

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14048**

(13) **С1**

(46) **2011.02.28**

(51) МПК (2009)

**С 03С 14/00**

**В 82В 1/00**

(54)

**СТЕКЛО С НАНОКРИСТАЛЛАМИ СЕЛЕНИДА СВИНЦА  
ДЛЯ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХСЯ ФИЛЬТРОВ БЛИЖНЕЙ  
ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

(21) Номер заявки: а 20090825

(22) 2009.06.04

(43) 2011.02.28

(71) Заявитель: Учреждение образования  
"Белорусский государственный техно-  
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Рачковская Галина Евтихи-  
евна; Захаревич Галина Борисовна;  
Маляревич Александр Михайлович;  
Юмашев Константин Владимиро-  
вич; Гапоненко Максим Сергеевич  
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-  
зования "Белорусский государственный  
технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2341472 С1, 2008.

ВУ 8401 С1, 2006.

JP 2005-336024 А.

JP 03-187952 А, 1991.

WO 98/29351 А1.

US 5091115 А, 1992.

EP 0640571 А1, 1995.

(57)

Стекло с нанокристаллами сульфида свинца для просветляющихся фильтров в ближней ИК-области спектра, включающее  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{NaF}$ , отличающееся тем, что дополнительно содержит  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{Se}$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$\text{Na}_2\text{O}$	15,5-16,5
$\text{ZnO}$	9,0-12,5
$\text{NaF}$	1,5-3,0
$\text{SiO}_2$	42,0-48,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	12,0-16,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5-5,5
$\text{PbO}$	3,5-5,5
$\text{Se}$	2,0-3,5.

Изобретение относится к составам стекол, содержащих полупроводниковые нанокристаллы (наночастицы, квантовые точки) халькогенидов свинца, в частности селенида свинца,  $\text{PbSe}$ , и предназначено для использования в лазерной технике в качестве просветляющихся фильтров (насыщающихся поглотителей, пассивных затворов) для реализации режимов синхронизации мод и модуляции добротности лазеров ближнего инфракрасного диапазона.

Наночастицы (НЧ) халькогенидов свинца ( $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ), когда их размер меньше Боровского радиуса экситона, демонстрируют квантоворазмерные эффекты, проявляющиеся в сдвиге края фундаментального поглощения в коротковолновую область спектра по сравнению с объемными полупроводниками и появлении выраженных полос поглощения,

обусловленных экситонными резонансами. Насыщение (уменьшение) поглощения (т.е. эффект просветления) в области этих резонансов, прежде всего первого, наименьшего по энергии, при интенсивном световом воздействии используется в пассивных затворах лазеров для формирования импульсов излучения короткой и сверхкороткой длительности. При формировании НЧ в стеклянных матрицах получается твердотельная структура, которая обладает высокой прочностью, теплопроводностью и лучевой стойкостью, требуемыми для использования в лазерах.

Стекла с НЧ PbSe в сравнении с НЧ PbS имеют ряд преимуществ. Радиус экситона PbSe (23 нм) больше радиуса экситона PbS (18 нм), в связи с чем квантоворазмерные эффекты для частиц одного и того же размера проявляются сильнее у PbSe, чем у PbS и полоса поглощения с ростом наночастиц PbSe смещается в длинноволновую область спектра до 3,0 мкм и далее (у известных стекол с НЧ PbS - до 2,2 мкм), что позволяет расширить диапазон рабочих длин волн лазерного пассивного затвора.

Размер наночастиц четко коррелирует с положением пика поглощения первого экситонного резонанса, поэтому управляя размерами наночастиц, можно смещать положение пика поглощения первого экситонного резонанса (изменять энергию первого экситонного резонанса) в широком спектральном диапазоне и тем самым смещать рабочую длину волны пассивного затвора, используя для этой цели только одно стекло с полупроводниковым материалом PbSe, но термообработанное по разным температурно-временным режимам. Пассивный затвор, выполненный из стекла с наночастицами PbSe, при малой интенсивности падающего светового излучения имеет высокий коэффициент поглощения, т.е. затвор закрыт. При сильном резонансном возбуждении, когда интенсивность света превышает определенный уровень, коэффициент поглощения значительно снижается и наступает насыщение поглощения (эффект просветления) затвор открыт и лазер генерирует короткий и мощный импульс излучения.

Известно стекло с нанокристаллами PbS/PbSe [1]. Однако данные о размерах нанокристаллов и спектрах поглощения приведены только для PbS в связи с низкой концентрацией нанокристаллов PbSe в силикатной стеклянной матрице.

