

УДК 535.343; 621.315

## НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ I-III-VI<sub>2</sub>

И.В.БОДНАРЬ<sup>1</sup>, А.П.МОЛОЧКО<sup>1</sup>, Н.П.СОЛОВЕЙ<sup>1</sup>, В.С.ГУРИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

<sup>2</sup>НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета

Поступила в редакцию 9 декабря 2003

Получены стекла, содержащие наночастицы тройных соединений  $\text{CuInX}_2$  (где X – S, Se, Te) и твердых растворов  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_2(1-x)$ ,  $\text{CuInS}_{2x}\text{Te}_2(1-x)$ . Исследованы условия формирования наночастиц, структурное состояние, размеры и характер локализации их в матрицах. Изучены спектры поглощения в области фундаментального края. Показаны области применения стекол с наночастицами  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_2(1-x)$ .

*Ключевые слова:* силикатное стекло, нанокристаллы, халькопирит, спектры поглощения.

### Введение

Развитие микро- и оптоэлектроники требует широкого комплекса исследований, включающих в себя совершенствование известных и разработку новых материалов и технологий. В связи с этим вызывают интерес композиты, созданные на основе диэлектрических матриц и сложных полупроводниковых соединений. В литературе для обозначения таких систем используют различные термины: аморфные среды, наноразмерные структуры, нульмерные системы, квантовые точки и т.д.

Необычные физические свойства таких структур, обнаруженные в последние десятилетия, обусловлены наличием в диэлектрической матрице ультрадисперсных частиц полупроводниковой фазы, которая по термодинамическим, оптическим и электронным свойствам резко отличается от массивных кристаллов [1]. Вследствие пространственного ограничения в наночастицах проявляются новые размерно-зависимые свойства (двухфотонное поглощение, эффект квантования и т. д.), определяющие их научное и прикладное значение [2, 3]. Нелинейно-оптические параметры таких материалов непосредственно зависят от природы полупроводника, его объемной доли в матрице и размеров сформированных частиц.

Подобного рода материалы разрабатываются на основе различных диэлектрических матриц. Однако из наиболее удобных типов матриц следует выделить неорганические силикатные стекла ввиду их высокой прозрачности в области 0,3–2,5 мкм, стабильности, химической устойчивости, а также разработанной технологии синтеза. В качестве легирующих добавок чаще всего используют бинарные соединения I-VII, II-VI, преимущественно халькогениды кадмия и цинка. Для них наиболее полно изучены условия формирования частиц, линейные и нелинейные оптические свойства, области применения [4-6].

Тройные соединения I-III-VI<sub>2</sub>, являющиеся аналогами соединений II-VI, отличаются более широким спектром свойств. Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) для них находится в пределах

0,8-3,0 эВ. В обычном состоянии для соединений этого класса характерна тетрагональная решетка халькопирита, имеющая более низкую симметрию. Это обуславливает усложнение зонной структуры при переходе к наночастицам и увеличивает вероятность проявления размерно-зависимого изменения оптических свойств. Из указанного класса полупроводников вызывают интерес соединения  $\text{CuInX}_2$  (где X – S, Se, Te), которые достаточно хорошо изучены [6-9]. В рассматриваемом ряду халькогенидов квантово-размерный эффект в большей степени выражен у  $\text{CuInTe}_2$  в связи с большим боровским радиусом экситона ( $r_B = 4,1$  нм для  $\text{CuInS}_2$ ,  $r_B = 9,9$  нм для  $\text{CuInSe}_2$ ,  $r_B \cong 10$  нм для  $\text{CuInTe}_2$ ). В то же время среди халькогенидов со степенью окисления –2 восстановительные свойства для теллура выражены в большей степени по сравнению с серой и селеном. Учитывая, что формирование наночастиц в матрице представляет собой сложный окислительно-восстановительный процесс, следует ожидать нетривиального поведения теллуридов в матрице стекла.

