

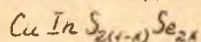
666
K73

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ С. М. КИРОВА

На правах рукописи

КОТОВ СЕРГЕЙ ГРИГОРЬЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ



05.17.11. - Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание учёной степени кандидата
технических наук

МИНСК 1992

Работа выполнена в Центральном конструкторском бюро
"Пеленг" Белорусского оптико-механического объединения

Научный руководитель кандидат физико-математических наук
А.А.Ставров

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
В.Н.Яглов

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
М.П.Гласова

Ведущая организация Научно-исследовательский и
технологический институт
оптического материаловедения

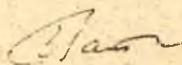
Защита состоится "17" октября 1992 г. в 14⁰⁰ часов
на заседании специализированного совета К 056.01.04 при
Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова

Адрес: 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, корпус 4,
зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Белорусского технологического института.

Автореферат разослан "12" ноября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат технических наук



З.А.Гайлевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие современной инфракрасной техники невозможно без совершенствования используемых при её создании оптических материалов. Это в полной мере относится к абсорбционным ИК-светофильтрам с границей пропускания в области 900...1300 нм, которые необходимы при создании оптических инфракрасных систем различного назначения. С появлением лазеров в составе таких систем наряду с традиционно предъявляемыми к светофильтрам требованиями добавилась необходимость учёта коэффициента пропускания оптических материалов при различной интенсивности излучения.

Структурные, оптические и технологические особенности стеклообразных материалов, прозрачных в инфракрасной области спектра, обуславливают им ряд преимуществ перед кристаллическими и органическими средами.

В целом задача создания ИК-светофильтров на основе стекла может быть решена следующими тремя путями: 1) за счёт синтеза бескислородных халькогенидных стекол; 2) путем нанесения интерференционных покрытий, отсекающих видимую и пропускающих инфракрасную область спектра; 3) созданием светофильтров с крутой границей пропускания на основе стекол, легированных полупроводниковыми соединениями.

Стекла, легированные полупроводниковыми соединениями, являются наиболее перспективными объектами для практических разработок в данном направлении.

Среди известных наиболее крутой границей пропускания, находящейся в спектральной области 400...850 нм, обладают стекла, окрашенные $Cd, S_x, Se_y, Te_{z-x-y}$. С использованием сульфоселенидов тяжелых металлов рядом авторов синтезированы также стекла с границей пропускания от 750 до 1770 нм. Наибольший практический интерес среди них представляют стекла, окрашенные сульфоселенидом сурьмы. Граница пропускания таких стекол расположена в области 720...970 нм, а крутизна границы близка к аналогичной характеристике стекол, окрашенных $Cd, S_x, Se_y, Te_{z-x-y}$. Стекло с крутой границей пропускания в более далекой, чем 970 нм, ИК-области спектра к началу настоящей работы известно не было.

В этой связи основной целью настоящей работы явилось создание стекол с крутой границей пропускания в области 900...1300 нм, пригодных для фильтрации световых потоков высокой

интенсивности.

Научная новизна работы заключается в следующем:

предложен метод расчета температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и температуры начала размягчения боратных и теллуридных стекол систем B_2O_3 (TeO_2) - RO - R_2O (где $RO = MgO, CaO, SrO, BaO$ и их сочетания, $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$ и их сочетания) при неограниченном содержании составляющих их компонентов;

исследованы процессы стеклообразования и физико-химические свойства стекол систем TeO_2 (B_2O_3) - RO - R_2O и SiO_2 - CaO - Na_2O ;

проведено комплексное изучение природы и механизма окраски силикатных, боратных и теллуридных стекол полупроводниковыми соединениями $CuInS_2$, $CuInSe_2$ и твердыми растворами на их основе;

установлены зависимости пропускания абсорбционных ИК-светофильтров на основе стекол, легированных полупроводниковыми соединениями, от интенсивности падающего излучения;

впервые реализован пассивный лазерный затвор на основе стекла, легированного $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, с помощью которого достигнут режим синхронизации мод неодимовых лазеров.

На защиту выносятся следующие научные положения.

1. Разработка метода расчета температурного коэффициента линейного расширения по составу и строению стекол систем B_2O_3 - RO - R_2O с неограниченным содержанием составляющих компонентов.

2. Установление единой линейной корреляционной зависимости между температурой начала размягчения и средней напряженностью структурного каркаса для стекол систем SiO_2 (B_2O_3, TeO_2) - RO - R_2O .

