



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008145810/03, 19.11.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.11.2008

(45) Опубликовано: 10.03.2010 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6495481 A, 17.12.2002. RU 2302066 C1,
27.06.2007. RU 2079456 C1, 20.05.1997. RU
2280625 C1, 27.07.2006. SU 1310350 A1,
15.05.1987. US 6589895 A, 08.07.2003.

Адрес для переписки:

220072, г. Минск, пр. Независимости, 68,
ГНУ "Институт физики имени Б.И.
Степанова Национальной академии наук
Беларуси", зам. директора В.О. Плавскому

(72) Автор(ы):

Малашкевич Георгий Ефимович (BY),
Сигаев Владимир Николаевич (RU),
Саркисов Павел Джибраелович (RU),
Голубев Никита Владиславович (RU),
Савинков Виталий Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное научное учреждение
"Институт физики имени Б.И. Степанова
Национальной академии наук Беларуси"
(BY),
Государственное общеобразовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Российский
химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева" (RU)

(54) ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕЕ ГЕРМАНАТНОЕ СТЕКЛО

(57) Реферат:

Изобретение относится к легированным
стеклам, в частности к германатному стеклу,
которое может использоваться в качестве
активного материала объемных, микрочип и
волоконных лазеров и усилителей
инфракрасного диапазона. Техническим
результатом является увеличение эффективной
полуширины полосы люминесценции в
переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} ($\lambda \sim 1,55$ мкм)
и повышение концентрации ионов Yb^{3+} .

Использование такого стекла в качестве
активного элемента лазеров (усилителей)
позволит увеличить ширину полосы генерации
(усиления) и уменьшить размеры микрочипа
из-за поглощения сенсбилизатором
люминесценции излучения накачки в тонком
слое. Люминесцирующее германатное стекло
содержит, мол. %: GeO_2 40-60, Er_2O_3 0,01-5,

Yb_2O_3 1-28, B_2O_3 15-30, Al_2O_3 1-5, La_2O_3 1-
25. 1 табл., 1 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2008145810/03, 19.11.2008**(24) Effective date for property rights:
19.11.2008(45) Date of publication: **10.03.2010 Bull. 7**

Mail address:

**220072, g.Minsk, pr. Nezavisimosti, 68, GNU
"Institut fiziki imeni B.I. Stepanova
Natsional'noj akademii nauk Belarusi", zam.
direktora V.O. Plavskomu**

(72) Inventor(s):

**Malashkevich Georgij Efimovich (BY),
Sigaev Vladimir Nikolaevich (RU),
Sarkisov Pavel Dzhibraelovich (RU),
Golubev Nikita Vladislavovich (RU),
Savinkov Vitalij Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe nauchnoe uchrezhdenie "Institut
fiziki imeni B.I. Stepanova Natsional'noj
akademii nauk Belarusi" (BY),
Gosudarstvennoe obshcheobrazovatel'noe
uchrezhdenie vysshego professional'nogo
obrazovanija "Rossijskij khimiko-
tehnologicheskij universitet imeni D.I.
Mendeleeva" (RU)**

(54) LUMINESCENT GERMANATE GLASS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: use of said glass as an active element in lasers (amplifiers) increases generation (amplification) bandwidth and reduces the size of the microchip due to absorption of pumping radiation by the luminescence sensitiser in a thin layer. The luminescent germanate glass contains the following

in mol %: GeO_2 40-60, Er_2O_3 0.01-5, Yb_2O_3 1-28, B_2O_3 15-30, Al_2O_3 1-5, La_2O_3 1-25.

EFFECT: increased effective half luminescence emission band in the junction ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ of ions Er^{3+} ($\lambda \sim 1,55$ mcm) and increased concentration of Yb^{3+} ions.

1 tbl, 1 dwg

Изобретение относится к легированным стеклам, в частности к Er-содержащему германатному стеклу, которое может использоваться в качестве активного материала лазеров и усилителей инфракрасного диапазона. В частности, для спектральной области при $\lambda \sim 1,55$ мкм, широко используемой в волоконно-оптической связи и лазерной локации.

Известно легированное эрбием теллуридное стекло следующего состава, мол. %: $80\text{TeO}_2 - 10\text{Na}_2\text{O} - 9\text{ZnO} - 1\text{Er}_2\text{O}_3$ (S. Shen, A. Jha, X. Liu et al. Tellurite Glasses for Broadband Amplifiers and Integrated Optics, J. Am. Ceram. Soc. (2002), vol. 85, no. 6, p. 1391-1395).

Основными недостатками известного стекла являются недостаточно высокое значение эффективной полуширины полосы люминесценции ($\Delta\lambda_{\text{эф}} = 62-75$ нм) в переходе

${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \sim 1,55$ мкм) ионов Er^{3+} , определяемое как отношение интегральной

интенсивности люминесценции к пиковой, низкая концентрация этих ионов и неудовлетворительные физико-химические свойства, обусловленные «рыхлым» структурным каркасом из-за слабой силы химических связей Te-O и высокой концентрации щелочного металла. Это ограничивает возможности применения известного стекла в широкополосных линиях волоконно-оптической связи и делает невозможным его использование в качестве «рабочей» среды микрочип лазеров.