Указанные обстоятельства обуславливают актуальность исследований стекол, содержащих наночастицы  $\text{CuInX}_2$  (где X – S, Se, Te), и их твердых растворов.

В настоящей обзорной статье рассматриваются различные аспекты формирования вышеуказанных частиц в матрице стекла, а именно метод и условия синтеза, структурное состояние, размеры и характер локализации, влияние условий синтеза, состава матрицы и концентрации вводимых полупроводников на оптические свойства наночастиц, перспективы практического использования.

### Экспериментальная часть

Для приготовления исследуемых структур использовали стекла системы  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ . Ранее проведенные нами исследования [10] позволили установить в данной системе область составов, которые можно использовать для формирования в них частиц полупроводниковой фазы. Указанные стекла прозрачны в видимой и ИК областях спектра, край их собственного поглощения расположен вблизи длины волны  $\sim 300$  нм, не кристаллизуются при повторной термообработке, устойчивы при длительном хранении в атмосферных условиях. Однако, несмотря на полную прозрачность указанных стекол, их состав, в частности содержание щелочных компонентов, может оказывать заметное влияние на формирование и оптические свойства наночастиц. В качестве исходных матриц выбраны два стекла указанной системы, отличающиеся содержанием щелочного компонента: 15,7 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  (СМ 1) и 22,0 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$  (СМ 2). Так как наночастицы полупроводников концентрируются, как правило, на участках, обогащенных щелочным компонентом, то естественно предположить, что не только содержание, но и природа щелочного иона должна оказывать влияние на формирование наночастиц. В связи с этим состав матрицы (СМ 2) изменили путем одновременного введения трех щелочных компонентов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  в отношении 1:1:1 (СМ 21).

Следует отметить, что основным способом получения низкоразмерных структур, содержащих бинарные соединения, является высокотемпературное плавление шихт, содержащих основу стеклообразной матрицы, оксиды Cd или Zn, халькогены S, Se, Te. Формирование зародышей будущих кристаллов полупроводников в объеме матрицы происходит в результате высокотемпературного синтеза и охлаждения расплавов, рост же их до размеров, определяющих центры окраски — в результате вторичной термообработки. В случае тройных соединений I-III-VI<sub>2</sub> и твердых растворов использование такого способа формирования частиц затруднено вследствие сложности реализации в объеме стеклянной матрицы условий протекания химических реакций синтеза полупроводниковых соединений заданного стехиометрического состава и кристаллической модификации. Поэтому использовали метод введения готового поликристаллического прекурсора непосредственно в шихту для варки стекол. Для формирования частиц полупроводников таким способом необходима его заметная растворимость в расплаве стекла, инертность по отношению к его компонентам, собственная устойчивость при высокой температуре. Соединения  $\text{CuInX}_2$  удовлетворяют этим условиям.

Кристаллические соединения I-III-VI<sub>2</sub> получали из элементарных компонентов:  $\text{CuInS}_2$  – двухтемпературным методом в горизонтальной печи [11],  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$  — однетемпературным методом в вертикальной печи [7] при температурах 1050-1400 К с последующим тер-

мическим отжигом в течение 150-240 ч для гомогенизации. Структура соединений  $\text{CuInX}_2$  идентифицирована рентгенографически и соответствовала устойчивой при обычных условиях тетрагональной структуре типа халькопирита (JCHDS40-1487).

Синтез стекол осуществляли путем высокотемпературного плавления смесей, составленных из компонентов стекла и измельченных полупроводников. Минимальное вводимое количество соединений  $\text{CuInX}_2$  составило 0,5 мас.%, максимальное – определялось предельной его растворимостью, но было достаточно для получения стекол с оптической плотностью  $D > 1$  при толщине образца 2 мм. Для предотвращения окисления полупроводника при высокой температуре и частичного его разложения в расплаве в шихту дополнительно вводили активированный уголь. Варку осуществляли в печи, отапливаемой природным газом с восстановительной средой в рабочем пространстве при температуре  $(1630-1720) \pm 10$  К. Для более полной гомогенизации расплавы выдерживали при максимальной температуре в течение 1 ч, затем отливали на холодную металлическую плиту, охлаждали до температуры стеклования матрицы и помещали в нагретую до 700-800 К муфельную печь. Для предотвращения возникновения термических напряжений образцы медленно охлаждали до комнатной температуры.

