; erbium oxide - 42.45; germanium oxide - 46.43 and calcium carbonate - 13.45; yttrium oxide - 30.34; germanium oxide - 56.21. Separate mixing of components of each mixture is carried out in the presence of an alcohol, as well as heating to 700-900°C and maintaining that temperature for 8-10 hours. Repeated heating is carried out to 1050-1100°C, while maintaining that temperature for 100-150 hours and reburdening every 20 hours. Both initial mixtures are then mixed in ratio of 1:4.6-15.3 in the presence of an alcohol and heating to 1050-1100°C and maintaining that

temperature for 40-50 hours and reburdening every 10 hours.

EFFECT: possibility of converting monochromatic radiation into a band with simultaneous amplification during operation of the laser in continuous pumping mode.

2 cl, 3 dwg, 2 ex



Фиг. 1

Изобретение относится к новому соединению класса оптических материалов - ахроматоров на основе неорганических кристаллических соединений, конкретно к сложным кальциевым тетрагерманатам эрбия и иттрия состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0.1 < x < 0.3$, которые могут быть использованы в фотонике в качестве оптической среды для преобразования монохроматического излучения лазера с длиной волны 975 ± 5 нм в полосу от 1483 нм до 1654 нм ($\Delta\nu = 3500\text{--}4200 \text{ см}^{-1}$) с одновременным усилением преобразованного излучения.

Традиционные методы преобразования лазерного излучения основываются на использовании эффекта сдвига положения линии при комбинационном рассеянии (КР). Величина сдвига определяется как собственными частотами молекулярных колебаний, так и фононной составляющей среды, в которой происходит процесс КР. Для большинства кристаллов-ахроматоров характерные частоты сдвига первой стоксовой компоненты находятся в диапазоне сдвигов $\Delta\nu = 632\text{--}1086.4 \text{ см}^{-1}$. Получение больших величин сдвигов возможно на основе генерации второй, третьей и четвертой компонент стоксова сдвига с одновременным размытием энергии по компонентам.

Известна твердотельная система рамановского лазера, используемая для преобразования частоты входящего лазерного луча, частота которого может быть изменена при прохождении лазерного луча через твердотельный материал, расположенный в оптическом резонаторе и нелинейный элемент (патент США 5721748, МПК H01S 3/30, 1998 г.). В качестве твердотельного материала предлагается использовать кристаллический вольфрамат кальция CaWO_4 , а нелинейного элемента - борат лантана LaBO_3 .

Однако в известном техническом решении преобразование излучения достигается в лазере, работающем в режиме импульсной накачки и оптического резонатора.

Известен лазерный материал для вынужденного комбинационного рассеяния света, используемый для преобразования частоты лазерного излучения (патент РФ 2178938, МПК H01S 3/30, 2002 г.). Известный материал на основе монокристалла вольфрамата бария-стронция имеет состав $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{W}_z\text{O}_4$, где $0 \approx x \approx 1$; $0.997 < y < 1.003$; $0.999 < z < 1.001$. Известный материал обеспечивает увеличение коэффициента усиления вынужденного комбинационного рассеяния и снижение порога преобразования вынужденного комбинационного рассеяния.

Однако известный материал может быть использован только в лазерах, работающих в режиме импульсной накачки и оптических резонаторах.

Таким образом, перед авторами стояла задача разработать состав оптической среды, позволяющей преобразовать монохроматическое излучение лазера в полосу с одновременным его усилением при работе лазера в режиме непрерывной накачки, например диодного.

Поставленная задача решена путем применения новой оптической среды для преобразования монохроматического излучения лазера с длиной волны 975 ± 5 нм в полосу от 1483 нм до 1654 нм, представляющей собой сложный кальциевый тетрагерманат эрбия и иттрия состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0.1 < x < 0.3$.