Известно легированное эрбием, алюминием и германием силикатное стекло, включающее (2900-5600 ppm) Er, (2,6-5,2 мол. %) Al_2O_3 , (16,1-17,9 мол. %) GeO_2 , остальное - SiO_2 (А.В. Холодков, К.М. Голант. Особенности фотолюминесценции

ионов Er^{3+} в силикатных стеклах, полученных плазмохимическим осаждением в СВЧ-разряде при пониженном давлении. ЖТФ (2005), том 75, вып. 6, с. 46-53).

Недостатком известного стекла является невысокое значение (47 нм) полуширины полосы люминесценции в переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} , что ограничивает

возможности его использования в качестве активной среды широкополосных лазеров и усилителей.

Известно легированное тулием германатное стекло следующего состава, мол. %: по меньшей мере 20GeO_2 , (0,001-2,0) Tm_2O_3 , (2-40) Ga_2O_3 , может включать 0 < и < 40

щелочноземельных соединений, выбранных из MgO , CaO , SrO , BaO , BaF_2 , MgF_2 , CaF_2 ,

SrF_2 , BaCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaBr_2 , MgBr_2 , CaBr_2 , SrBr_2 , и их комбинации, а также

может включать 0 < и < 20 щелочных соединений, выбранных из Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O ,

Cs_2O , Li_2Cl_2 , Na_2Cl_2 , K_2Cl_2 , Rb_2Cl_2 , Cs_2Cl_2 , Li_2Br_2 , Na_2Br_2 , K_2Br_2 , Rb_2Br_2 , Cs_2Br_2 , и их

комбинации (патент США №6589895 от 2003.07.08, МПК: C03C 13/00; C03C 3/253; C03C

4/12; C03C 13/04; C03C 4/00; C03C 3/12; H01S 3/17; H01S 3/16; C03C 004/12; C03C 003/23;

C03C 003/253; C03C 013/04). Недостатком известного стекла является отсутствие

люминесценции в спектральной области 1,55-1,65 мкм, что не позволяет получать в этой области усиление либо генерацию.

Наиболее близким к заявляемому стеклу по технической сущности является стекло для лазеров и волоконных усилителей системы $\text{BaGe}_4\text{O}_9 - \text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{RF}_x$ следующего

состава, мол. %: (10-70) (BaF_2 , CaF_2 , MgF_2 , BiF_3 , PbF_2), (7,31-58,48) GeO_2 , (4,81-38,50)

P_2O_5 , (7,86-62,94) BaO , где легирующие соединения взяты выше 100% в вес %: (0,5-

15) $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{NdF}_3)$, (0,2-12) $\text{Er}_2\text{O}_3(\text{ErF}_3)$, (1,0-15) $\text{Yb}_2\text{O}_3(\text{YbF}_3)$, (1,0-10) $\text{Ho}_2\text{O}_3(\text{HoF}_3)$, (0,5-

12) $\text{Pr}_2\text{O}_3(\text{PrF}_3)$, (0,2-10) $\text{Tm}_2\text{O}_3(\text{TmF}_3)$, (0,1-10) $\text{Tb}_2\text{O}_3(\text{TbF}_3)$, (0,5-20) $\text{MnO}(\text{MnF}_2)$ (Стекло

для лазеров и волоконных усилителей и метод его производства. Патент США

№6495481 от 17 декабря 2002 г., МПК: C03C 3/247, C03C 3/253, C03C 3/16, C03C 3/23,

СОЗС 3/32).

Основными недостатками прототипа являются невысокое значение полуширины полосы люминесценции ионов Er^{3+} в переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \sim 1,55$ мкм) $-\Delta\nu = 150 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\lambda \approx 36$ нм) и невысокая концентрация ионов Yb^{3+} .

Указанные недостатки не позволяют использовать это стекло в широкополосных усилителях, обеспечивающих большое число информационных каналов в спектральной области при $\lambda \sim 1,55$ мкм, и ограничивают возможности снижения толщины микрочип лазеров.

Задачей предлагаемого изобретения является создание стекла с высоким значением эффективной полуширины полосы люминесценции в переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} ($\lambda \sim 1,55$ мкм) и высокой концентрацией ионов Yb^{3+} . Использование такого стекла в качестве активного элемента лазеров (усилителей) позволит увеличить ширину полосы генерации (усиления) и уменьшить размеры микрочипа из-за поглощения сенсibilизатором люминесценции излучения накачки в тонком слое.