Рентгенографическое исследование структурного состояния полупроводниковых частиц выполнялись на дифрактометре YZ64A на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с Ni-фильтром.

Исследование размера частиц и характера их локализации проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе УЭМВ-100ЛМ путем просмотра "угольных реплик с извлечением", снимаемых с поверхности свежетравленных образцов стекол, на которые напыляли угольную пленку толщиной 10-20 нм. Оптические спектры записывали на полированных плоско-параллельных образцах толщиной 2 мм на спектрофотометрах Beckman UV5270 и CARY-17D.

## Результаты и обсуждение

**Влияние условий синтеза на формирование наночастиц.** Проведенные исследования показали, что в результате введения полупроводников в исследуемых стеклах наблюдается явление характерной окраски (исходная матрица бесцветна и прозрачна) непосредственно на стадии охлаждения расплавов, что свидетельствует об образовании в матрице кристаллической фазы, которая является причиной селективного поглощения света. Реализация этого процесса в значительной степени зависит от условий синтеза, в частности содержания угля. При отсутствии или низкой концентрации угля ( $\leq 0,5$  мас.%) стекла не окрашиваются. По всей вероятности, при этих условиях синтеза полупроводник не сохраняется в матрице. Увеличение концентрации угля до 1-4 мас.% приводит к появлению характерной окраски.

Спектры пропускания (рис. 1) показывают, что при концентрации угля 0,5 мас.% имеет место минимум в области 0,8-1,0 мкм, который может быть связан с окислением полупроводника и появлением ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , поглощающих в этой области [12]. С увеличением содержания угля край поглощения смещается в длинноволновую область, становится круче, исчезает вышеуказанный максимум. Однако при концентрации угля  $> 2$  мас.% наблюдается изменение спектра: резко снижается максимальное пропускание; для структур с  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$  — смещение его в коротковолновую область. При внешнем осмотре таких образцов наблюдается поверхностная кристаллизация, а в случае с  $\text{CuInTe}_2$  – выделение из расплава металлоподобных включений.

Введение в шихту элементарной серы/селена при отсутствии восстановителя вообще не приводит к окрашиванию структур, содержащих частицы  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ . Образцы после варки и охлаждения окрашены в голубой цвет, что свидетельствует об окислении полупроводника. Совместное введение угля и серы (угля и селена) в шихту показало, что окрашивание стекол происходит при содержании восстановителя не менее 1 мас.% и не зависит от содержания серы (селена)[13]. Однако на поверхности образцов наблюдаются неоднородности в виде разводов, в ряде случаев имеет место поверхностная кристаллизация. На спектрах пропускания наблюдается некоторая размытость края фундаментального поглощения.