Поставленная задача решена также в способе получения оптической среды, представляющей собой сложный кальциевый тетрагерманат эрбия и иттрия состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0.1 < x < 0.3$; включающем приготовление двух исходных смесей компонентов, содержащих соответственно мас. %: карбонат кальция - 11,11; оксид эрбия - 42,45; оксид германия - 46,43 и карбонат кальция - 13,45; оксид иттрия - 30,34; оксид германия - 56,21; тщательное раздельное перемешивание компонентов каждой смеси в присутствии спирта, нагрев до $700\text{--}900^\circ\text{C}$ с выдержкой при этой температуре в

течение 8-10 часов, повторный нагрев до 1050-1100°C с выдержкой при этой температуре в течение 100-150 часов и перешихтовкой через каждые 20 часов, последующее тщательное перемешивание обеих исходных смесей в соотношении 1:4,6-15,3 в присутствии спирта и нагрев до 1050-1100°C с выдержкой при этой температуре в течение 40-50 часов и перешихтовкой через каждые 10 часов.

Традиционные методы преобразования лазерного излучения основываются на использовании эффекта сдвига положения линии при комбинационном рассеянии (КР). Величина сдвига определяется как собственными частотами молекулярных колебаний, так и фононной составляющей среды, в которой происходит процесс КР. Для большинства кристаллов-ахроматоров характерные частоты сдвига первой стоксовой компоненты находятся в диапазоне сдвигов $\Delta\nu=632-1086.4 \text{ см}^{-1}$. Получение больших величин сдвигов возможно на основе генерации второй, третьей и четвертой компонент стоксова сдвига с одновременным размытием энергии по компонентам. Исследования, проведенные авторами, позволили сделать вывод о том, что твердые растворы $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0.1 \leq x \leq 0.3$; обладают свойством, которое позволяет использовать их в качестве оптической среды для преобразования монохроматического излучения диодного лазера с длиной волны 975+/-5 нм в полосу от 1483 нм до 1654 нм ($\Delta\nu=3500-4200 \text{ см}^{-1}$) с одновременным усилением преобразованного излучения. Как показали исследования, проявление люминесценции предлагаемых соединений в области сдвигов $\Delta\nu=3500-4200 \text{ см}^{-1}$ при лазерной накачке с длиной волны 976 нм в стационарном режиме связано с тем, что при энергии возбуждения 10246 см^{-1} (976 нм) энергия рассеянных квантов лежит в диапазоне от 6046 до 6746 см^{-1} (1483-1654 нм) и соответствует разнице энергий между основным $^4\text{I}_{15/2}$ и первым возбужденным $^4\text{I}_{13/2}$ (6615-6872 см^{-1}) состояниями иона Er^{3+} . Вследствие близости этих величин появляется возможность возникновения резонансной люминесценции, приводящая к эффекту усиления в диапазоне длин волн 1483-1654 нм. Схема возбуждений и межуровневых переходов представлена на фиг.1. Необходимо отметить, что только твердые растворы в области с $0.1 \leq x \leq 0.3$ имеют наивысшую интенсивность свечения. В области составов с x менее 0,1 происходит «разгорание», а с x более 0,3 - концентрационное тушение люминесценции (фиг.2).

Впервые явление резонанса, возрастание интенсивности КР вблизи области поглощения, было открыто П.П.Шорыгиным с сотрудниками в органических соединениях в начале 50-х годов прошлого столетия (П.П.Шорыгин, Т.М.Иванова / «Явление резонансного комбинационного рассеяния света» // Заявка №ОТ-8225 с приоритетом от 18 июня 1952 г., диплом №151). Однако речь шла о спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния слабо взаимодействующих молекул органических соединений, относящихся к молекулярным системам с нормальной и инверсионной заселенностью электронных состояний, из чего не следовало наличия явления резонанса в твердых растворах на основе сложных оксидов редкоземельных элементов, которое было обнаружено авторами предлагаемого технического решения в ходе экспериментальных исследований нового соединения - сложного кальциевого тетрагерманата эрбия и иттрия состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0.1 \leq x \leq 0.3$.