Наиболее близким к предлагаемому стеклу с наночастицами PbSe по технической сущности и достигаемому результату является стекло, содержащее в мас. %: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 45-55; Ga<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 14-30; Na<sub>2</sub>O 15,5-16,5; ZnO 3,5-6,1; NaF 1,3-2,0; AlF<sub>3</sub> 1,0-2,6; PbF<sub>2</sub> 0,3-2,0; PbSe 2,4-2,8 [2]. Однако, как видно из табл. 2 [2], стекло-прототип не обеспечивает формирование нанокристаллов PbSe с размером от 3 до 10 нм и соответственно не обеспечивает спектральное поглощение и просветление в диапазоне длин волн 1-3 мкм. Из табл. 2 следует, что при варьировании температурно-временного режима термообработки стекла (450 °C /40 мин, 450 °C/2 ч и 350 °C/30 мин) получены нанокристаллы PbSe размерами в более узком интервале - 5-10 нм, обуславливающие спектральное поглощение в области 1,38-2,25 мкм. Кроме того, из описания патента [2] следует, что образование нанокристаллов PbSe происходит при температуре 420-450 °C, значит при 350 °C (которая указана в табл. 2 для образца 3) эти кристаллы образоваться не могут и, следовательно, реальный размер нанокристаллов, сформированных в данной стеклянной матрице, составляет 7,2-10,0 нм. К тому же из табл. 2 [2] видно, что не наблюдается плавного смещения пика поглощения первого экситонного резонанса в длинноволновую область спектра при росте нанокристаллов, характерного для квантоворазмерного эффекта. Так, для нанокристаллов размером 7,2 нм пик поглощения должен лежать в диапазоне длин волн от 1,54 до 2,25 мкм (которые соответствуют размерам 5 и 10 нм соответственно по данным [2]), а не в области 1,38 мкм. Исходя из вышеизложенного, стекло-прототип не может обеспечить формирование наночастиц PbSe размером 3-10 нм и создать наноструктурированный материал с экситонными полосами поглощения в диапазоне длин волн 1-3 мкм.

Помимо этого стекло имеет существенный недостаток, поскольку при приготовлении шихты для варки стекла используется ортофосфорная кислота H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> с последующим ее

выпариванием. Как известно, ортофосфорная кислота и ее пары относятся ко второму классу опасности [3], и в целях экологической безопасности производства это стекло не может быть "промышленно применимо", на что указывают авторы патента. Кроме того, синтез стекла осуществляется в дорогостоящих и дефицитных стеклоуглеродных тиглях.

Задачей предлагаемого изобретения является формирование в стеклянной матрице наночастиц PbSe размерами от 3,5 до 10,0 нм, обеспечение насыщаемого поглощения в спектральной области от 0,9 до 2,6 мкм и, как следствие, соответствующее расширение спектрального диапазона рабочих длин волн лазерного пассивного затвора.

Для решения поставленной задачи предлагается стекло с нанокристаллами селенида свинца для просветляющихся фильтров ближней инфракрасной области спектра, которое включает  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ , и  $\text{Se}$  при следующем соотношении компонентов, мас.%:  $\text{Na}_2\text{O}$  15,5-16,5;  $\text{ZnO}$  9,0-12,5;  $\text{NaF}$  1,5-3,0;  $\text{SiO}_2$  42,0-48,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  12,0-16,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,5-5,5;  $\text{PbO}$  3,5-5,5;  $\text{Se}$  2,0-3,5. Количественное сочетание указанных компонентов в предлагаемом составе стекла позволяет сформировать в стеклянной матрице наночастицы PbSe размером от 3,5 до 10,0 нм, обеспечить спектральное поглощение и просветление в ближней ИК области спектра в диапазоне длин волн 0,9-2,6 мкм и, таким образом, создать новый наноструктурированный материал для просветляющихся фильтров (твердотельных пассивных затворов), с помощью которых представляется возможным осуществить генерацию нано- и пикосекундных световых импульсов на длинах волн 0,9-2,6 мкм в лазерах, используемых для медицины, дальнометрии, дистанционного зондирования атмосферы, волоконно-оптических систем передачи и обработки информации и др.

Из источников литературы неизвестно стекло, содержащее нанокристаллы PbSe такого химического состава для решения указанной задачи, и нами предлагается впервые.

Синтез стекла осуществляют в газовой пламенной печи при температуре 1350-1400 °С с выдержкой при максимальной температуре варки в течение 2-х ч до полного провара и осветления стекломассы. Скорость подъема температуры в печи 300 °С в час.

В качестве сырьевых материалов для приготовления шихты используют: песок кварцевый  $\text{SiO}_2$ , глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , борную кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , оксид цинка  $\text{ZnO}$ , оксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}$ , свинцовый сурик  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , фтористый натрий  $\text{NaF}$  и селен  $\text{Se}$ . Все сырьевые материалы взвешивают на технических весах, тщательно перемешивают и готовую шихту засыпают в корундизовые тигли, которые помещают в стекловаренную печь для варки.

Из готовой стекломассы методом литья в металлические формы выливают образцы для проведения дальнейшей термической обработки. Отжиг образцов осуществляют при температуре 450 °С.