3. Результаты комплексных исследований по синтезу стекол силикатных, боратных и теллуридных систем и их окрашиванию полупроводниковыми соединениями $CuInS_2$, $CuInSe_2$ и твердыми растворами $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$.

4. Выявление нелинейного характера пропускания интенсивного излучения абсорбционными ИК-светофильтрами на основе стекол, легированных полупроводниковыми соединениями $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$.

5. Создание быстродействующего пассивного лазерного зат-

вора на основе стекла, легированного $Cu In Se_{2(1-x)} Se_{2x}$, и управление с его помощью режимом генерации неодимового лазера.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований разработаны силикатные, теллуридные и боратные стекла, пригодные для создания формирующей оптики в видимой и инфракрасной области спектра. Легирование силикатных стекол полупроводниковыми соединениями $Cu In Se_{2(1-x)} Se_{2x}$ обеспечило создание образцов абсорбционных ИК-светофильтров с крутой границей пропускания в спектральном диапазоне от 1000 до 1400 нм при величине пропускания в области прозрачности не менее 80 %. Обнаружение нелинейного просветления таких фильтров под действием импульсов излучения пикосекундной длительности с интенсивностью более $5 \cdot 10^7$ Вт/см², а также коротких времен жизни просветленного состояния позволили создать пассивный лазерный затвор, обеспечивающий управление параметрами генерации неодимового лазера.

Диссертация отражает личный вклад автора в проведенных исследованиях. Научный руководитель, кандидат физико-математических наук А.А.Ставрог, сформулировал задачу исследований, участвовал в обсуждении результатов. Консультационную помощь на всех этапах создания методики прогнозирования ТКЛР и температуры начала размягчения стекол по составу и строению оказывал доктор технических наук, профессор Н.Н.Ермоленко. Рабочая гипотеза о возможности создания требуемых абсорбционных ИК-светофильтров путем внедрения полупроводниковых соединений $Cu In Se_2$, $Cu In Se_2$ и их твердых растворов в стеклообразную матрицу сформулирована кандидатом физико-математических наук В.А.Зюльковым. Совместно с ним выполнены также некоторые физические эксперименты. Ряд технологических экспериментов выполнен при непосредственном участии доктора химических наук, профессора И.В.Боднаря и кандидата технических наук Н.П.Соловей. Другие соавторы оказывали методическую помощь в проведении отдельных экспериментов и исследовали круг вопросов, не вошедших в диссертацию.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на 3 Всесоюзной конференции молодых ученых "Теоретическая и прикладная оптика" (Ленинград, 1988 г.); Всесоюзном совещании "Пути совершенствования технологии полупроводниковых и диэлектрических материалов электронной техники"

(Одесса, 1988 г.); научно-технической конференции молодых ученых и специалистов "Оптика и твердотельная электроника" (Минск, 1989 г.); научно-технических конференциях Белорусского политехнического института в 1985, 1986, 1988 г.г.; научно-технических конференциях Белорусского технологического института в 1988, 1989 г.г.; 14 Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике (Ленинград, 1991 г.). Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 6 печатных работах, содержатся в 3 отчетах по госбюджетным и хозяйственным темам, защищены 6 авторскими свидетельствами, по 3 заявкам на изобретения получены положительные решения.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, состоящего из 258 наименований. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 71 рисунок и 22 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование необходимости выполнения комплекса работ по синтезу и исследованию стекол с крутой границей пропускания в области 900...1300 нм, пригодных для фильтрации световых потоков высокой интенсивности.

В первой главе диссертации дан обзор литературы по синтезу и свойствам стекол, прозрачных в инфракрасной области спектра и перспективных в качестве матриц абсорбционных ИК-светофильтров, а также по полупроводниковым соединениям с коротковолновым краем границы пропускания в ближней ИК области спектра. Детально рассмотрены литературные данные по составам, способам получения, физико-химическим и нелинейно-оптическим свойствам стекол, окрашенных полупроводниковыми соединениями. На основе этих данных сформулированы цели и задачи исследований.

Во второй главе диссертации приведены методы синтеза и исследования свойств стекол, использованные в настоящей работе, рассмотрены методы прогнозирования свойств стекол, их достоинства и недостатки. Показано, что известные методы, применимы, как правило, для расчета свойств узких групп силикатных систем, реже - боросиликатных с низким содержанием борного ангидрида (исключая методику расчета ТКР по составу и строению). Методика расчета свойств по составу и строению позво-

ляет прогнозировать ТКЛР стекол систем $SiO_2 - RO - R_2O$ и $SiO_2 - B_2O_3$ с неограниченным содержанием составляющих компонентов. Общность теоретических основ этой методики позволила предположить, что она может быть распространена и на стекла боратных и теллуритных систем.

