

УДК 666.112.9.9.28:621.373.826

Г. Е. Рачковская, канд. техн. наук (БГТУ); А. М. Маляревич, д-р физ.-мат. наук (БНТУ);
Г. Б. Захаревич, мл. науч. сотрудник (БГТУ)

СТЕКЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА ДЛЯ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХСЯ СРЕД ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

Полупроводниковые наночастицы халькогенидов свинца (PbS, PbSe) были получены в боросиликатной стеклянной матрице в результате контролируемой термической обработки. Квантоворазмерный эффект продемонстрирован в этих стеклах. Средний диаметр наночастиц халькогенидов свинца в этих стеклах находится в пределах 3,4–8,2 нм и зависит от режимов термической обработки. Наночастицы таких размеров демонстрируют спектральное положение максимума полосы поглощения первого экситонного резонанса в области от 0,80 до 1,86 мкм. Спектры оптического поглощения, рентгеновское малоугловое рассеяние и рентгенофазовый анализ использованы для характеристики стекол. Стекла, содержащие наночастицы PbS, PbSe, являются перспективным материалом для различного оптического применения, в частности, как насыщающиеся поглотители для пассивной синхронизации мод и модуляции добротности в твердотельных лазерах, излучающих в ближней ИК-области спектра. Результаты этих исследований запатентованы в Республике Беларусь и в Российской Федерации.

Semiconductor nanoparticles of lead chalcogenides (PbS, PbSe) have been obtained in boron-silicate glass matrix by a controlled thermal treatment. Quantum confinement effect in this glass has been demonstrated. The mean diameter of lead chalcogenides nanoparticles in glass matrix find in the range 3,4–8,2 nm and depend on the thermal development. The nanoparticles of such sizes demonstrate first excitonic peak position in the range from 0,80 to 1,86 μm . Optical absorbance spectra, small-angle X-ray scattering and X-ray diffraction were used to characterize the glasses. The glasses containing nanoparticles PbS, PbSe are perspective material for various optical applications, in particularly, saturable absorbers for passive mode-locking and Q-switching in solid-state lasers, emitting in the near IR spectral rang. Results of this research have been patented in the Republic of Belarus and Russian Federation.

Введение. Интерес, проявляемый в последнее время к наноструктурированным стеклообразным материалам, связан как с их уникальными оптическими свойствами, так и с возможностью создания на их основе элементов для оптоэлектронного, в том числе лазерного, приборостроения и нелинейной оптики.

Стекла, содержащие наночастицы (нанокристаллы, квантовые точки) полупроводниковых соединений сульфида и селенида свинца (PbS, PbSe), представляют собой наноразмерные структуры, которым присущ эффект размерного квантования движения носителей заряда. Полупроводниковые нанокристаллы, если их размеры соизмеримы или меньше боровского радиуса экситона соответствующего «объемного» полупроводника, приобретают уникальные свойства, выражающиеся, в частности, в увеличении ширины запрещенной зоны, изменении вида спектра поглощения и усилении оптической спектра нелинейности свойств. Именно изменение оптических свойств наноструктурированного материала с уменьшением размера наночастиц до боровского радиуса экситона обусловлено квантоворазмерным эффектом.

Возможность формирования наночастиц халькогенидов свинца в стеклянных матрицах различного химического состава [1–5] открывает перспективы широкого использования таких материалов в качестве просветляющихся сред

(пассивных затворов, насыщающихся поглотителей) для управления характеристиками выходного лазерного излучения, а именно, реализации режимов пассивной синхронизации мод и модуляции добротности целого ряда твердотельных лазеров, генерирующих в ближней инфракрасной области спектра. Просветляющаяся среда, или пассивный затвор, представляет собой пластинку либо тонкую пленку (на подложке) из просветляющегося материала, которая не требует внешних управляющих устройств. С ростом плотности мощности распространяющегося через просветляющийся материал излучения его пропускание увеличивается, что в итоге обеспечивает работу лазера в режиме пассивной модуляции добротности и синхронизации мод. Благодаря такому принципу работы, просветляющиеся поглотители имеют ряд преимуществ перед достаточно сложными акустооптическими, электрооптическими и другими активными элементами управления параметрами излучения лазеров, что позволяет создавать компактные и миниатюрные лазерные источники световых импульсов.

