РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2658109

Оптическая наностеклокерамика с ионами хрома

Патентообладатель: ***федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (Университет ИТМО) (RU)***

Авторы: ***Никоноров Николай Валентинович (RU), Цехомский Виктор Алексеевич (RU), Зырянова Ксения Сергеевна (RU), Горбачев Андрей Дмитриевич (RU), Степанов Сергей Алексеевич (RU)***

Заявка № **2017111927**
Приоритет изобретения **07 апреля 2017 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **19 июня 2018 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **07 апреля 2037 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 658 109**(13) **C1**

(51) МПК
G02B 1/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G02B 1/00 (2006.01); B82B 1/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: **2017111927, 07.04.2017**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.04.2017

Дата регистрации:
19.06.2018

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **07.04.2017**

(45) Опубликовано: **19.06.2018** Бюл. № **17**

Адрес для переписки:
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, Университет ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):
Никоноров Николай Валентинович (RU),
Цехомский Виктор Алексеевич (RU),
Зырянова Ксения Сергеевна (RU),
Горбачев Андрей Дмитриевич (RU),
Степанов Сергей Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (Университет ИТМО) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **M. Yu. Sharonov, A.B. Bykov, S. Owen, V. Petricevic, and R.R. Alfano, Spectroscopic study of transparent forsterite nanocrystalline glass-ceramics doped with chromium, J. Opt. Soc. Am. B, V. 21, No. 11 (2004), P. 2046-2052. CN 1704380A, 07.12.2005. CN 1704381A, 07.12.2005. US 9260340B2, 16.02.2016. CN 103803804A, 21.05.2014. RU 2579056C1,** (см. прод.)

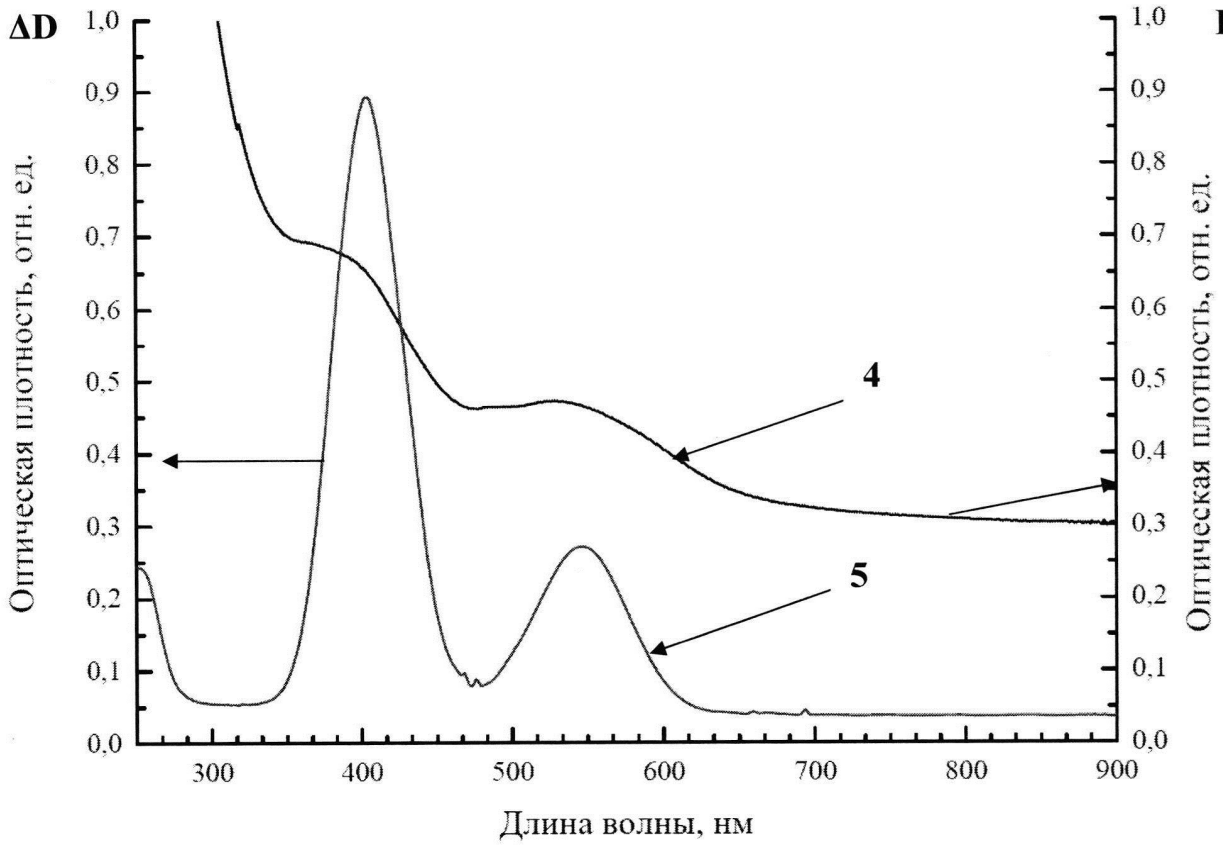
(54) Оптическая наностеклокерамика с ионами хрома