В результате проведенных исследований впервые предложена методика расчета свойств по составу и строению для стекол систем: $B_2O_3 - R_2O$, $B_2O_3 - RO$, $B_2O_3 - RO - R_2O$, $TeO_2 - R_2O$, $TeO_2 - RO$ и $TeO_2 - RO - R_2O$ с произвольным содержанием составляющих компонентов. Методика раскрывает взаимосвязь между свойствами и структурой стекла. Установлено, что между температурным коэффициентом линейного расширения стекол силикатных, боросиликатных, боратных систем и средней напряженностью структурного каркаса, учитывающей строение и физико-энергетическое его состояние, существует зависимость, описываемая единым линейным уравнением, полученным ранее для целочечно-силикатных систем.

В третьей главе диссертации представлены материалы, касающиеся синтеза и исследования физико-химических свойств стеклообразных матриц, обладающих высоким пропусканием в видимой и ИК-областях спектра, а также легирующих добавок, обеспечивающих требуемые спектральные характеристики пропускания стекол. Установлено, что для стекол силикатных, боратных и теллуритных систем существует линейная корреляционная зависимость и между температурой начала размягчения $t_{н.р.}$ и средней напряженностью структурного каркаса, также определяемая единым линейным уравнением. Основываясь на полученных зависимостях ТКЛР и $t_{н.р.}$ от средней напряженности структурного каркаса данных стекол можно целенаправленно вести синтез стеклообразных материалов с заданными свойствами.

В результате комплексного изучения синтезированных стекол систем $SiO_2 - CaO - Na_2O$, $TeO_2 - RO - R_2O$ и $B_2O_3 - RO - R_2O$ установлены составы, прозрачные в видимой и ИК-областях спектра, перспективные в качестве матриц ИК-светофильтров (таблица). Они могут служить также материалами для создания формирующей оптики ИК-систем. В качестве легирующей добавки пригодны трюнные полупроводниковые соединения $CuInS_2$, $CuInSe_2$ и твердые растворы $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, коротковолновый край полосы пропускания которых может управляемым образом варьироваться в пределах 830...1200 нм.

Таблица

Составы и основные свойства стекол, перспективных для использования в качестве матриц абсорбционных ИК-светофильтров и материалов формирующей оптики

Система	Содержание, % мол.		Область пропускания, нм	t _{н.р.} , °C
	RO	R ₂ O		
SiO ₂ - CaO - Na ₂ O	5...30	5...30	400...2500	520...715
B ₂ O ₃ - BaO - K ₂ O	10...30	5...10	400...2500	480...545
B ₂ O ₃ - BaO - K ₂ O	20	10	400...2500	525
B ₂ O ₃ - BaO - Li ₂ O	20	10	400...2500	520
TeO ₂ - BaO - K ₂ O	5...10	5...20	400...5500	280...370
TeO ₂ - CaO - K ₂ O	5	10...15	400...5500	310...315
TeO ₂ - CdO - K ₂ O	5...10	10...15	400...5500	275...295

В четвертой главе изложены результаты синтеза и исследования абсорбционных ИК-светофильтров на основе полученных в главе 3 материалов. Установлено, что при синтезе теллуридных и боратных стекол с добавками $CuInS_2$ полупроводниковое соединение не сохраняется в виде микроскопических включений в количествах, достаточных для проявления у стеклообразных материалов крутой границы пропускания в ближней ИК-области спектра, обусловленной этим полупроводником. Поэтому формируется либо пологая граница пропускания в ближней инфракрасной области спектра, либо она в этой спектральной области вообще отсутствует. Увеличить концентрацию полупроводникового соединения в виде микроскопических включений технологическими приемами не удастся из-за образования макровключений, вследствие низкой растворимости $CuInS_2$ в расплаве стекломассы. Следовательно, стекла теллуридных и боратных систем с добавками $CuInS_2$ не могут быть использованы для создания абсорбционных ИК-светофильтров.