Управление характеристиками лазерного излучения с помощью простых и надежных устройств, таких как пассивные затворы на основе просветляющихся сред, позволит повысить надежность лазеров, упростить их конструкцию и уменьшить габариты, а также снизить энергопотребление и стоимость.

Основная часть. С целью создания таких наноструктурированных стекломатериалов нами синтезированы боросиликатные стеклянные матрицы, допированные оксидом свинца, элементарной серой либо селеном, на основе боросиликатной стеклообразующей системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Область исследуемых составов стекол представлена на диаграмме стеклообразования (рис. 1).



Рис. 1. Диаграмма стеклообразования

Формирование наночастиц сульфида и селенида свинца в стеклянных матрицах достигалось в результате термической обработки стекла, температура которой была выбрана на основании данных дифференциально-термического анализа и соответствовала температуре стеклования $T_g = 525^\circ\text{C}$ и 480°C соответственно для матриц, содержащих серу и селен. Длительность термообработки изменялась от 1 до 60 ч.

При исследовании синтезированных наноструктурированных стекломатериалов использованы методы оптической спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУ).

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения боросиликатного стекла, содержащего наночастицы полупроводниковой кристаллической фазы PbS, а также кинетическая зависимость роста наночастиц PbS от длительности термообработки стеклянной матрицы. Спектры оптического поглощения в диапазоне длин волн 0,50–2,25 мкм для стекол, термообработанных при различной длительности прогрева, четко отражают квантоворазмерный эффект. По мере роста наночастиц PbS отмечено смещение первого экситонного пика поглощения в длинноволновую область спектра от 0,80 до 1,86 мкм. Размер наночастиц четко коррелирует с положением пика поглощения пер-

вого экситонного резонанса, поэтому управляя размерами наночастиц, можно смещать положение пика поглощения в широком спектральном диапазоне, увеличивая рабочую длину волны пассивного затвора лазера.

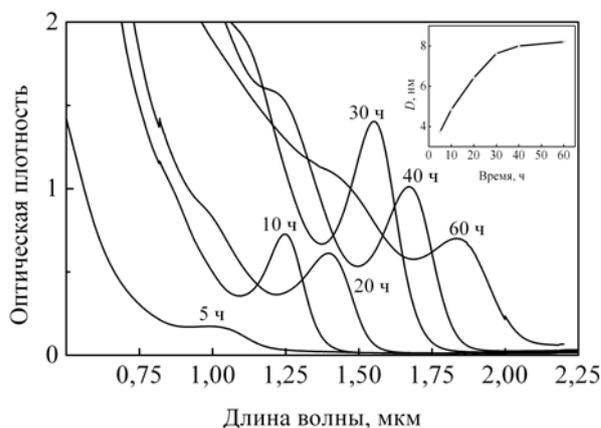


Рис. 2. Спектры оптического поглощения стекол с наночастицами PbS. Вставка: кинетическая зависимость роста наночастиц PbS

Различное время выдержки стекла при термообработке существенно влияет на рост наночастиц полупроводниковой фазы и приводит к формированию квантовых точек разного размера. Посредством изменения длительности термообработки стекла, допированного оксидом свинца и серой, нами выращены наночастицы PbS размером от 3,4 до 8,2 нм (рис. 2, вставка). Средний диаметр наночастиц определялся по зависимости спектрального положения максимума основной полосы поглощения от размера наночастиц [6]. Установленная кинетическая зависимость роста наночастиц PbS от продолжительности термообработки позволяет направленно изменять размер наночастиц и управлять спектрально-оптическими характеристиками наноструктурированного стекломатериала.

