

НОВЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ PbS ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ ПАССИВНЫХ ЗАТВОРОВ

Рачковская Г.Е., Захаревич Г.Б.

*Белорусский государственный технологический университет
220050, г. Минск, ул. Сверлова 13а,*

fax (017) 227-62-17, e-mail: keramika@bstu.unibel.by

Полупроводниковые наночастицы могут быть сформированы в различных диэлектрических матрицах: стеклянных, полимерных и других. Однако, наилучшей основой для их формирования являются неорганические стекла различного химического состава: силикатные, боратные, боросиликатные, германатные, свинцово-теллуридные и т.д. Основным преимуществом этих матриц является высокое оптическое качество стекла, высокие теплопроводность и лучевая стойкость. Особый научный и практический интерес в этом аспекте вызывают германатные и свинцово-теллуридные стекла, как высокопреломляющие и с избирательным поглощением световой энергии. Кроме того, отличительной особенностью таких матриц является их легкоплавкость, обусловленная высокой поляризуемостью катионов свинца и теллура, и позволяющая разработать энергосберегающую технологию получения новых наноструктурных оптических стекломатериалов.

Стекла, содержащие наночастицы PbS, в этом плане вызывают повышенный интерес, поскольку являются перспективным материалом в качестве пассивных затворов в лазерах для получения импульсов нано-, пико- и фемтосекундной длительности [1-3].

В данной работе исследована возможность и изучен процесс

формирования наночастиц полупроводникового соединения PbS в силикатной, боросиликатной и свинцово-теллургерманатной стеклянных матрицах.

Синтез матричного силикатного и боросиликатного стекол осуществлялся при температуре $1400 \pm 50^{\circ}$ С в газовой пламенной печи с выдержкой при максимальной температуре варки в течение 2-х часов. Легкоплавкие стекла на основе свинцово-теллургерманатной системы были синтезированы при температуре $900 \pm 50^{\circ}$ С в электрической силитовой печи. Время выдержки при максимальной температуре синтеза составляло 30 мин. Для образования в матричном стекле полупроводниковой фазы в качестве модификаторов использовались оксид свинца и сера, которые вводились непосредственно в шихту, приготовленную из компонентов стекла. В зависимости от химического состава стекла и окислительно-восстановительных условий синтеза получены бесцветные и окрашенные стекла.

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 этим выбраны режимы термических обработок. Для силикатных и боросиликатных матриц формирование наночастиц проводилось при термической обработке стекол в интервале температур $450 - 550^{\circ}$ С. Время выдержки варьировалось в пределах 5-56 часов. Результаты эксперимента показали, что при температуре 450° С и максимальной длительности экспозиции наночастицы полупроводниковой фазы не образуются. И

только при температуре 480°C и выше происходит формирование наночастиц сульфида свинца, что подтверждено нами рентгенофазовым анализом и электронномикроскопическими исследованиями. На рис. 1 и 2 представлены микроструктура и рентгенограмма стеклянной матрицы, в которую диспергированы наночастицы сульфида свинца. Основные межплоскостные расстояния (0,342; 0,297; 0,209 нм) соответствуют межплоскостным расстояниям кристаллического соединения PbS [4].

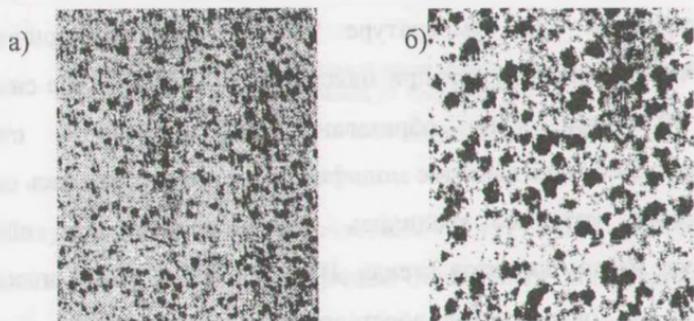


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки силикатного (а) и боросиликатного (б) стекол, содержащих наночастицы PbS.

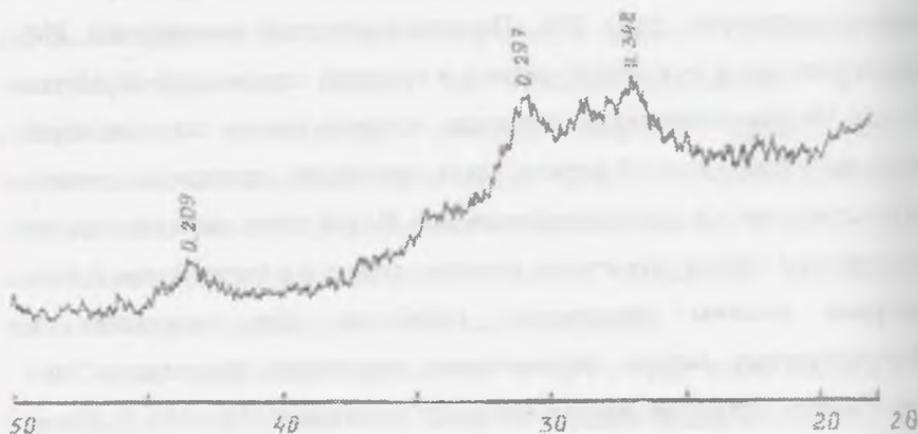


Рис. 2. Рентгенограмма PbS - содержащего стекла после термообработки

Следует отметить, что определенные трудности в выращивании наночастиц PbS представляет получение равномерного распределения их в стеклянной матрице по всему объему. Локализация наночастиц в одних участках матрицы и полное отсутствие в других происходит, по-нашему мнению, вследствие микронеоднородности матричной структуры, обусловленной, вероятно, флуктуациями состава, либо плотности. Различное время выдержки стекла при термической обработке оказывает влияние на рост наночастиц полупроводниковой фазы и приводит к формированию наночастиц разного размера. На рис.3 показаны спектры оптического поглощения боросиликатных стекол, прошедших термообработку при разной длительности, что привело к формированию частиц большего размера (4.0, 6.5, 7.9 нм) и, соответственно, к смещению пика поглощения в длинноволновую область спектра (0.93, 1.48, 1,77 мкм).