В то же время анализ влияния добавок $CuInS_2$, угля и серы на спектральные характеристики стекол системы $SiO_2 - CaO - Na_2O$ позволил полностью подтвердить предположение о возможности получения светофильтров с требуемыми спектральными характеристиками. При этом установлено, что спектры пропускания полу-

ченных стеклообразных сред, существенно зависят от содержания полупроводникового соединения, угля и серы. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры пропускания стекол с постоянной концентрацией $CuInS_2$ (0,75 % мас. сверх 100) и изменяющейся концентрацией угля, а на рис. 2 - с изменяющейся концентрацией $CuInS_2$ и постоянной концентрацией угля (2,0 % мас. сверх 100).

Как видно из рис. 1 при небольших концентрациях угля, равно как и при его отсутствии, для стекол характерно наличие полосы поглощения с максимумом около 800 нм (кривая 2), связываемой с ионами Cu^{2+} . С увеличением концентрации угля формируется граница пропускания в ближней инфракрасной области спектра, которая при концентрации угля от 1,0 до 3,0 % мас. сверх 100 отличается значительной крутизной (кривые 4...7). Образцы стекол с добавкой $CuInS_2$ при содержании угля более 3,0 % мас. сверх 100 характеризуются пологой границей пропускания и низким пропусканием в области прозрачности (кривые 8,9).

По-видимому, в отсутствие восстановителя в шихте при синтезе стекол, сульфидная сера, появляющаяся в расплаве стекломассы в результате диссоциации $CuInS_2$, практически полностью выгорает, а часть ионов Cu^+ , образовавшихся в результате плавления полупроводникового соединения, окисляется, из-за чего образуются ионы Cu^{2+} , которые являются ответственными за появление полосы поглощения с максимумом около 800 нм. С увеличением восстановителя в шихте количество сульфидной серы в стекле увеличивается, а концентрация ионов Cu^{2+} , в силу смещения равновесия: $Cu^{\circ} \rightleftharpoons Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$ влево, уменьшается. Лишь при образовании на поверхности слоя восстановителя, изолирующего стекломассу от газовой среды печи, содержащей кислород, удастся удержать катионы Cu^+ и In^{3+} и анионы S^{2-} в количествах, достаточных для образования такого числа окрашивающих центров полупроводникового соединения $CuInS_2$, которое проявляется в спектре пропускания.

Из рис. 2 следует, что с увеличением концентрации $CuInS_2$ наблюдается смещение границы пропускания в ИК-область. При относительно низких концентрациях $CuInS_2$ (0,5 % мас. сверх 100) имеет место снижение крутизны границы пропускания в ее коротковолновой области, а при концентрации $CuInS_2$ 1,0 % мас. сверх 100 и более - и в длинноволновой области с одновременным уменьшением пропускания в области прозрачности.

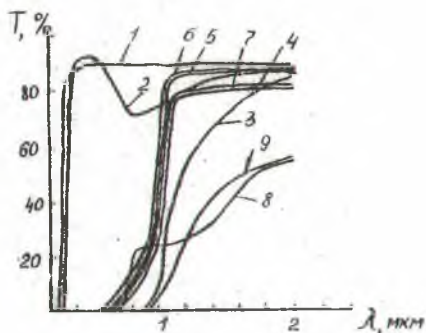


Рис. 1. Спектры пропускания стекол системы $SiO_2 - CaO - Na_2O$ с постоянной концентрацией $CuInS_2$ и изменяющейся концентрацией угля (% мас. сверх 100): 0 $CuInS_2$, 0 угля (1); 0,75 $CuInS_2$, 0,5 угля (2); 0,75 $CuInS_2$, 1 угля (3); 0,75 $CuInS_2$, 1,5 угля (4); 0,75 $CuInS_2$, 2 угля (5); 0,75 $CuInS_2$, 2,5 угля (6); 0,75 $CuInS_2$, 3 угля (7); 0,75 $CuInS_2$, 3,5 угля (8); 0,75 $CuInS_2$, 4 угля (9)

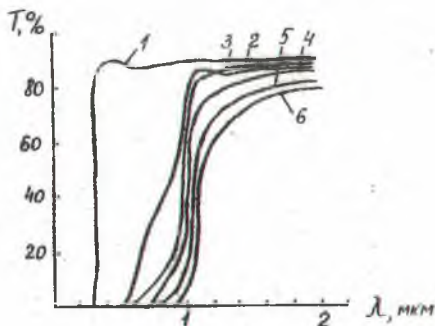


Рис. 2. Спектры пропускания стекол системы $SiO_2 - CaO - Na_2O$ с изменяющейся концентрацией $CuInS_2$ и постоянной концентрацией угля (% мас. сверх 100): 0 $CuInS_2$, 0 угля (1); 0,5 $CuInS_2$, 2 угля (2); 0,75 $CuInS_2$, 2 угля (3); 1 $CuInS_2$, 2 угля (4); 1,5 $CuInS_2$, 2 угля (5); 2 $CuInS_2$, угля (6)