(57) Реферат:

Использование: для использования при создании твердотельных лазеров, включая волоконные лазеры, и люминесцентных оптических материалов. Сущность изобретения заключается в том, что оптическая наностеклокерамика с ионами хрома относится к литий-калий-алюмоборатной системе с ионами трехвалентного хрома и имеет следующий состав (мол.%): Li_2O 0-15,0; Al_2O_3 20,0-30,0; K_2O 10,0-20,0; B_2O_3 40,0-60,0; Sb_2O_3 0-6,0; Cr_2O_3 0,05-0,2. Технический результат: упрощение технологии изготовления, а также увеличение прозрачности в видимой области спектра. 5 ил.

RU 2658109 C1

RU 2658109 C1



Фиг. 4

(56) (продолжение):
27.03.2016.

RU 2658109 C1

RU 2658109 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 658 109**(13) **C1**

(51) Int. Cl.
G02B 1/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
G02B 1/00 (2006.01); B82B 1/00 (2006.01)

(21)(22) Application: **2017111927, 07.04.2017**

(24) Effective date for property rights:
07.04.2017

Registration date:
19.06.2018

Priority:
(22) Date of filing: **07.04.2017**

(45) Date of publication: **19.06.2018** Bull. № **17**

Mail address:
197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49, Universitet ITMO, OIS i NTI

(72) Inventor(s):
Nikonorov Nikolaj Valentinovich (RU),
Tsekhomskij Viktor Alekseevich (RU),
Zyryanova Kseniya Sergeevna (RU),
Gorbachev Andrej Dmitrievich (RU),
Stepanov Sergej Alekseevich (RU)

(73) Proprietor(s):
federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsionalnyj issledovatelskij universitet informatsionnykh tekhnologij, mekhaniki i optiki" (Universitet ITMO) (RU)

(54) OPTICAL NANOGLASSCERAMICS WITH CHROMIUM IONS

(57) Abstract:

FIELD: laser engineering.