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили наличие в термообработанном боросиликатном стекле единственной кристаллической фазы – сульфида свинца.

Образцы стекол исследовались методом рентгеновского малоуглового рассеяния (РМУ) на малоугловой рентгеновской установке с использованием CuK_α -излучения и Ni-фильтра в диапазоне углов рассеяния от 7 до 450 угл. мин и геометрии «бесконечно» высокого пучка. На рис. 3 представлена угловая зависимость интенсивности РМУ в нормальном и двойном логарифмическом масштабе для стекла с наночастицами PbS. Как видно из рисунка, при увеличении угла рассеяния наблюдается снижение интенсивности РМУ, что свидетельствует о существовании в структуре материала областей неоднородности.

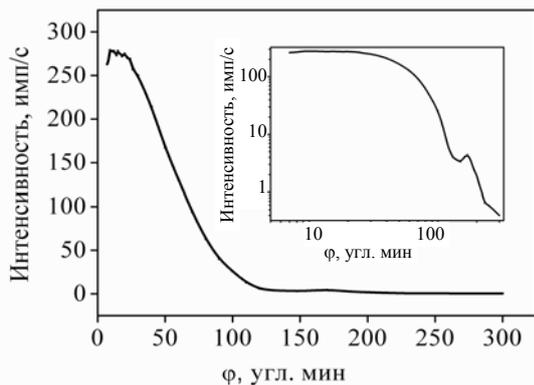


Рис. 3. Угловая зависимость интенсивности РМУ стекла с наночастицами PbS.
Вставка: та же зависимость в двойном логарифмическом масштабе

Наличие побочного максимума в области малых углов на угловой зависимости интенсивности РМУ, представленной в двойном логарифмическом масштабе, является доказательством узкого распределения по размерам наночастиц PbS и позволяет утверждать, что существует определенная степень порядка в расположении наночастиц в объеме стеклянной матрицы, который формируется еще на стадии зародышеобразования. Пространственное упорядочение зародышей кристаллизации приводит к формированию близкого к моносферному ансамбля наночастиц PbS.

Стекла с наночастицами PbSe в сравнении с наночастицами PbS имеют некоторое преимущество. Так, борковский радиус экситона PbSe (23 нм) больше борковского радиуса экситона PbS (18 нм), в связи с чем квантоворазмерные эффекты для частиц одного и того же размера проявляются у PbSe сильнее, чем у PbS, и полоса поглощения с ростом наночастиц PbSe смещается в длинноволновую область спектра до 3,0 мкм и далее, тогда как у известных стекол с наночастицами PbS она смещается до 2,2 мкм. Это позволяет расширить диапазон рабочей длины волны лазерного пассивного затвора, выполненного из стекла с наночастицами PbSe.

На рис. 4 представлен спектр оптического поглощения стекла с наночастицами PbSe размером 5,5 нм, прошедшего термообработку при температуре 480°C в течение 48 ч. Первый экситонный пик поглощения этого стекла лежит в области 1300 нм. Рентгенограмма фиксирует наличие в материале полупроводниковой кристаллической фазы – селенида свинца. Основные межплоскостные расстояния (0,354; 0,306; 0,216 нм) соответствуют межплоскостным расстояниям кристаллической фазы PbSe.

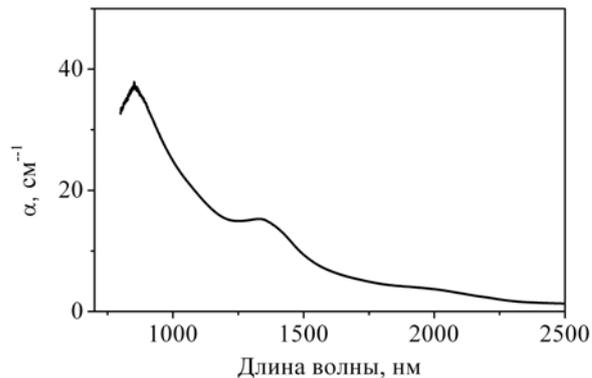


Рис. 4. Спектр оптического поглощения стекла с наночастицами PbSe, обработанного при температуре 480°C в течение 48 ч

Угловая зависимость интенсивности РМУ от угла рассеяния в нормальном и двойном логарифмическом масштабе для стеклянной матрицы, содержащей наночастицы PbSe, представлена на рис. 5. Резкое снижение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей при увеличении угла рассеяния свидетельствует о наличии областей неоднородности в структуре стеклокристаллического материала.

