

СТЕКЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ СУЛЬФИДА СВИНЦА ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Г. Е. Рачковская, Г. Б. Захаревич, К. В. Юмашев, А. М. Малярович, М. С. Гапоненко

Белорусский государственный технологический университет, Международный лазерный центр (г. Минск)

Современное развитие материаловедения, твердотельной технологии, физики твердого тела и полупроводников тесно связано с синтезом квантово-размерных структур и изучением различных квантово-размерных эффектов, присущих этим структурам. Квантово-размерные объекты представляют собой твердотельные структуры, в которых электронные возбуждения ограничены в одном, двух или трех измерениях. Особый интерес вызывают наноразмерные (квазиульмерные) структуры из-за весьма малых “наноскопических” размеров этих систем, не превышающих нескольких нанометров во всех трех измерениях [1]. Эти наноструктуры могут быть сформированы в различных диэлектрических матрицах — стеклянных, полимерных и др. Однако наилучшей основой для их формирования являются неорганические стекла различного химического состава — силикатные, боратные, боросиликатные, германатные и т. д. Основное преимущество этих матриц — хорошее оптическое качество стекла, высокие теплопроводность и лучевая стойкость.

Создание и изучение наноразмерных структур позволяет синтезировать новые, важные в прикладном плане оптические материалы для квантовой электроники, оптоэлектроники и лазерной техники.

Стекла, содержащие наноразмерные частицы (наночастицы) полупроводникового соединения сульфида свинца PbS, в настоящее время вызывают повышенный интерес как с научной, так и с практической точек зрения. С одной стороны, именно наночастицы PbS представляют собой модельный объект для изучения эффектов, проявляющихся в полупроводниках в условиях сильного ограничения движения носителей заряда в трех измерениях. С другой стороны, стекла, содержащие наночастицы PbS, перспективны для использования в качестве пассивных затворов в лазерах, излучающих в ближней ИК-области спектра, для получения импульсов наносекундной и сверхкороткой длительностей. Сульфид свинца характеризуется малой эффективной массой носителей заряда (электронов и дырок), узкой шириной запрещенной зоны E_{gap} и большим боровским радиусом экситона. Если размер наночастиц близок к боровскому радиусу экситона, то возникает квантово-размерный эффект, который проявляется в сдвиге края фундаментального поглощения полупроводника в сторону коротких длин волн и появлении выраженных полос поглощения, связанных с экситонными резонансами. Насыщение (уменьшение) поглощения в области этих резонансов (прежде всего первого, наименьшего по энергии, обозначенного на

рис. 1 как $|j_c = 1/2, \pi_c = -1\rangle \rightarrow |j_v = 1/2, \pi_v = 1\rangle$ в соответствии с принятой терминологией [2]) при интенсивном световом воздействии используется в пассивных затворах лазеров для формирования импульсов излучения наносекундной и сверхкороткой длительностей [3, 4].

Управляя размерами наночастиц PbS, можно смещать положение пика поглощения, вызванного первым экситонным резонансом (изменять энергию первого экситонного резонанса), в широком спектральном диапазоне и тем самым смещать рабочую длину волны пассивного затвора, используя для этой цели только один полупроводниковый материал — PbS. Пассивный затвор, выполненный из стекла с такими наночастицами PbS, при малой интенсивности падающего светового излучения имеет высокий коэффициент поглощения, т. е. затвор закрыт. При сильном резонансном возбуждении, когда интенсивность света сильно возрастает, коэффициент поглощения значительно снижается и наступает эффект просветления — затвор открыт и пропускает лазерный луч.

Ранее были получены и изучены наночастицы PbS размером 7–30 нм в силикатной матрице на основе стекла фирмы “Corning Glass” (пат. США 5449645) [5].

Известны исследования по формированию наночастиц PbS меньшего размера в матрице на основе фосфатного стекла, что позволило получить пик поглощения первого экситонного резонанса в области около 1,0–1,1 мкм [6].

Цель нашей работы — исследование формирования наночастиц полупроводникового соединения PbS в силикатной и боросиликатной стеклянных матрицах и определение эффектов, возникающих в этих наноструктурных стекломатериалах.



Рис. 1. Схема энергетической структуры объемного полупроводника и полупроводниковых наночастиц разного размера

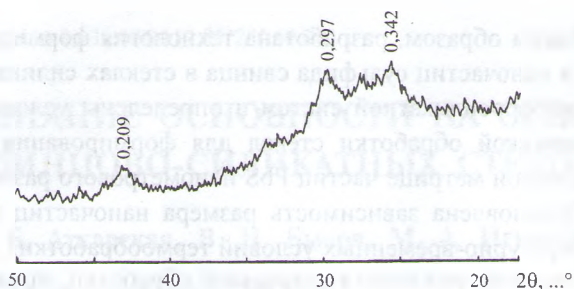


Рис. 2. Рентгенограмма стекла, содержащего наночастицы PbS

Синтез матричного силикатного и боросиликатного стекол осуществляли при температуре 1400 ± 50 °C в газовой пламенной печи с выдержкой при максимальной температуре варки в течение 2 ч. Для образования в матричном стекле полупроводниковой фазы в качестве модификаторов использовали оксид свинца и серу, которые вводили непосредственно в шихту, приготовленную из компонентов стекла. Из готовой стекломассы методом литья в металлические формы были изготовлены образцы для проведения дальнейшей термической обработки. Образцы отжигали при температуре 450 °C.