Сложный кальциевый тетрагерманат эрбия и иттрия состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0.1 \leq x \leq 0.3$; может быть получен следующим образом. Готовят две исходные смеси компонентов, содержащие соответственно мас. %: карбонат кальция - 11,11; оксид эрбия - 42,45; оксид германия - 46,43 и карбонат кальция - 13,45; оксид иттрия - 30,34; оксид германия - 56,21; тщательно раздельно перемешивают компоненты каждой

смеси в присутствии спирта, нагревают до температуры 700-900°C с выдержкой при этой температуре в течение 8-10 часов, затем брикетируют и повторно нагревают до температуры 1050-1100°C с выдержкой при этой температуре в течение 100-150 часов и перешихтовкой через каждые 20 часов, после охлаждения промежуточных продуктов производят последующее тщательное перемешивание обеих исходных смесей в соотношении 1:4,6-15,3 в присутствии спирта и нагревают до температуры 1050-1100°C с выдержкой при этой температуре в течение 40-50 часов и перешихтовкой через каждые 10 часов. Готовый продукт подвергают рентгенофазовому и структурному анализам. Определяют интенсивность комбинационного рассеяния при его работе в качестве оптической среды в диодном лазере, работающем в режиме непрерывной накачки.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Готовят две смеси исходных компонентов, взятых соответственно в следующем соотношении: 1,001 г карбоната кальция CaCO_3 (11,11 мас.%); 3,825 г оксида эрбия Er_2O_3 (42,45 мас.%) и 4,184 г оксида германия GeO_2 (46,43 мас.%) и 1,001 г карбоната кальция CaCO_3 (13,45 мас.%); 2,258 г оксида иттрия Y_2O_3 (30,34 мас.%) и 4,184 г оксида германия GeO_2 (56,21 мас.%). Смеси отдельно тщательно перемешивают в присутствии спирта, нагревают до температуры 700°C с выдержкой при этой температуре в течение 10 часов, затем брикетируют и повторно нагревают до температуры 1100°C с выдержкой при этой температуре в течение 100 часов и перешихтовкой через каждые 20 часов, после охлаждения промежуточных продуктов производят последующее тщательное перемешивание обеих исходных смесей в соотношении 1:15,3 в присутствии спирта и нагревают до температуры 1100°C с выдержкой при этой температуре в течение 50 часов и перешихтовкой через каждые 10 часов. По данным рентгенофазового и структурного анализов продукт является сложным кальциевым германатом эрбия и иттрия состава $\text{Er}_{0,1}\text{Y}_{1,9}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$. Параметры решетки $a=9,9851(5)\text{\AA}$; $c=5,0639(3)\text{\AA}$. Интенсивность комбинационного рассеяния при его работе в качестве оптической среды в диодном лазере, работающем в режиме непрерывной накачки, приведена на фиг.3 ($x=0,1$).

Пример 2. Готовят две смеси исходных компонентов, взятых соответственно в следующем соотношении: 1,001 г карбоната кальция CaCO_3 (11,11 мас.%); 3,825 г оксида эрбия Er_2O_3 (42,45 мас.%) и 4,184 г оксида германия GeCO_2 (46,43 мас.%) и 1,001 г карбоната кальция CaCO_3 (13,45 мас.%); 2,258 г оксида иттрия Y_2O_3 (30,34 мас.%) и 4,184 г оксида германия GeO_2 (56,21 мас.%). Смеси отдельно тщательно перемешивают в присутствии спирта, нагревают до температуры 900°C с выдержкой при этой температуре в течение 8 часов, затем брикетируют и повторно нагревают до температуры 1050°C с выдержкой при этой температуре в течение 150 часов и перешихтовкой через каждые 20 часов, после охлаждения промежуточных продуктов производят последующее тщательное перемешивание обеих исходных смесей в соотношении 1:4,6 в присутствии спирта и нагревают до температуры 1050°C с выдержкой при этой температуре в течение 40 часов и перешихтовкой через каждые 10 часов. По данным рентгенофазового и структурного анализов продукт является сложным кальциевым германатом эрбия и иттрия состава $\text{Er}_{0,3}\text{Y}_{1,7}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$. Параметры решетки $a=9,9887(5)\text{\AA}$; $c=5,0660(3)\text{\AA}$. Интенсивность комбинационного рассеяния при его работе в качестве оптической среды в диодном лазере марки, работающем в режиме непрерывной накачки, приведена на фиг.3 ($x=0,3$).