Для решения поставленной задачи люминесцирующее германатное стекло, содержащее GeO_2 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 , дополнительно содержит V_2O_5 , Al_2O_3 и La_2O_3 при следующем соотношении компонентов, мол. %: (40-60) GeO_2 , (0,01-5) Er_2O_3 , (1-28) Yb_2O_3 , (15-30) V_2O_5 , (1-5) Al_2O_3 , (1-25) La_2O_3 .

Стекло получали плавлением шихты в платиновом тигле при температуре 1450°C . После отливки стекло охлаждали между двумя стальными листами.

Уменьшение концентрации Er_2O_3 ниже заявляемой нецелесообразно из-за трудности реализации превышения коэффициента усиления над коэффициентом потерь; увеличение концентрации Er_2O_3 сверх заявляемой нецелесообразно из-за снижения интенсивности люминесценции, обусловленного ростом потерь на "up"-конверсию. Уменьшение концентрации Yb_2O_3 ниже заявляемой нецелесообразно из-за снижения эффективности миграционной контролируемой сенсibilизации люминесценции ионов Er^{3+} ; увеличение концентрации Yb_2O_3 выше заявляемой нецелесообразно из-за появления кристаллизации стекла. Введение V_2O_5 используется для повышения растворимости редкоземельных оксидов и ускорения перехода ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} , который является «узким горлом» в канале сенсibilизированной люминесценции. Введение Al_2O_3 используется для снижения кристаллизационной способности стекол.

Составы заявляемого стекла и значения эффективной полуширины ($\Delta\lambda_{\text{эф}}$) и интегральной относительной интенсивности полосы люминесценции ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

ионов Er^{3+} ($I_{\text{люм}}$) сведены в таблицу. Возбуждение люминесценции осуществлялось при длине волны $\lambda_{\text{в}} = 974$ нм; значение $I_{\text{люм}}$ определялось для пластинки толщиной 1 мм, обеспечивающей практически полное поглощение возбуждающего излучения при концентрации Yb_2O_3 более 5 мол. %. При предельной концентрации этого оксида возбуждающее излучение полностью поглощается в слое толщиной 0,3 мм, что примерно вдвое превосходит этот показатель для прототипа с максимальной концентрацией Yb_2O_3 .

Таблица

№ образца	Состав, мол %						$\Delta\lambda_{эф}$, нм	$I_{люм}$ отн.ед.
	GeO ₂	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃		
1	40	5	20	30	1	4	88	0,5
2	60	0,01	1	15	5	18,99	85	~0,03
3	42,9	1	28	26	2	0,1	87	0,9
4	45	2	23	25	3	2	87	1,0
5	45,98	0,02	2	24	3	25	86	~0,07

На чертеже изображены «квантовые» спектры люминесценции образца 3 в переходе ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er³⁺ при $\lambda_{в} = 974$ нм (кривая 1) и 380 нм (кривая 2).

Как видно из таблицы, при увеличении концентрации Er₂O₃ с 1 до 2 и 5 мол. % и близкой к предельной концентрации Yb₂O₃ значение $I_{люм}$ увеличивается с 0,9 до 1 и уменьшается до 0,5 относительных единиц (ср. образцы 3, 4 и 1 в табл.). Это свидетельствует о слабом "up"-конверсионном тушении люминесценции Er³⁺ из состояний ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ и позволяет использовать заявляемые стекла в качестве активной среды микроchip лазеров. Незначительное изменение контура полосы люминесценции ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er³⁺ (ср. кривые 1 и 2 на чертеже) при переходе от непосредственного возбуждения этих ионов ($\lambda_{в} = 380$ нм) к возбуждению через ионы

Yb³⁺ ($\lambda_{в} = 974$ нм) свидетельствует о высокой однородности оптических центров Er³⁺, а большое значение $\Delta\lambda_{эф}$ позволяет расширить число информационных каналов волоконных усилителей и элементов интегральной оптики.

Таким образом, заявляемое люминесцирующее германатное стекло значительно (в 2,4 раза) превосходит прототип по ширине полосы люминесценции и может обеспечивать примерно вдвое превышающую величину поглощения возбуждающего излучения сенсibilизатором люминесценции при невысокой эффективности "up"-конверсионного тушения люминесценции. Эти характеристики обеспечивают заявляемому стеклу существенные преимущества при использовании его в качестве активных элементов лазеров и усилителей с широкополосным рабочим диапазоном вблизи $\lambda \sim 1,55$ мкм (в том числе в виде микроchipа и волокна).

Формула изобретения

Люминесцирующее германатное стекло, содержащее GeO₂, Er₂O₃ и Yb₂O₃, отличающееся тем, что дополнительно содержит B₂O₃, Al₂O₃ и La₂O₃ при следующем соотношении компонентов, мол. %:

GeO ₂	40-60
Er ₂ O ₃	0,01-5
Yb ₂ O ₃	1-28
B ₂ O ₃	15-30
Al ₂ O ₃	1-5
La ₂ O ₃	1-25