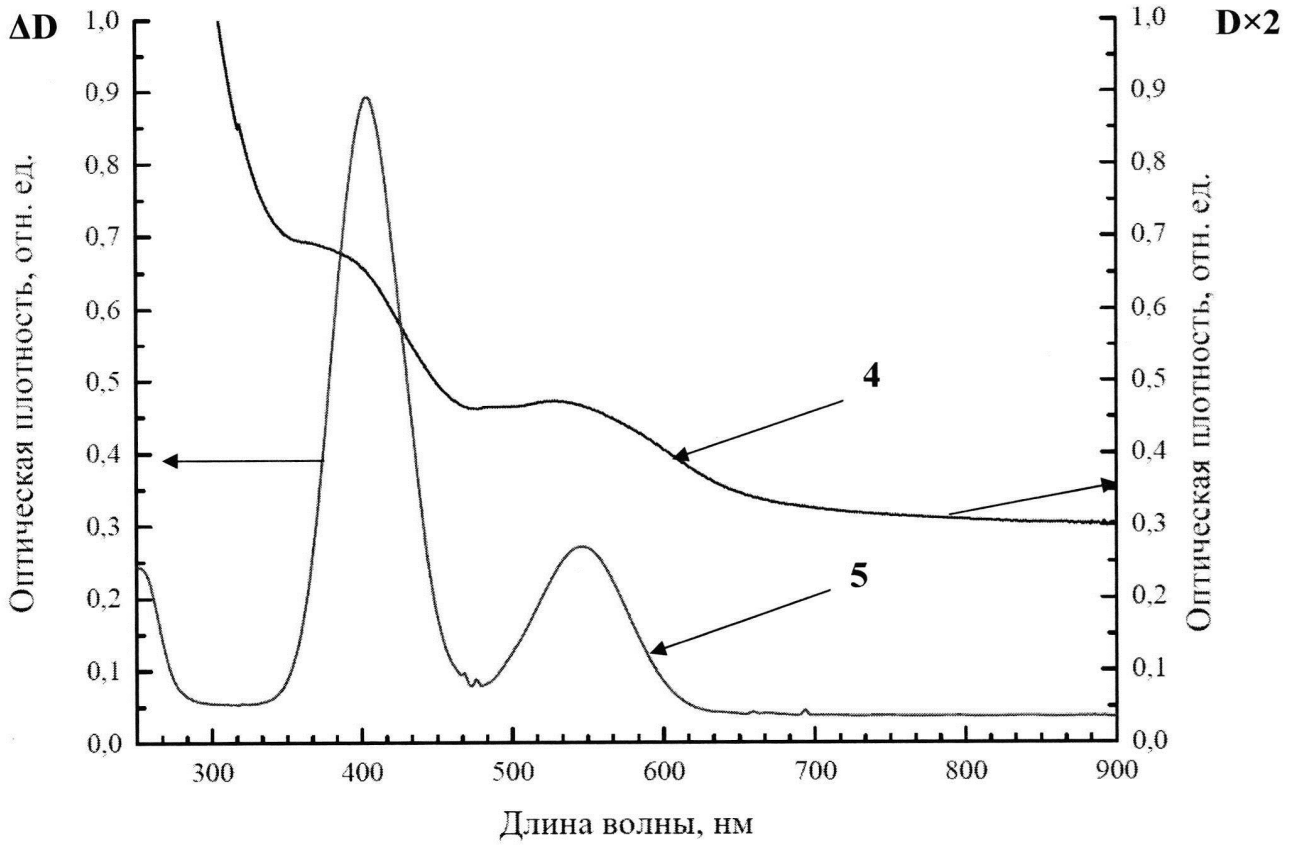
SUBSTANCE: using: for use in the manufacture of solid-state lasers, including fiber lasers, and luminescent optical materials. Summary of the invention is the fact that optical nanoglassceramics with chromium ions refers to a lithium-potassium aluminoborate system with ferric ions and has the following composition (mol %): Li_2O 0–15.0; Al_2O_3 20.0–30.0; K_2O 10.0–20.0; B_2O_3 40.0–60.0; Sb_2O_3 0–6.0; Cr_2O_3 0.05–0.2.

EFFECT: technical result: simplified manufacturing technology, as well as increased transparency in the visible spectrum.

1 cl, 5 dwg

RU 2658109 C1

RU 2658109 C1



Фиг. 4

RU 2658109 C1

RU 2658109 C1

Изобретение относится к оптическому материаловедению и может быть использовано при создании твердотельных лазеров, включая волоконные лазеры, и люминесцентных оптических материалов.

Синтетический монокристалл рубина ($Al_2O_3:Cr^{3+}$), генерирующими центрами которого являются ионы Cr^{3+}, является активным элементом наиболее распространенных и мощных импульсных лазеров (Справочник по лазерам / под ред. А.М. Прохорова. В 2-х томах. Т.I. - М.: Сов. радио, 1978. - 504 с.). Недостатками этого оптического материала являются дороговизна и высокие требования к чистоте исходных реактивов, высокие температуры синтеза кристаллов - более 2000 градусов, трудоемкий и длительный процесс выращивания кристаллов, а также сложность их дальнейшей обработки из-за высокой твердости.