Таким образом, в соответствии с техническим решением авторы предлагают новое соединение на основе твердого раствора состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0,1 < x < 0,3$, в

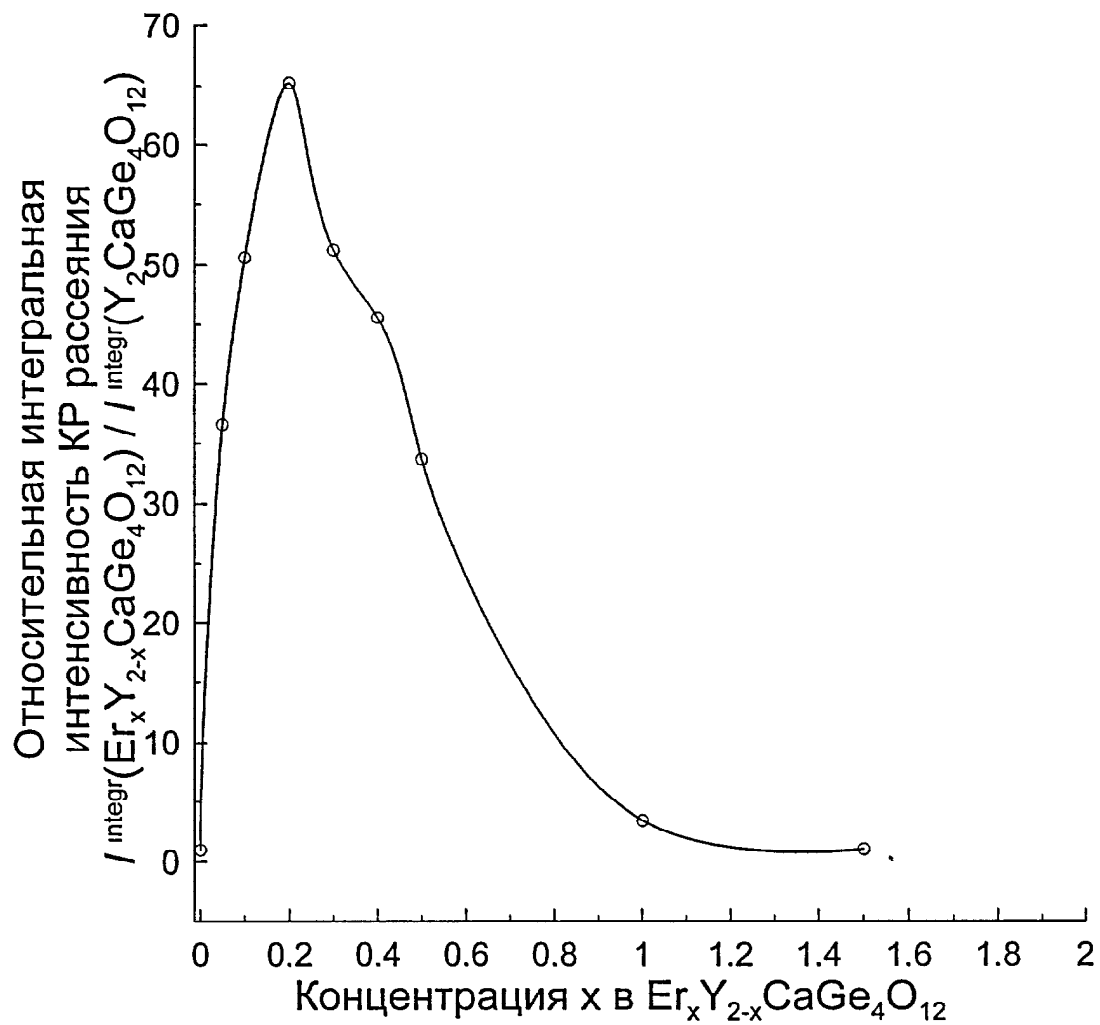
качестве ахроматоров для преобразования монохроматического излучения диодного лазера с длиной волны 975 ± 5 нм в полосу от 1483 нм до 1654 нм ($\Delta\nu=3500-4200 \text{ см}^{-1}$) с одновременным усилением преобразованного излучения. Такие материалы могут найти применение в фотонике в качестве оптических сред.