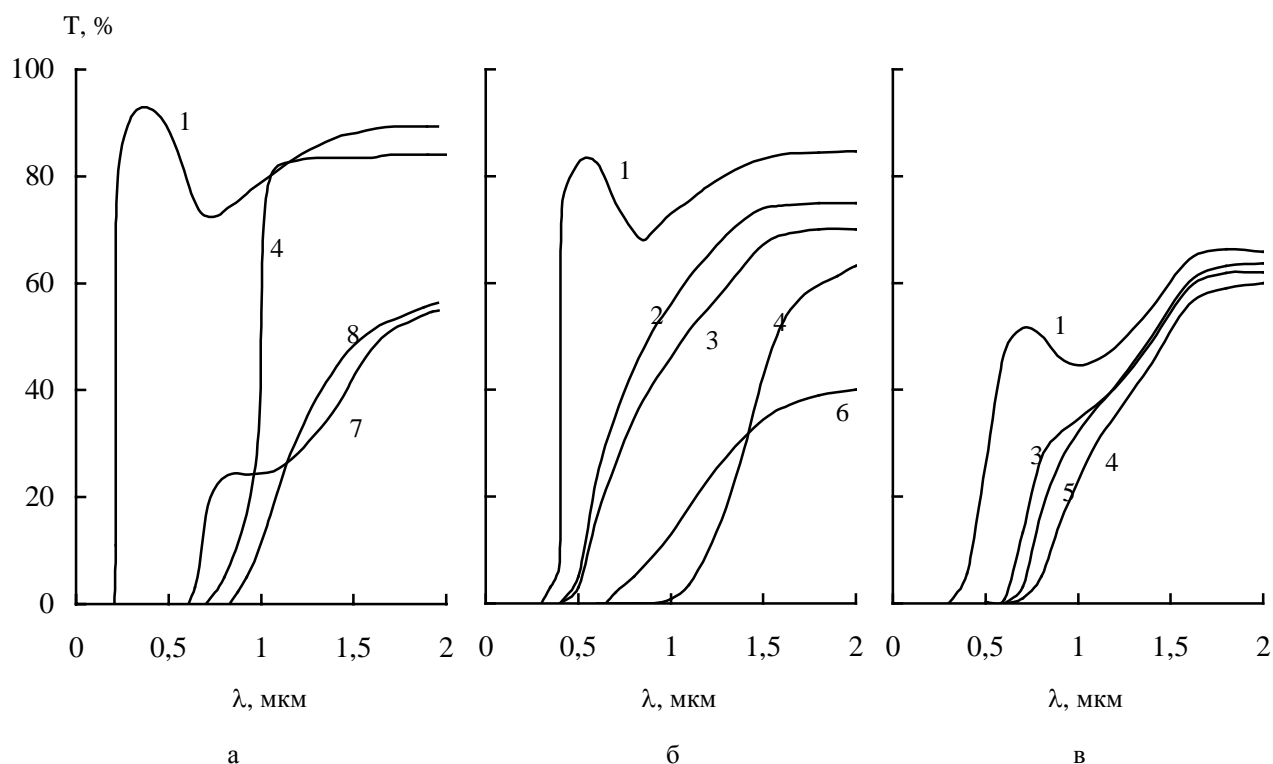


Рис. 1. Спектры пропускания стекол с частицами  $\text{CuInS}_2$  (а),  $\text{CuInSe}_2$  (б),  $\text{CuInTe}_2$  (в), синтезированных при различном содержании угля (мас.%): 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3); 2,0 (4); 2,5 (5); 3,0 (6); 3,5 (7); 4,0 (8). Матрица СМ 1 для (а) и (б), СМ21 (в)

Аналогичные результаты получены при введении в матрицу (СМ 1) твердых растворов  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ , где  $x = 0,5-0,9$  [14].

Изменение соотношения уголь/теллур при синтезе стекол с  $\text{CuInTe}_2$  приводит к выделению из расплава металлоподобных включений. Спектральная кривая смещается в область коротких волн, изменяется ее форма.

Следовательно, 2 мас.% угля является оптимальным количеством для получения стекол, легированных  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$  и их твердыми растворами, и в дальнейшем синтез низкоразмерных структур проводился при таком его содержании. Роль центров окраски могут выполнять частицы вводимых полупроводников, которые имеют температуры плавления, превышающие температуры стеклования матриц, плавятся без разложения и могут выделяться из расплава при его охлаждении в виде ультрадисперсных частиц, сравнительно равномерно распределяясь по всему объему.

**Электронно-микроскопическое исследование.** Данные ПЭМ (рис. 2) однозначно свидетельствуют о формировании в матрице кристаллической фазы, которая отчетливо видна на фоне рельефа матрицы. Частицы имеют сферическую форму, расположены в основном изолированно, однако в ряде случаев сливаются, образуя цепочки и агрегаты. Средние размеры их колеблются от 5 до 40 нм [15, 16] в зависимости от природы полупроводника (табл. 1). Из ЭМ следует, что состав матрицы (содержание щелочного компонента) влияет на размер частиц.