Повышение концентрации полупроводникового соединения в шихте, равным образом как и концентрации угля, способствует увеличению образования числа окрашивающих центров. Увеличение концентрации красителя, как известно, приводит к смещению границы пропускания в сторону длинных волн. Увеличение содержания полупроводникового соединения в стекле ограничено началом фазового разделения, предшествующего кристаллизации стекла, а так как фазовое разделение оказывает сильное влияние на рассеяние света, это приводит к уменьшению светопропускания и снижению крутизны границы пропускания.

Проведено детальное изучение влияния эквимолекулярной замены CaO на MgO , SrO , BaO , ZnO , CaO и Na_2O на Li_2O , K_2O на спектры пропускания полученных стеклообразных сред. Результаты этих исследований свидетельствуют, что при замене в исходном стекле лишь 2 % мол. CaO на RO и 5 % мол. Na_2O на R_2O спектры пропускания полученных оптических сред близки к спектру пропускания исходного стекла системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ с добавкой CuInS_2 . Последующая эквимолекулярная замена CaO на RO и Na_2O на R_2O приводит к снижению величины пропускания в области прозрачности и крутизны границы пропускания.

Кроме исследования оптических свойств, изучено также влияние CuInS_2 на другие физико-химические свойства силикатных стекол. Выявлено, что оно усиливает кристаллизационные свойства стекла. В то же время температура начала размягчения и химическая устойчивость матричных стекол и стекол, легированных CuInS_2 , практически не отличаются.

Показано, что в качестве легирующей добавки стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ могут быть использованы также твердые растворы $\text{CuInS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$, смещающие границу пропускания в ИК-область спектра. С твердыми растворами, содержащими 50...70 % CuInS_2 и 30...50 % CuInSe_2 , впервые получены стеклообразные среды, характеризующиеся крутой границей пропускания в спектральной области 1,2...1,4 мкм. При этом формирование окрашивающих центров осуществляется в процессе синтеза и охлаждения стекла, а не при его термообработке. Установлено, что окрашивающие центры представляют собой преимущественно мелкодисперсные частицы $\text{CuInS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$ со средним радиусом от 15 до 21 нм. Изучено также влияние матричного состава на спектральные характеристики стекол с добавками: $\text{CuInS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$ и выявлены области матричных составов, обеспечивающих получение стеклооб-

разных сред с удовлетворительными спектральными характеристиками.

Практическим итогом синтеза и исследования стекол силикатной системы $SiO_2 - CaO - Na_2O$ с добавками $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ ($x=0...1$) стало создание абсорбционных светофильтров с крутой границей пропускания в ближней инфракрасной области спектра ($1,1...1,4$ мкм). При этом наиболее оптимальными являются стекла, содержащие, в % мас. (% мол.): $65,11...79,89(65...80)$ SiO_2 ; $4,66...28,53(5...30)$ CaO ; $5,24...22,73(5...22)$ Na_2O ; $1,0...3,0$ % мас. сверх 100 угля и $0,75$ % мас. сверх 100 $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ при $x=0,5...0,7$.

В пятой главе представлены результаты исследования пропускания ИК-светофильтров в зависимости от интенсивности излучения неодимового лазера, генерирующего в ИК-области спектра. Показано, что поглощение оптического излучения образцами стекол, легированных $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, при воздействии на них импульсами неодимового лазера наносекундной длительности не меняется с ростом уровня возбуждения вплоть до порога разрушения. Не меняется пропускание этих стекол и при воздействии пикосекундных импульсов с интенсивностью примерно до $5 \cdot 10^7$ Вт/см² (рис. 3, а). Однако, при зондировании их пикосекундными импульсами неодимового лазера более высокой интенсивности наблюдается нелинейное просветление стекол.

Установлено, что величина просветления зависит от состава полупроводника, его концентрации и концентрации других добавок в шихте. Исследовано влияние состава матричного стекла, режимов термообработки и предварительного легирования твердых растворов на величину просветления. Показано, что стеклообразная матрица оказывает влияние на степень просветления светофильтра опосредованно, путем участия в формировании определенной крутизны спектральной границы пропускания. Несмотря на то, что термообработка не приводит к существенному изменению спектров пропускания, она заметно влияет на просветление стекол, легированных твердыми растворами $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$.