По результатам градиентной кристаллизации для исследования были отобраны стекла, которые характеризовались устойчивостью стеклообразного состояния в интервале температур формирования полупроводниковой фазы PbS. Полупроводниковые наночастицы PbS формировались в стеклянной матрице в процессе термической обработки стекла. На этом этапе технологического процесса важное значение имеет предкристаллизационный период, когда происходит зарождение центров кристаллизации, т. е. зародышеобразование. В этой связи нами определены температуры начала размягчения опытных стекол и в соответствии с их значениями выбраны режимы термической обработки стеклянных матриц. Для силикатных и боросиликатных матриц формирование наночастиц проводили при термической обработке стекол в интервале температур 450 – 525 °C. Продолжительность выдержки изменяли в пределах 1 – 25 ч.

Результаты эксперимента показали, что при температуре 450 °C и максимальной длительности экспозиции наночастицы полупроводниковой фазы не образуются. Формирование наночастиц сульфида свинца начинается при температуре 480 °C и выше, что подтверждено рентгенофазовым анализом. На рис. 2 приведена рентгенограмма стеклянной матрицы, в которой в результате термической обработки сформированы наночастицы PbS. Основные межплоскостные расстояния (0,342, 0,297 и 0,209 нм) соответствуют межплоскостным расстояниям кристаллического соединения PbS (по данным Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1989).

Следует отметить, что определенные трудности в выращивании наночастиц PbS связаны с получением равномерного распределения их в стеклянной матрице по всему объему. Локализация наночастиц в одних

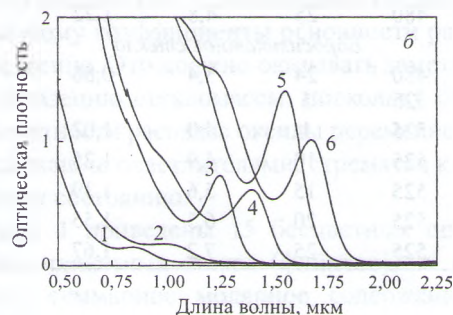
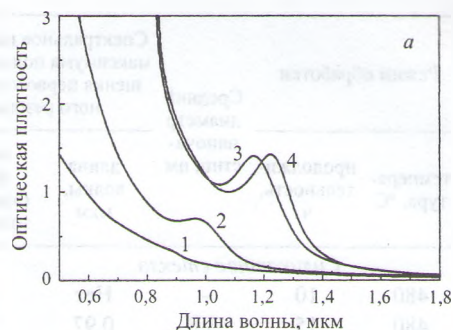


Рис. 3. Спектры оптического поглощения силикатного (а) и боросиликатного (б) стекол с наночастицами PbS. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

участках матрицы и полное их отсутствие в других происходит, по-нашему мнению, вследствие микроненормодности матричной структуры, обусловленной, вероятно, флуктуациями состава либо плотности.

Различная продолжительность выдержки стекла при термической обработке оказывает влияние на рост наночастиц полупроводниковой фазы. На рис. 3 представлены спектры оптического поглощения силикатного и боросиликатного стекол, прошедших термообработку по разным температурно-временным режимам.

Разная длительность термообработки приводит к формированию наночастиц различного размера. У силикатной матрицы при температуре термообработки 480 °C и выдержке в течение 10 ч формирования наночастиц практически не происходит, на спектре поглощения пик отсутствует. Увеличение длительности термообработки до 15, 20 и 25 ч при одной и той же температуре (480 °C) способствует формированию наночастиц PbS размером 3,8, 4,6 и 4,8 нм и, соответственно, смещению первого экситонного пика поглощения в длинноволновую область спектра (0,97, 1,16 и 1,22 мкм).