Термическую обработку стекла проводят в электрической печи при температуре 480-525 °С в течение 10-48 ч выдержки. Варьируя температурно-временной режим термообработки стекла, получают наночастицы PbSe размером 3,5; 5,5; 7,0; 10,0 нм (табл. 2).

Анализ рентгенограмм стекла, прошедшего термообработку, подтвердил наличие в стеклянной матрице нанокристаллов PbSe, сформированных в результате тепловой обработки. Основные межплоскостные расстояния (0,354; 0,306; 0,216 нм) соответствуют межплоскостным расстояниям кристаллической фазы PbSe.

Конкретные составы предлагаемых стекол, а также их спектральные характеристики в сравнении со стеклом - прототипом приведены в табл. 1 и 2.

Составы, находящиеся за пределами заявляемой области, не могут быть использованы в этих целях, так как кристаллизуются либо при выработке стекломассы, либо дают объемную грубокристаллическую структуру при термообработке.

В табл. 2 указаны размеры наночастиц PbSe, сформированных в этих стеклах в результате термической обработки, а также приведены спектральные положения первого экситонного пика поглощения и энергия соответствующего экситонного резонанса. Данные табл. 2 показывают, что заявляемые стекла содержат наночастицы PbSe размером 3,5-10,0 нм, в отличие от прототипа (7,2-10,0 нм), при этом пик первого экситонного резонанса

# BY 14048 C1 2011.02.28

са расположен в ближней ИК-области спектра в диапазоне длин волн от 0,9 до 2,6 мкм, т.е. в более широком диапазоне, чем у прототипа (1,38-2,25 мкм).

Таблица 1

Компоненты стекол	Содержание компонентов в составах, мас. %			
	1	2	3	Прототип [2]
Na <sub>2</sub> O	15,5	16,5	16,0	15,5-16,5
ZnO	12,5	10,0	9,0	3,5-6,1
NaF	2,0	1,5	3,0	1,3-2,0
SiO <sub>2</sub>	42,0	48,0	45,5	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,5	12,0	16,5	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	45-55
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	14,0-30,0
PbO	5,5	4,0	3,5	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	5,5	4,5	-
AlF <sub>3</sub>	-	-	-	1,0-2,6
PbF <sub>2</sub>	-	-	-	0,3-2,0
PbSe	-	-	-	2,4-2,8
Se	3,5	2,5	2,0	-

Таблица 2

Образец	Режим обработки (температура/время)	Средний диаметр наночастиц, нм (2R)	Спектральное положение максимума полосы поглощения первого экситонного резонанса	
			длина волны, мкм	энергия фотона (энергия резонанса), эВ
№ 1	480 °С / 24 ч	3,5	0,9	1,38
№ 2	480 °С / 48 ч	5,5	1,3	0,95
№ 3	480 °С / 24 ч + 525 °С / 10 ч	7,0	1,85	0,67
№ 4	525 °С / 20 ч	10,0	2,6	0,18
прототип	450 °С / 40 мин. 450 °С / 2 ч.	7,2-10	1,38-2,25	-

Как видно из табл. 2, изменение режима термообработки приводит к изменению размера наночастиц селенида свинца, что, в свою очередь, вызывает смещение пика первого экситонного резонанса в область больших по длине волн. Наибольшая энергия первого резонанса - 1,39 эВ (самая короткая длина волны максимума полосы поглощения - 0,9 мкм) наблюдается у наночастиц PbSe с диаметром 3,5 нм.

Таким образом, заявляемый химический состав стекла при соответствующей термической обработке обеспечивает формирование нанокристаллов селенида свинца размером 3,5-10,0 нм, обеспечивает спектральное поглощение и просветление в диапазоне длин волн 0,9-2,6 мкм и расширяет спектральный диапазон рабочих длин волн пассивного затвора твердотельных лазеров.

Указанные преимущества заявляемого стекла с наночастицами PbSe размером 3,5-10,0 нм позволяют создать новый наноструктурированный стекломатериал для просветляющихся фильтров (твердотельных пассивных затворов), с помощью которых можно осуществлять генерацию коротких и сверхкоротких импульсов в лазерах ближнего инфракрасного диапазона 0,9-2,6 мкм, используемых для медицины, дальнометрии, дистанционного зондирования атмосферы, волоконно-оптических систем передачи и обработки информации и др.

# ВУ 14048 С1 2011.02.28

Техническая задача изобретения - формирование нанокристаллов селенида свинца размером от 3,5 до 10 нм для обеспечения спектрального поглощения и просветления в ближней ИК области спектра от 0,9 до 2,6 мкм.

Область применения предлагаемого стекла с нанокристаллами PbSe - лазерные системы генерации импульсов нано- и пикосекундной длительности.

Источники информации:

1. Патент США 5,449, 645, МПК С 03С 010/02, 1995.
2. Патент РФ 2 341 472 С1, МПК С 03С 10/02, В 82В 3/00, 2008 (прототип).
3. Сан ПиН 11-19-94.