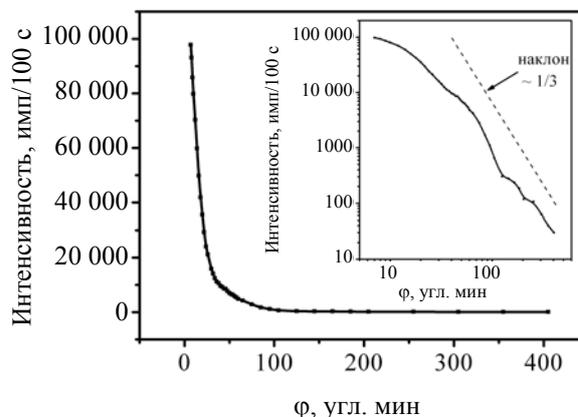


Рис. 5. Угловая зависимость интенсивности РМУ стекла с наночастицами PbSe.
Вставка: та же зависимость в двойном логарифмическом масштабе

Побочные максимумы на графике зависимости логарифма интенсивности РМУ от квадрата угла рассеяния, как отмечалось выше, подтверждают узкое распределение по размерам наночастиц PbSe в объеме стеклянной матрицы. Размер наночастиц в исследуемом образце определялся по угловой зависимости логарифма интенсивности РМУ ($\lg I$) от квадрата угла рассеяния (рис. 6) с использованием уравнения Гинье [7] и по ширине наиболее интенсивного дифракционного пика отражения кристаллов PbSe по формуле Шерера из дифрактограмм РФА [8].

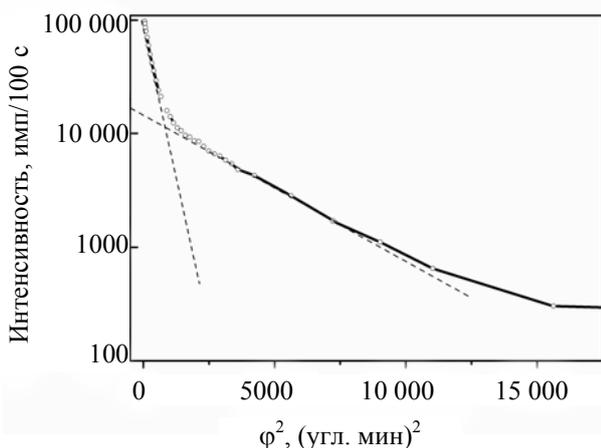


Рис. 6. Зависимость логарифма интенсивности РМУ (I) от квадрата угла рассеяния (ϕ^2)

Следует отметить, что стекла, содержащие наночастицы PbS и PbSe, при интенсивном световом воздействии обладают эффектом просветления, который используется в пассивных затворах лазеров для генерации импульсов короткой и сверхкороткой длительности. Пассивный затвор, выполненный из такого стекломатериала, 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, увеличивается пропускание и наступает эффект просветления – затвор открыт и пропускает лазерный луч, что в итоге обеспечивает работу лазера в режиме пассивной модуляции добротности или пассивной синхронизации мод.

Исследована кинетика релаксации (затухание) просветления наночастиц PbS в области основной полосы поглощения 1,08 мкм (рис. 7).