Аналогичная картина наблюдается и у боросиликатной матрицы. В результате термообработки в боросиликатной матрице выращены наночастицы PbS размером 3,4, 4,0, 4,9, 5,6, 6,5 и 7,2 нм. На спектрах оптического поглощения по мере роста наночастиц отмечено смещение первого экситонного пика поглощения в область больших длин волн (0,86, 1,02, 1,25, 1,39, 1,55 и 1,67 мкм). Двухступенчатая термообработка боросиликатной матрицы (первая ступень — 480 °C с выдержкой 24 ч и вторая ступень — 525 °C в течение 5 ч) привела к росту наночастиц наименьшего размера — 3,4 нм, что соответствует наибольшей энергии первого

Образец	Режим обработки		Средний диаметр наночастиц, нм	Спектральное положение максимума полосы поглощения первого экситонного резонанса	
	температура, °С	продолжительность, ч		длина волны, мкм	энергия фотона (энергия резонанса), эВ
<i>Силикатное стекло</i>					
1	480	10	—	Нет	—
2	480	15	3,8	0,97	1,28
3	480	20	4,6	1,16	1,07
4	480	25	4,8	1,22	1,02
<i>Боросиликатное стекло</i>					
1	480	24	3,4	0,86	1,43
	525	5			
2	525	1	4,0	1,02	1,22
3	525	10	4,9	1,25	0,99
4	525	15	5,6	1,39	0,89
5	525	20	6,5	1,55	0,80
6	525	25	7,2	1,67	0,74

резонанса — 1,43 эВ и самой короткой длине волны максимума полосы поглощения — 0,86 мкм.

Температурно-временные режимы термообработки силикатного и боросиликатного стекол, а также размеры наночастиц PbS, сформированных при этих режимах, и спектральное положение первого экситонного пика поглощения приведены в таблице. Размер наночастиц PbS определен по работе [2].

Нами установлен эффект просветления, наблюдаемый у экспериментальных стекол, т. е. коэффициент поглощения стекол уменьшается с ростом интенсивности падающего излучения. При этом остаточное поглощение в просветленном состоянии составляет примерно 0,2 относительно начального поглощения. Коэффициент поглощения, связанный с оптической неоднородностью образцов, равен менее $0,1 \text{ см}^{-1}$.

С помощью пассивного затвора на основе силикатного стекла, содержащего наночастицы PbS размером 4,6 нм, в лазере на эрбиевом стекле (длина волны излучения 1,54 мкм) получены световые импульсы длительностью 100 нс.

Таким образом, разработана технология формирования наночастиц сульфида свинца в стеклах силикатной и боросиликатной систем и определены условия термической обработки стекол для формирования в стеклянной матрице частиц PbS нанометрового размера. Установлена зависимость размера наночастиц от температурно-временных условий термообработки.

Управляя режимом термической обработки, можно формировать в стеклянной матрице полупроводниковые наночастицы сульфида свинца различного размера и тем самым смещать край оптического поглощения в широком диапазоне длин волн и, соответственно, рабочую длину волны лазерного пассивного затвора, используя только один полупроводниковый материал — PbS.

Созданные новые наноструктурные стекломатериалы найдут применение в качестве просветляющих сред (твердотельных пассивных затворов), с помощью которых можно осуществлять генерацию коротких и сверхкоротких импульсов при длинах волн 0,80–1,75 мкм в лазерах, используемых для медицины, волоконно-оптической связи и дистанционного зондирования атмосферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гапоненко С. В. Оптические процессы в полупроводниковых нанокристаллитах (квантовых точках) // ФТП. — 1996. — Т. 30. — № 4. — С. 577–619.
2. Kang I., Wise F. W. Electronic Structure and Optical Properties of PbS and PbSe Quantum Dots // J. Opt. Soc. Am. — 1997. — В. 14. — P. 1632–1646.
3. Glass Doped with PbS Quantum Dots as Passive Q-Switch for 1.54 μm Laser / A. M. Malyarevich, I. A. Denisov, V. G. Savitsky a. o. // Appl. Optics. — 2000. — V. 39. — P. 4345–4348.
4. Peyghambarian N. PbS Quantum-Dot Doped Glasses as Saturable Absorbers for Mode Locking of a Cr: Forsterite Laser / P. T. Guerreiro, S. Ten, N. F. Borrelli a. o. // Appl. Phys. Lett. — 1997. — V. 71. — P. 1595–1597.
5. Borrelli N. F., Smith D. W. Quantum Confinement of PbS Microcrystals in Glass // J. Non-Cryst. Solids. — 1994. — V. 180. — P. 25–31.
6. Synthesis of Monodisperse PbS Quantum Dots in Phosphate Glass / A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, A. Olkhovets a. o. // Physica E. — 1999. — № 5. — P. 157–160.



Внимание подписчиков!

Подписаться на журнал "Стекло и керамика"
можно в любом отделении связи
по ОБЪЕДИНЕННОМУ КАТАЛОГУ

(Каталог федеральной службы почтовой связи РФ.
Т. 1: Газеты и журналы России, книги, учебники)

Индекс журнала **70881**

Журнал в розничную продажу не поступает. Приобрести журналы можно в редакции.

Адрес редакции: 125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 3
(РХТУ им. Д. И. Менделеева), к. 302.

Телефон редакции 495-39-76