Сопоставительный анализ нелинейных свойств синтезированных стеклообразных сред, легированных твердыми растворами $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, со свойствами других нелинейных твердотельных материалов, используемых в составе лазеров, генерирующих в ближней ИК-области спектра, показал, что стекла, как и поли-

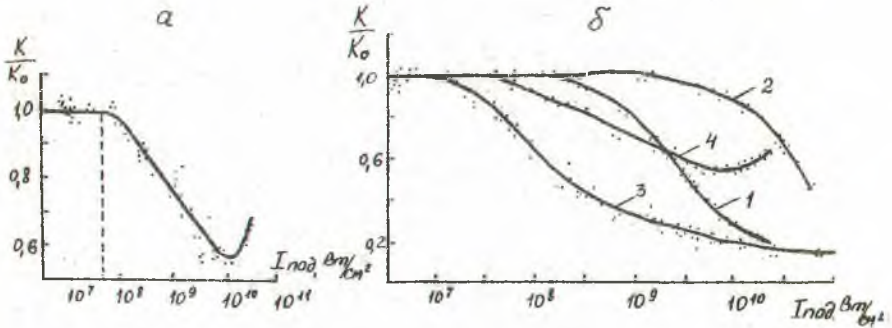


Рис. 3. Зависимость относительного коэффициента поглощения образца стекла системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$, легированного $\text{CuInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, от плотности мощности пикосекундного импульса (а) и экспериментальные зависимости относительного коэффициента поглощения от мощности возбуждающего излучения для пассивных затворов (б) из LiF (1); ПСГГ (2); полимерной матрицы, окрашенной красителем (3); стекла, легированного $\text{CuInS}_{2(96)}\text{Se}_{2(04)}$ (4)

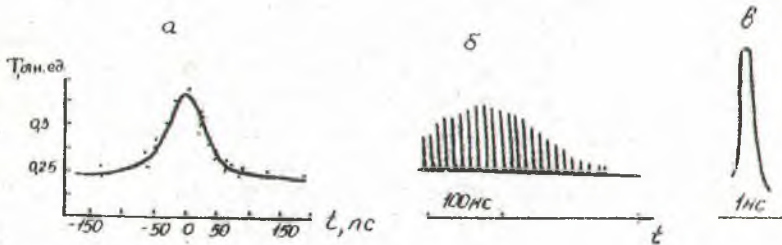


Рис. 4. Зависимость пропускания от времени задержки зондирующего импульса для затвора из стекла, легированного $\text{CuInS}_{2(96)}\text{Se}_{2(04)}$ (а), осциллограмма импульса (б) и денситограмма единичного пика в импульсе (в) генерации лазера на алюмо-иттриевом гранате с пассивным затвором из стекла, легированного $\text{CuInS}_{2(96)}\text{Se}_{2(04)}$

мерные матрицы, окрашенные органическими красителями, имеют наиболее низкий порог просветления (рис. 3,б). Кроме этого, кристаллы LiF и ГСГГ обладают значительными временами затухания просветленного состояния, а в стекле и полимерной матрице с красителем фронт и спад насыщенного состояния не превышает длительности возбуждающего импульса (рис. 4,а). Подобная характеристика свидетельствует, что стекла, легированные $\text{Cu In Se}_{2(1-x)}\text{Se}_x$, можно использовать как для модуляции добротности, так и для синхронизации мод резонатора лазера.

Несмотря на то, что степень просветления стекла, легированного $\text{Cu In Se}_{2(1-x)}\text{Se}_x$, хотя и уступает несколько аналогичному параметру пассивных лазерных затворов на основе других исследованных материалов, позволила впервые использовать данное стекло для управления излучением неодимового лазера (рис. 4,б). На рис. 4,в представлена также денситограмма единичного импульса излучения лазера на алюмо-иттривом гранате с пассивным затвором из стекла, легированного $\text{Cu In Se}_{2(1-x)}\text{Se}_x$. Достиженные с таким затвором параметры лазера составили:

пороговая энергия накачки	- 33...35 Дж
энергия генерации цуга импульсов	- 0,1...0,3 мДж
длительность единичного импульса	- менее 1 нс
количество пиков в цуге	- 20...25 шт.
длительность огибающей цуга	- 200...250 нс.

