

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **8401**
(13) **С1**
(46) **2006.08.30**
(51)⁷ **С 03С 14/00**

(54) **СТЕКЛО С НАНОКРИСТАЛЛАМИ СУЛЬФИДА СВИНЦА
ДЛЯ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХСЯ ФИЛЬТРОВ
В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

(21) Номер заявки: а 20040417
(22) 2004.05.10
(43) 2005.12.30

(71) Заявители: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Рачковская Галина Евтихиевна; Захаревич Галина Борисовна; Кулешов Николай Васильевич; Юмашев Константин Владимирович; Маляревич Александр Михайлович; Гапоненко Максим Сергеевич (ВУ)

(73) Патентообладатели: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) US 5449645 А, 1995.
JP 03187952 А, 1991.
US 5091115 А, 1992.

(57)

Стекло с нанокристаллами сульфида свинца для просветляющихся фильтров в ближней ИК области спектра, включающее SiO_2 , Na_2O , ZnO , Al_2O_3 , PbO , F и S, отличающееся тем, что дополнительно содержит $\text{В}_2\text{O}_3$ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	33,0-48,0
Na_2O	15,5-16,5
ZnO	12,0-15,0
Al_2O_3	3,5-5,5
PbO	4,5-5,5
F	1,5-3,5
S	1,5-3,0
$\text{В}_2\text{O}_3$	10,0-20,5.

Изобретение относится к составам стекол, содержащих кристаллы сульфида свинца нанометрового размера (нанокристаллы или наночастицы) для лазерной техники и предназначено для использования в качестве просветляющихся сред, а именно в качестве твердотельных пассивных затворов для лазеров, излучающих в ближней ИК области спектра.

Стекла, содержащие наночастицы полупроводникового соединения сульфида свинца (PbS), представляют собой твердотельные наноразмерные структуры, которым присущи квантоворазмерные эффекты. Сульфид свинца, PbS, характеризуется малой эффективной массой носителей заряда (электронов и дырок), узкой шириной запрещенной зоны и

ВУ 8401 С1 2006.08.30

большим боровским радиусом экситона. Если размер наночастиц близок к боровскому радиусу экситона, то возникает квантоворазмерный эффект, который проявляется в сдвиге края фундаментального поглощения полупроводника в сторону коротких длин волн и появлению выраженных полос поглощения, связанных с экситонными резонансами. Насыщение (уменьшение) поглощения в области этих резонансов, прежде всего первого, наименьшего по энергии, при интенсивном световом воздействии используется в пассивных затворах лазеров для формирования импульсов излучения наносекундной и сверхкороткой длительностей [1, 2].

Управляя размерами наночастиц PbS, 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 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.

В известной работе по формированию в стеклянной матрице полупроводниковых наночастиц PbS меньшего размера (и позволяющих получить пик поглощения первого экситонного резонанса в области около 1,0-1,1 мкм) не приведен состав стекла, в которой эти частицы сформированы. Указано только, что в качестве стеклянной матрицы используется фосфатное стекло [3].

Наиболее близким к предлагаемому стеклу с наночастицами PbS по технической сущности и достигаемому результату является стекло, содержащее в мас. %: SiO₂ 58-65; Na₂O 10-15; ZnO 5-17; Al₂O₃ 0,5-5; PbO 3-6; RO 0-15; F 1-3,5; S 0-3; Se 0-3; S + Se 1-3, где RO: BeO 0-5; MgO 0-5; CaO 0-15; SrO 0-10; BaO 0-10 [4]. Образование наночастиц PbS в указанном стекле происходит в процессе его термической обработки при температурах 550-650 °С. Стекло содержит наночастицы PbS размером 7-30 нм, что соответствует спектральному положению первого экситонного пика поглощения в области 1,6-2,2 мкм. Однако данное стекло не обеспечивает получения наночастиц PbS размером меньше 7 нм и не позволяет создать материал с экситонными полосами поглощения в более коротковолновой области спектра (менее 1,6 мкм).

Задачей предлагаемого изобретения является формирование в стеклянной матрице наночастиц PbS меньшего размера (от 3 до 7 нм), обеспечение спектрального поглощения и просветления, а также расширение спектрального диапазона рабочих длин волн пассивного затвора лазера от 0,8 до 1,6 мкм.

Для решения поставленной задачи предлагается стекло с нанокристаллами сульфида свинца для просветляющихся фильтров в ближней ИК области спектра, включающее SiO₂, Na₂O, ZnO, Al₂O₃, PbO, F и S, отличающееся тем, что дополнительно содержит B₂O₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %: SiO₂ 33-48; Na₂O 15,5-16,5; ZnO 12-15; Al₂O₃ 3,5-5,5; PbO 4,5-5,5; F 1,5-3,5; S 1,5-3; B₂O₃ 10-20,5. Количественное сочетание указанных компонентов в предлагаемом составе стекла позволяет сформировать в стеклянной матрице наночастицы PbS меньшего размера, а именно от 3 до 7 нм, обеспечить спектральное поглощение и просветление в коротковолновой области спектра и, таким образом, создать новый материал для просветляющихся фильтров-твердотельных пассивных затворов, с помощью которых представляется возможным осуществить генерацию наносекундных и сверхкоротких световых импульсов на длинах волн 0,8-1,6 мкм в лазерах, используемых для медицины, волоконно-оптических линий связи, дистанционного зондирования атмосферы.