Известны оптические наностеклокерамики с ионами хрома систем $CaO-GeO_2-B_2O_3$, $CaO-GeO_2-Na_2B_4O_7$ и $CaO-GeO_2-LiBO_2$, содержащие нанокристаллы форстерита с ионами Cr^{4+} (V.A. Ivanov, D.V. Simanovskiy, M.O. Marychev, P.V. Andreev, I. Koseva, P. Tzvetkov, V. Nikolov. $Ca_2GeO_4:Cr^{4+}$ transparent nano-glass ceramics // J. of Non-Crystalline Solids, V. 456 (2017), P. 76-82). Недостатками данных материалов являются высокие температуры синтеза (до 1700°C) и высокие температуры стеклования (950-1500°C), при которых происходит формирование и рост нанокристаллической фазы. Это усложняет изготовление наностеклокерамики и увеличивает ее себестоимость.

Известна оптическая наностеклокерамика с ионами хрома системы $SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O$, содержащая нанокристаллы форстерита с ионами Cr^{3+} и Cr^{4+}, выбранная в качестве прототипа (M. Yu. Sharonov, A.B. Bykov, S. Owen, V. Petricevic, and R.R. Alfano. Spectroscopic study of transparent forsterite nanocrystalline glass-ceramics doped with chromium // J. Opt. Soc. Am. B, V. 21, No. 11 (2004), P. 2046-2052). Недостатком данного материала является высокая температура синтеза (1600°C) и высокая температура стеклования (750-900°C), при которой происходит формирование и рост нанокристаллической фазы. Это усложняет изготовление наностеклокерамики и увеличивает ее себестоимость. Недостатком является также то, что часть ионов хрома находится в четырехвалентном состоянии, что уменьшает интенсивность люминесценции в видимой области спектра. Недостатком является также то, что край фундаментальной полосы поглощения наностеклокерамики лежит в спектральном интервале 500-600 нм, что уменьшает ее прозрачность в видимой области спектра.

Изобретение решает задачи упрощения технологии изготовления оптической наностеклокерамики с ионами хрома, уменьшения ее себестоимости, а также увеличения прозрачности в видимой области спектра.

Сущность заявляемого технического решения заключается в том, что оптическая наностеклокерамика с ионами хрома относится к литий-калий-алюмоборатной системе с ионами трехвалентного хрома и имеет следующий состав (мол.%): Li_2O 0-15,0; Al_2O_3 20,0-30,0; K_2O 10,0-20,0; B_2O_3 40,0-60,0; Sb_2O_3 0-6,0; Cr_2O_3 0,05-0,2.

Наши эксперименты показали, что в оптической наностеклокерамике системы $Li_2O-Al_2O_3-K_2O-B_2O_3-Sb_2O_3-Cr_2O_3$ ионы хрома находятся в трехвалентном состоянии и входят в состав нанокристаллов Al_2O_3, как у синтетического монокристалла рубина. Данная оптическая наностеклокерамика синтезируется при температуре 1400-1465°C, а формирование и рост нанокристаллов $Al_2O_3:Cr^{3+}$ происходит в процессе

термообработки при температуре 580-630°С в течение 20-300 мин.

Достоинствами предлагаемой оптической наностеклокерамики являются меньшие температуры синтеза наностеклокерамики и формирования нанокристаллов $Al_2O_3:Cr^{3+}$, по сравнению с прототипом, что упрощает изготовление наностеклокерамики и уменьшает ее себестоимость. Достоинством является также то, что край фундаментальной полосы поглощения наностеклокерамики лежит в спектральном интервале 250-380 нм, что увеличивает ее прозрачность в видимой области спектра в сравнении с прототипом.

Совокупность признаков, изложенных в формуле, характеризует оптическую наностеклокерамику с ионами хрома системы Li_2O-Al_2O_3-K_2O-B_2O_3-Sb_2O_3-Cr_2O_3. Это позволяет упростить технологию изготовления оптической наностеклокерамики с ионами хрома, уменьшить ее себестоимость и увеличить прозрачность в видимой области спектра.

Изобретение иллюстрируется следующими чертежами, где:

на фиг. 1 показана фотография синтезированного исходного стекла с содержанием Cr_2O_3 0,1 мол.%;

на фиг. 2 показаны фотографии оптической наностеклокерамики с содержанием Cr_2O_3 0,1 мол.% (а) и 0,15 мол.% (б) после термической обработки, а также монокристалл синтетического рубина (в);

на фиг. 3 показаны фотографии люминесценции оптической наностеклокерамики после термообработки при Т=630°С в течение 20 минут с содержанием Cr_2O_3 0,15 мол.% (1) и с содержанием Cr_2O_3 0,1 мол.% (2), а также люминесценция монокристалла синтетического рубина (3). Длина волны возбуждения люминесценции 365 нм.