Таким образом, результаты выполненных исследований позволяют рекомендовать стекла, легированные полупроводниковыми соединениями $\text{Cu In Se}_{2(1-x)}\text{Se}_x$, не только в качестве абсорбционных ИК-светофильтров с крутой границей поглощения в спектральной области 1,0...1,4 мкм при воздействии на них мощного лазерного излучения, но и как перспективный материал для пассивных лазерных затворов ближнего ИК-диапазона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных в диссертационной работе исследований можно сделать следующие основные выводы.

I. Установлено, что между температурным коэффициентом линейного расширения силикатных, боросиликатных, боратных стекол и средней напряженностью структурного каркаса, учитывающей строение и физико-энергетическое состояние структурной сетки стекла, существует корреляционная взаимосвязь, описываемая линейным уравнением единого вида. Корреляционная зависи-

мость, описываемая единым линейным уравнением, существует также между температурой начала размягчения и средней напряженностью структурного каркаса силикатных, боратных и теллуритных стекол.

2. Показано, что по своим свойствам практически все синтезированные в системах $SiO_2 - CaO - Na_2O$, $TeO_2 - BaO - K_2O$ и $B_2O_3 - BaO - K_2O$ нестатализующиеся стекла могут быть рекомендованы в качестве матриц абсорбционных ИК-светофильтров. В качестве легирующей добавки перспективны синтезированные двухтемпературным методом тройные полупроводниковые соединения $CuInS_2$, $CuInSe_2$ и твердые растворы $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, коротковолновый край границы пропускания которых находится в области 830...1260 нм.

3. Наиболее целесообразна реализация абсорбционных светофильтров с крутой границей пропускания в ближней инфракрасной области спектра (около 1 мкм) за счет внедрения $CuInS_2$ в стекла силикатных систем. При этом полупроводниковое соединение усиливает кристаллизационные свойства стекла, в то время как температура начала размягчения и химическая устойчивость стекла практически не меняются. Используя в качестве легирующей добавки стекла системы $SiO_2 - CaO - Na_2O$ твердые растворы $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, можно получить светофильтры с крутой границей пропускания в спектральной области 1,2...1,4 мкм.

4. Спектр пропускания стекол с добавкой полупроводниковых соединений $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ обусловлен в основном окрашивающими центрами, представляющими собой микрокристаллы этих соединений со средним радиусом частиц 15...21 нм. Повторная термообработка не оказывает заметного влияния на спектры пропускания стекол с добавкой полупроводниковых соединений $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, что свидетельствует о преимущественном формировании окрашивающих центров в процессе синтеза стекла и его охлаждения.

5. Стекла, легированные $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$, не меняют своего пропускания при воздействии импульсами несциммового лазера наносекундной длительности вплоть до порога разрушения, а также импульсами пикосекундной длительности с интенсивностью примерно до $5 \cdot 10^7$ Вт/см². В то же время воздействие на них пикосекундными импульсами более высокой интенсивности вызывает нелинейное просветление образцов. Синтезированные стеклообразные среды, легированные твердыми растворами $CuInS_{2(1-x)}Se_{2x}$,

характеризуются достаточно низкими порогами просветления (порядка $5 \cdot 10^7$ Вт/см²) и короткими временами релаксации просветленного состояния (около 60 пс).

6. Впервые реализован режим управления излучением неодимового лазера с использованием в качестве пассивного лазерного затвора стекла, легированного $Cu In S_{2(1-x)} Se_{2x}$, что указывает на перспективность создания на его основе новой элементной базы для лазеров ближнего ИК-диапазона.

7. Важнейшими практическими итогами выполненных исследований является создание ряда стекол, прозрачных в широкой ИК-области спектра, которые могут быть использованы для реализации формирующей оптики, а также стеклообразных сред, легированных полупроводниковыми соединениями $Cu In S_{2(1-x)} Se_{2x}$, пригодных для использования в качестве абсорбционных ИК-светофильтров с крутой границей пропускания в спектральной области 1,1...1,4 мкм и перспективных в качестве материала для пассивных затворов лазеров ближнего ИК-диапазона.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах.

1. Ермоленко Н.Н., Котов С.Г. Влияние химического строения на тепловое расширение щелочно-боратных стекол//Вестн. Академии наук БССР. Сер. х м. наук. - 1991. - № 5. - С. 98-101.

2. Раков И.Л., Соловей Н.П., Молочко А.П., Ставров А.А., Котов С.Г. Синтез боратных стекол и активированных аморфных сред на их основе//Неорганические материалы - 1991. - Т. 27, № 1. - С. 126-129.