Формула изобретения

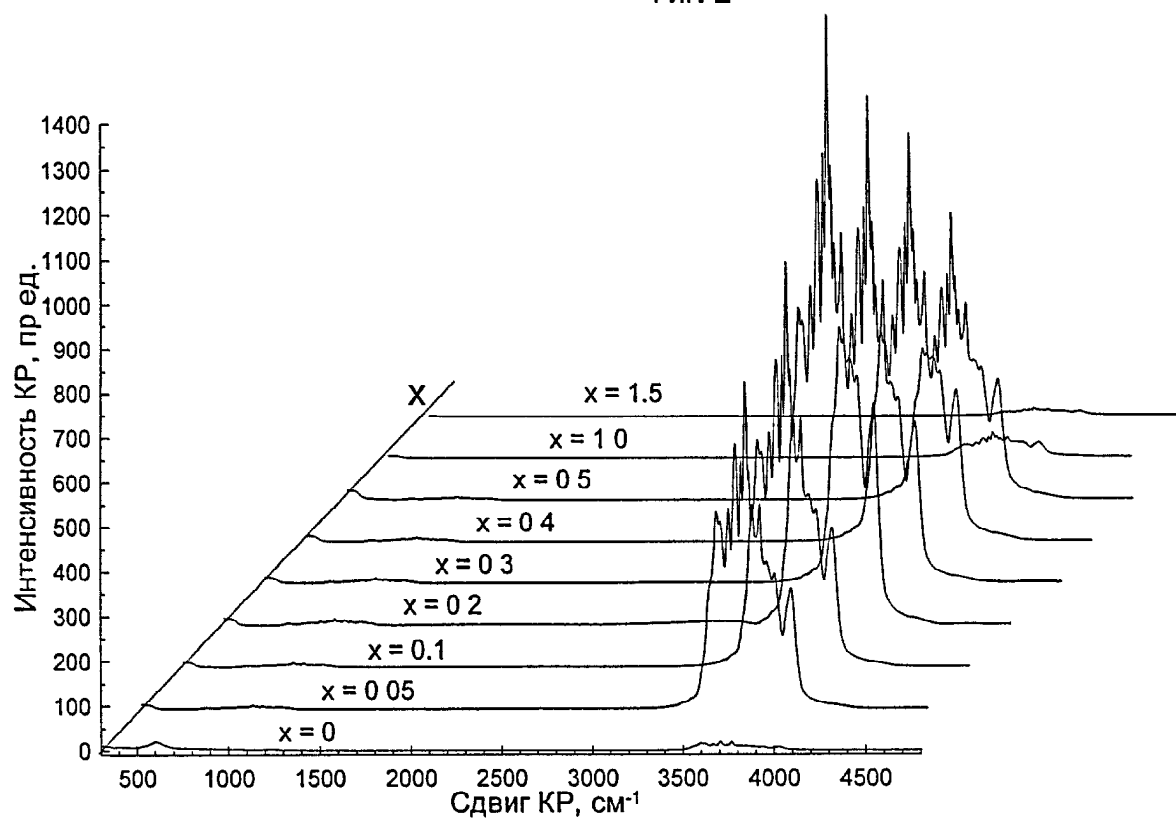
1. Оптическая среда для преобразования монохроматического излучения лазера с длиной волны 975 ± 5 нм в полосу от 1483 до 1654 нм, представляющая собой сложный кальциевый тетрагерманат эрбия и иттрия состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0,1 < x < 0,3$.

2. Способ получения оптической среды, представляющей собой сложный кальциевый тетрагерманат эрбия и иттрия состава $\text{Er}_x\text{Y}_{2-x}\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, где $0,1 < x < 0,3$, включающий приготовление двух исходных смесей компонентов, содержащих соответственно мас. %: карбонат кальция 11,11; оксид эрбия 42,45; оксид германия 46,43 и карбонат кальция 13,45; оксид иттрия 30,34; оксид германия 56,21; тщательное раздельное перемешивание компонентов каждой смеси в присутствии спирта, нагрев до $700-900^\circ\text{C}$ с выдержкой при этой температуре в течение 8-10 ч, повторный нагрев до $1050-1100^\circ\text{C}$ с выдержкой при этой температуре в течение 100-150 ч и перешихтовкой через каждые 20 ч, последующее тщательное перемешивание обеих исходных смесей в соотношении

1:4,6÷15,3 в присутствии спирта и нагрев до $1050-1100^\circ\text{C}$ с выдержкой при этой температуре в течение 40-50 ч и перешихтовкой через каждые 10 ч.



Фиг. 2



Фиг. 3