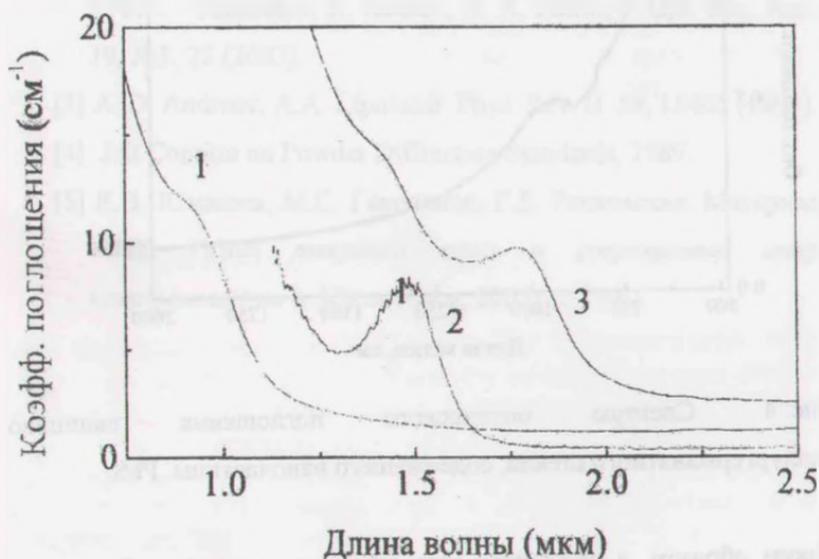


Рис. 3. Спектры оптического поглощения боросиликатных стекол, содержащих наночастицы PbS. Размер наночастиц: 4.0 (1), 6.5 (2), 7.9 (3) нм

Установлено, что у экспериментальных стекол наблюдается эффект просветления, т.е. коэффициент поглощения стекол уменьшается с ростом интенсивности падающего излучения. При этом остаточное поглощение в просветленном состоянии составляет $0,2 \text{ см}^{-1}$ относительно начального поглощения, а характерные интенсивности, при которых наблюдается просветление составляют несколько единиц МВт/см^2 [5].

В свинцово-теллургерманатной матрице наночастицы PbS формируются при значительно более низкой температуре, чем в силикатной и боросиликатной, а именно, при 220°C . На спектре оптического поглощения этого стекла, прошедшего термообработку при 220°C в течение 3-х часов, наблюдается пик поглощения в области 1 мкм (рис.4).

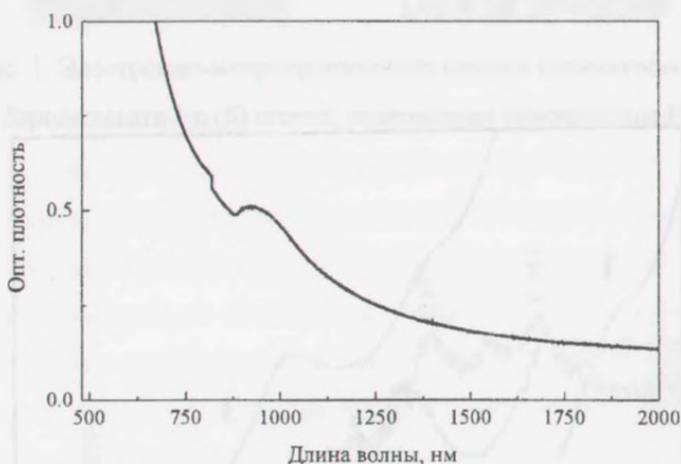


Рис. 4. Спектры оптического поглощения свинцово-теллургерманатного стекла, содержащего наночастицы PbS.

Таким образом, в результате выполненных исследований показана возможность получения новых стеклообразных оптических материалов, содержащих наночастицы сульфида свинца, не только на основе стекол

силикатной, по и на основе боросиликатной и свинцово-теллургерманатной систем. Определены технологические режимы термических обработок стекол этих систем с целью формирования в них наночастиц PbS различного размера и установлен эффект просветления, присущий этим материалам. Показано, что использование легкоплавких стеклообразных матриц для формирования в них полупроводниковых наночастиц позволит создать энергосберегающую технологию получения новых оптических материалов.

Полученные наноструктурные стекломатериалы могут быть рекомендованы в качестве просветляющих сред в лазерно-оптической технике.

Литература

- [1] N. F. Borrelli, D. W. Smith, J. Non-Crystalline Solids. 180, 25 (1994).
- [2] A. M. Malyarevich, V. G. Savitski, P. V. Prokoshin, N.N. Posnov, K.V. Yumashev, E. Raaben, A. A. Zhilin, J. Opt. Soc. Am. B/Vol 19, №1, 28 (2002).
- [3] A. D. Andreev, A.A. Lipovskii. Phys. Rev. B. 59, 15402 (1999).
- [4] Joit Comitte on Powder Diffraction Standards, 1989.
- [5] К.В. Юмашев, М.С. Гапоненко, Г.Е. Рачковская. Материалы 111 МНК *Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии* (г.Кисловодск, 2003), с. 184.