на фиг. 4 показаны спектры оптической плотности оптической наностеклокерамики с содержанием Cr_2O_3 0,15 мол.% (4) и монокристалла синтетического рубина (5).

фиг. 5 показаны: спектры люминесценции оптической наностеклокерамики 6, 7 и синтетического монокристалла рубина 8: 6 - спектр люминесценции образца оптической наностеклокерамики после термической обработки с концентрацией Cr_2O_3 0,1 мол.%, 7 - спектр люминесценции образца стекла после термической обработки с концентрацией Cr_2O_3 0,15 мол.%, 8 - спектр люминесценции кристалла синтетического рубина. Длина волны возбуждения люминесценции 360 нм.

Сущность изобретения раскрывается на примере, который не должен рассматриваться экспертом как ограничивающий притязания изобретения.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения.

Пример 1

Для реализации изобретения синтезируют оптическую наностеклокерамику, содержащую ионы трехвалентного хрома, на основе стекла литий-калий-алюмоборатной системы со следующим составом (мол.%): Li_2O 12,5; Al_2O_3 25,0; K_2O 12,5; B_2O_3 50,0; Sb_2O_3 1,0; Cr_2O_3 0,15.

Для синтеза исходного стекла используют реактивы класса ХЧ и ЧДА. Для создания восстановительных условий при синтезе в состав шихты вводят $NH_4F{\cdot}HF$ с концентрацией 2.2 мол.%. Плавление шихты осуществляют при температуре 1400-1465°С в воздушной атмосфере, с перемешиванием расплава платиново-родиевой мешалкой. Синтез производят в корундизовых тиглях. При проведении синтеза используют стандартные варочные печи с отливкой в металлические формы и кварцевые или корундизовые

тигли. После синтеза проводят отжиг стекла в муфельной печи от 400°С до комнатной температуры. Фотография литий-калиевоалюмоборатного стекла с ионами хрома показана на фиг. 1. Стекло имеет голубую окраску. Для формирования в стекле нанокристаллов Al_2O_3 с Cr^{3+} проводят его термическую обработку. Режим термообработки - 630°С в течение 20 минут. Для термообработки используют муфельную печь с программным управлением. На фиг. 2 показаны фотографии синтезированных оптических наностеклокерамик с содержанием Cr_2O_3 0,1 мол.% (а) и 0,15 мол.% (б) после термической обработки. Для сравнения на фиг. 2 показан синтетический монокристалл рубина (в). Из фиг. 2 видно, что после формирования в наностеклокерамике нанокристаллов Al_2O_3:Cr^{3+}, она приобретает красный цвет, характерный для ионов Cr^{3+} в кристаллической матрице. На фиг. 3 показаны фотографии люминесценции образцов синтезированной оптической наностеклокерамики с содержанием Cr_2O_3 0,15 мол.% (1) и 0,1 мол.% (2) в сравнении с люминесценцией рубина (3). Из фиг. 3 видно, что интенсивность люминесценции в красной области спектра синтезированных образцов наностеклокерамики сравнима с интенсивностью люминесценции синтетического кристалла рубина. На фиг. 4 показан спектр оптической плотности синтезированной оптической наностеклокерамики 4 в сравнении со спектром оптической плотности синтетического кристалла рубина 5. Спектры оптической плотности регистрировались на спектрофотометре Lambda 650 (Perkin Elmer). Из фиг. 4 видно, что в спектре оптической плотности синтезированной оптической наностеклокерамики присутствуют две полосы поглощения, характерные для ионов Cr^{3+} в кристаллическом окружении. Спектральные измерения показали, что край фундаментальной полосы поглощения синтезированной наностеклокерамики лежит в спектральном интервале 250-380 нм. На фиг. 5 показаны спектры люминесценции синтезированной оптической наностеклокерамики. Спектры люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре LS 55 (Perkin Elmer). Из фиг. 5 видно, что спектры люминесценции оптической наностеклокерамики ионами хрома 6 и 7 повторяют спектр люминесценции синтетического кристалла рубина. В то же время, основная полоса люминесценции имеет полуширину в три раза меньшую, чем полуширина полосы люминесценции рубина 8.