BY 8401 C1 2006.08.30

Из источников литературы стекло, содержащее нанокристаллы PbS, такого химического состава для решения указанной задачи не известно 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 часов 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 SiO₂, глинозем Al₂O₃, борную кислоту H₃BO₃, оксид цинка ZnO, оксид натрия Na₂O, свинцовый сурик Pb₃O₄, фтористый натрий NaF и серу S. Шихту тщательно перемешивают, 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 1-24 ч выдержки. Варьируя температурно-временной режим термообработки стекла, получают наночастицы PbS размером 3,4; 4,5; 4,9; 6,9 нм (см. таблицу 2).

Анализ рентгенограммы стекла, прошедшего термообработку, подтвердил наличие в стеклянной матрице нанокристаллов PbS, сформированных в результате термической обработки. Основные межплоскостные расстояния (0,342; 0,297; 0,209 нм) соответствуют межплоскостным расстояниям кристаллической фазы PbS.

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

Таблица 1

Составы стекол

Компоненты стекол	Содержание компонентов в составах, мас. %			
	1	2	3	Прототип [4]
SiO ₂	42,0	48,0	33,0	58-65
PbO	4,5	5,0	5,5	3-6
Na ₂ O	15,5	16,5	16,0	10-15
ZnO	14,0	12,0	15,0	5-17
Al ₂ O ₃	3,5	5,5	4,5	0,5-5
F	2,0	1,5	3,5	1-3,5
S	3,0	1,5	2,0	0-3
B ₂ O ₃	15,5	10,0	20,5	-
Se	-	-	-	0-3
S + Se	-	-	-	1-3
RO(BeO, MgO, CaO, SrO, BaO)	-	-	-	0-15

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

В табл. 2 указаны размеры наночастиц PbS, сформированных в этих стеклах в результате термической обработки, а также приведены спектральные положения первого экситонного пика поглощения и энергия соответствующего экситонного резонанса. Данные таблицы 2 показывают, что заявляемые стекла содержат наночастицы PbS меньшего размера (3-7 нм), чем у прототипа, при этом пик первого экситонного резонанса расположен в ближней ИК области спектра в диапазоне длин волн от 0,8 до 1,6 мкм, т.е. на более коротких длинах волн, чем у прототипа.

Размер, спектральное положение первого экситонного пика поглощения и энергия соответствующего экситонного резонанса для образцов стекол с наночастицами PbS

Образец	Режим обработки (температура / время)	Средний диаметр наночастиц, нм	Спектральное положение максимума полосы поглощения первого экситонного резонанса	
			длина волны, мкм	энергия фотона (энергия резонанса), эВ
№ 1	480 °C / 24 ч + 525 °C / 5 ч	3,4	0,86	1,43
№ 2	525 °C / 1 ч	4,0	1,01	1,22
№ 3	525 °C / 10 ч	4,9	1,25	0,99
№ 4	525 °C / 20 ч	6,9	1,6	0,77
прототип	550-650 °C / 1 - 4ч	7-30	1,6-2,2	-

Как видно из табл. 2, изменение режима термообработки приводит к изменению размера наночастиц сульфида свинца, что, в свою очередь, вызывает смещение пика первого экситонного резонанса в область больших по длине волн. Наибольшая энергия первого резонанса - 1,43 эВ (самая короткая длина волны максимума полосы поглощения - 0,86 мкм) - наблюдается у наночастиц PbS с диаметром 3,4 нм.

Сравнительный анализ показателей (размера нанокристаллов PbS и положения пика спектрального поглощения) предлагаемого стекла и прототипа показал, что заявляемое стекло содержит наночастицы PbS меньшего размера, чем у прототипа, при этом пик экситонного поглощения расположен в более коротковолновой области спектра, чем у прототипа.

Таким образом, заявляемый химический состав стекла при соответствующей термической обработке обеспечивает формирование нанокристаллов сульфида свинца меньшего размера (3-7 нм), обеспечивает спектральное поглощение и просветление в диапазоне длин волн 0,8-1,6 мкм и расширяет спектральный диапазон рабочих длин волн пассивного затвора лазера.

Указанные преимущества заявляемого стекла, содержащего наночастицы PbS размером 3-7 нм, позволяют создать новый наноструктурный стекломатериал для просветляющихся фильтров (твердотельных пассивных затворов), с помощью которых можно осуществлять генерацию коротких и сверхкоротких импульсов в лазерах ближнего инфракрасного диапазона 0,8-1,6 мкм, используемых для медицины, волоконно-оптических линий связи, дистанционного зондирования атмосферы.

Область применения предлагаемого стекла с нанокристаллами PbS - лазерные системы генерации импульсов наносекундной и сверхкороткой длительностей.

Источники информации:

1. Kang I., Wise F.W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // J. Opt. Soc. Am. B. 14. - 1632-1646. - 1997.
2. Malyarevich A.M., Denisov I.A., Savitsky V.G., Yumashev K.V., Lipovskii A.A. Glass Doped with PbS Quantum Dots as Passive Q-Switch for 1.54 μm Laser // Appl. Optics 39. - 4345. - 2000.
3. Lipovskii A.A., Kolobkova E.V., Olkhovets A., Petrikov V.D. and Wise F. // Synthesis of monodisperse PbS quantum dots in phosphate glass. - Physica E 5. - 157-160. - 1999.
4. Патент США 5, 449, 645, МПК С 03С 010/02, 1995 (прототип).