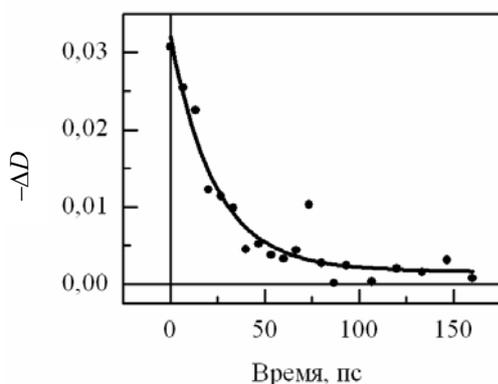


Рис. 7. Кинетика релаксации просветления боросиликатного стекла с наночастицами PbS размером 4 нм

Размер наночастиц PbS в стеклянной матрице опытного образца составлял 4 нм. Ре-

зультаты исследования показали, что релаксация просветления носит двухэкспоненциальный характер с быстрой и медленной компонентами затухания. Время релаксации просветления для быстрой и медленной компонент составляет 23 пс и 0,5 нс соответственно. Отношение амплитуд быстрой и медленной компонент релаксации равно 14. Следовательно, преимущественным процессом релаксации просветления в наночастицах PbS данного размера является прямая рекомбинация электронно-дырочной пары.

Чем быстрее проходит процесс релаксации просветления в пассивном затворе, тем более короткие импульсы излучения можно получить в лазере.

Заключение. Управляя размерами наночастиц халькогенидов свинца, можно смещать пик полосы поглощения, соответствующий первому экситонному резонансу, в широком спектральном диапазоне, тем самым смещая рабочую длину волны пассивного затвора лазера, используя для этой цели одно и то же стекло с PbS либо с PbSe, но подвергнутое разной термической обработке. Применение пассивных затворов на основе таких просветляющихся сред, как стекла с наночастицами халькогенидов свинца, позволяет создавать компактные и миниатюрные лазерные источники световых импульсов для медицины, дальнометрии, дистанционного зондирования атмосферы, волоконно-оптических систем передачи и обработки информации.

Разработанное стекло с наночастицами сульфида свинца использовано при разработке лазерного комплекса для лабораторных практикумов ВУЗов на кафедре лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ, где осуществлено его внедрение в качестве пассивного затвора лазера, генерирующего на длине волны 1,08 мкм. Составы стекол с наночастицами сульфида свинца как просветляющихся сред для лазеров ближнего ИК-диапазона защищены патентами Республики Беларусь и Российской Федерации.

Работа выполнена в соответствии с Государственной комплексной программой научных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии».

Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук, профессору В. В. Голубкову (Ин-т химии силикатов, г. Санкт-Петербург) за помощь в исследовании стекол методом РМУ.

Литература

1. Ekimov, A. I. Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glassy matrix / A. I. Ekimov // J. Lumin. – 1996. – Vol. 70. – P. 1–20.

2. Кинетические закономерности выделения нанокристаллов PbS в натриевоцинковосиликатном стекле / И. П. Алексеева [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2007. – Т. 33, № 1. – С. 3–11.

3. Морфология силикатных стекол с нанокристаллами сульфида свинца / И. П. Алексеева [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2007. – Т. 33, № 6. – С. 729–740.

4. Фторофосфатные стекла с квантовыми точками на основе сульфида свинца / Е. В. Колобкова [и др.] // Физ. и хим. стекла. – 2002. – Т. 28, № 4. – С. 357–363.

5. Колобкова, Е. В. Фторофосфатные стекла, содержащие квантовые точки PbSe / Е. В. Ко-

лобкова, А. А. Липовский, В. Д. Петриков // Физ. и хим. стекла. – 2002. – Т. 28, № 4. – С. 349–356.

6. Kang, I. Electronik structure and optical properties of PbS quantum dots / I. Kang, F. W. Wise // J. Opt. Soc. Am. – 1997. – Vol. 14, № 7. – P. 1632–1646.

7. Свергун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 279 с.

8. Ивашкевич, Л. С. Рентгенографические методы в химических исследованиях / Л. С. Ивашкевич, Т. П. Каратаева, А. С. Ляхов. – Минск: БГУ, 2001. – 131 с.

Поступила 31.03.2010