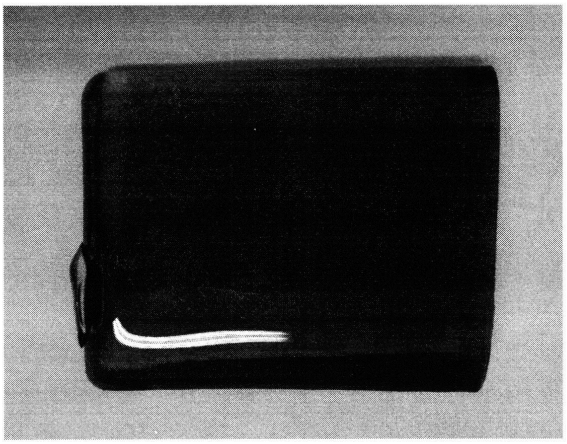
Таким образом, исходное стекло для наностеклокерамики синтезируют и отжигают при меньших, по сравнению с прототипом, температурах. Формирование нанокристаллов с ионами хрома в стекле также проводится при меньших, по сравнению с прототипом, температурах. Это упрощает технологию синтеза и снижает его себестоимость. Край фундаментальной полосы поглощения синтезированной наностеклокерамики лежит в спектральном интервале 250-380 нм, что повышает ее пропускание в видимой области спектра, в сравнении с прототипом.

(57) Формула изобретения

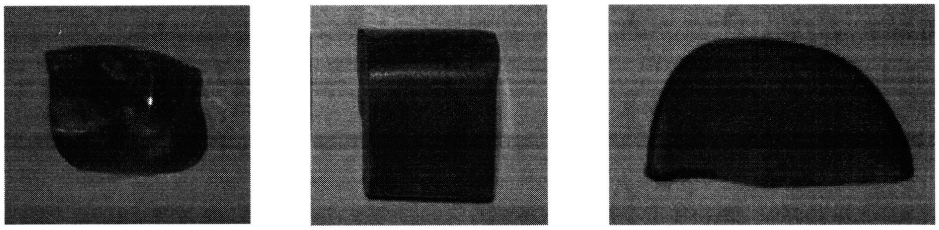
Оптическая наностеклокерамика с ионами хрома, отличающаяся тем, что относится к литий-калий-алюмоборатной системе с ионами трехвалентного хрома и имеет следующий состав (мол.%): Li_2O 0-15,0; Al_2O_3 20,0-30,0; K_2O 10,0-20,0; B_2O_3 40,0-60,0; Sb_2O_3 0-6,0; Cr_2O_3 0,05-0,2.