3. Раков И.Л., Молочко А.П., Ставров А.А., Соловей Н.П., Котов С.Г. Об использовании тройных полупроводниковых соединений для создания аморфных активированных сред//Пути совершенствования полупроводниковых диэлектрических материалов электронной техники. Всесоюзное совещание: Тезисы докладов, Одесса, 3-6 октября 1988 г. - С. 107.

4. Котов С.Г., Вашкевич Н.А. Синтез и исследование стекол для абсорбционных фильтров//Оптика и твердотельная электроника. Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов: Тезисы докладов, Минск, 20-21 сентября 1989 г. - Мн., 1989. - С. 21-23.

5. Казаченко А.Э., Ковалев Д.В., Котов С.Г., Лазовский В.И. Модуляция излучения в ближней ИК-области спектра с помо-

щью твердотельных пассивных затворов//Оптика и твердотельная электроника. Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов: Тезисы докладов, Минск, 20-21 сентября 1989 г. - Мн., 1989. - С. 21-23.

6. Зильков В.А., Казаченко А.Э., Ковалев Д.В., Котов С.Г., Ставров А.А. Сравнительное исследование пассивных оптических затворов для лазеров на неодимсодержащих средах//14 Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике: Тезисы докладов, Ленинград, 24-27 сентября 1991 г. - Санкт-Петербург, 1991. - С. 156.

7. А.с. 1675240 СССР. МПК С 03 С 3/078, 4/08. Стекло/И.Л.Раков, Н.П.Соловей, А.А.Ставров, С.Г.Котов, И.В.Боднарь, А.П.Молочко. - Оpubл. Б.И., 1991, № 34.

8. А.с. 1677025 СССР. МПК С 03 С 3/078, 4/08. Стекло/И.Л.Раков, Н.П.Соловей, А.П.Молочко, А.А.Ставров, С.Г.Котов, И.В.Боднарь. - Оpubл. Б.И., 1991, № 34.

9. А.с. 1677026 СССР. МПК С 03 С 3/078, 4/08. Стекло/И.Л.Раков, Н.П.Соловей, А.П.Молочко, И.В.Боднарь, С.Г.Котов, А.А.Ставров. - Оpubл. Б.И., 1991, № 34.

10. А.с. 1678785 СССР. МПК С 03 С 3/078, 4/08. Стекло/И.Л.Раков, И.В.Боднарь, А.А.Ставров, С.Г.Котов, А.П.Молочко, Н.П.Соловей. - Оpubл. Б.И., 1991, № 35.

11. А.с. 1678786 СССР. МПК С 03 С 3/078. Стекло/И.Л.Раков, Н.П.Соловей, А.П.Молочко, А.А.Ставров, С.Г.Котов, И.В.Боднарь. - Оpubл. Б.И., 1991, № 35.

12. А.с. 1701658 СССР, МПК С 03 С 3/078. Стекло/И.Л.Раков, И.В.Боднарь, С.Г.Котов, А.П.Молочко, Н.П.Соловей, А.А.Ставров. - Оpubл. Б.И., 1991, № 48.

13. Изобретение по заявке № 4080797/33, приоритет 18.04.89 г., положительное решение от 22.02.90 г. Стекло/И.Л.Раков, И.В.Боднарь, С.Г.Котов, А.П.Молочко, Н.П.Соловей, А.А.Ставров.

14. Изобретение по заявке № 4840912/33, приоритет 07.05.90 г., положительное решение от 28.06.91 г. Стекло/И.В.Боднарь, С.Г.Котов, А.П.Молочко, И.Л.Раков, Н.П.Соловей, А.А.Ставров.

15. Изобретение по заявке № 1823639/33, приоритет 07.05.90 г., положительное решение от 29.08.91 г. Просветляющийся оптический фильтр/И.В.Боднарь, В.А.Зильков, С.Г.Котов, А.Э.Казаченко, В.А.Казарский, Н.П.Соловей, А.А.Ставров

Котов Сергей Григорьевич

РАЗРАБОТКА ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ $Cu In S_{2(1-x)} Se_{2x}$

Подписано в печать 3.II.92. Формат 60x84^I/16.

Печать офсетная. Усл. печ. л. I, I7. Усл. кр.-отт. I, I7.

Уч.-изд. л. I, 0.

Тираж 100 экз. Заказ 381

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. С.М.Кирова. 220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13.