1

Оптическая наностеклокерамика с ионами хрома



Фиг.1



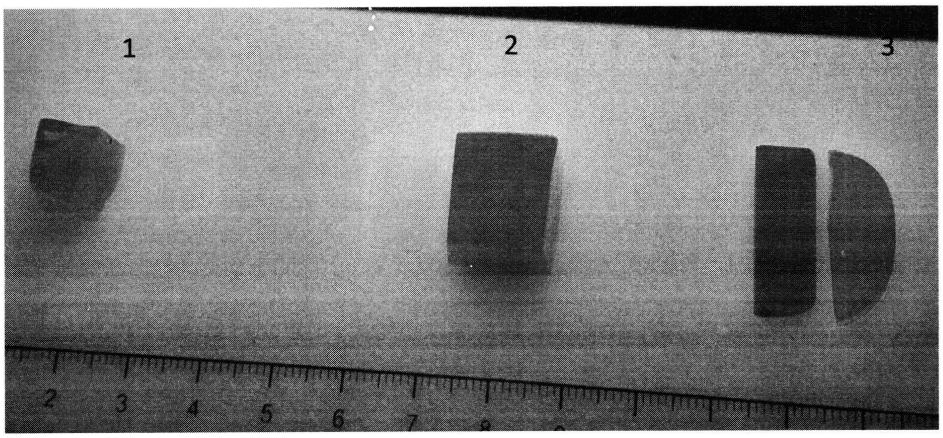
а б в

Фиг. 2

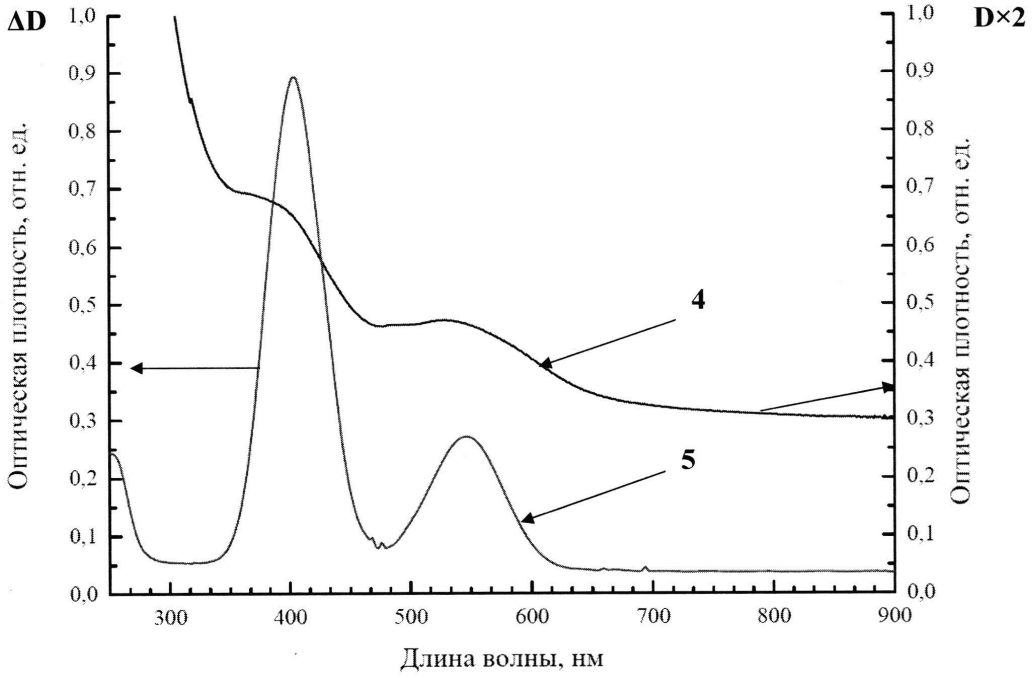
1

2

Оптическая наностеклокерамика с ионами хрома



Фиг. 3

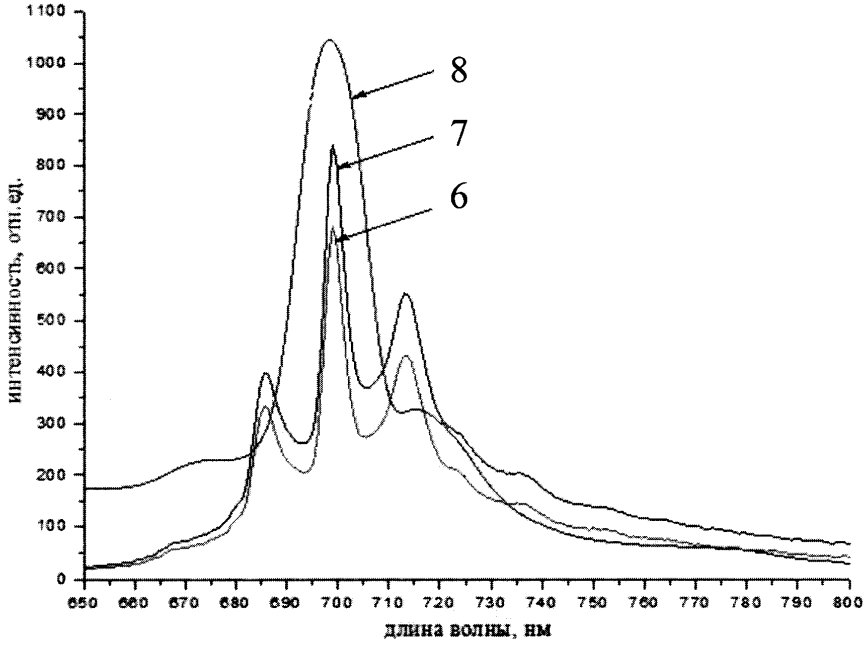


Фиг. 4

2

3

Оптическая наностеклокерамика с ионами хрома



Фиг. 5