Таблица 1. Средние размеры частиц  $\text{CuInX}_2$  в стеклянных матрицах

Матрица	$\text{CuInS}_2$ , нм	$\text{CuInSe}_2$ , нм	$\text{CuInTe}_2$ , нм
СМ 1	5-10	30-40	–
СМ 2	10-15	20-30	20-30
СМ 21	15-20	20-30	15-25

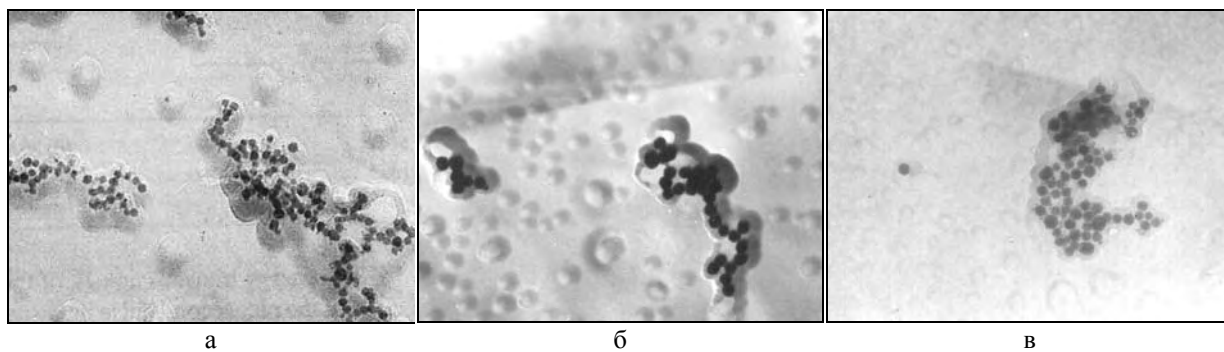


Рис. 2. Микрофотографии частиц  $\text{CuInS}_2$  (а),  $\text{CuInSe}_2$  (б),  $\text{CuInTe}_2$  (в), сформированных в стекле. Матрица СМ 1 для (а) и (б), СМ21 (в). Увеличение 40 000

При обсуждении результатов исследования формирования частиц полупроводниковой фазы в стеклянной матрице следует учитывать, что подобные силикатные системы имеют в общем случае неоднородную структуру на нанометровом уровне, обусловленную ликвационными процессами в матрице, и могут быть рассмотрены как состоящие из двух фаз – одной, обогащенной  $\text{SiO}_2$ , второй, – обогащенной щелочными оксидами [17]. Полупроводник может быть в большем контакте с одной из фаз, области его выделения неравновероятны и зависят от химической природы легирующего компонента вследствие различной растворимости и межфазного взаимодействия. Анализ снимков ПЭМ показывает, что наночастицы располагаются в фазе, занимающей меньший объем, по-видимому, обогащенной щелочными компонентами. Частицы локализованы в характерных полостях, размеры которых превышают размеры самих частиц. Образование таких полостей обусловлено тем, что при охлаждении расплавов до комнатной температуры из-за различия в температурах плавления частиц и стекла затвердевание кристаллической фазы происходит в первую очередь и уменьшение объема полости и наночастиц происходит с разной скоростью. В итоге могут возникать механические напряжения в стекле и наночастицах, что снижает устойчивость гетерофазной системы.

Наблюдаемые обстоятельства в состоянии частиц можно понять в предположении, что их формирование происходит в процессе фазового распада пересыщенного раствора (полупроводника в стекле) и носит переконденсационный характер [18, 19]. При быстром охлаждении расплавов (закалке) одновременно и непрерывно происходит зародышеобразование и рост кристаллов полупроводниковой фазы, что приводит к резкому снижению пересыщения расплава, так как общая концентрация полупроводника довольно мала. Вследствие этого вокруг растущего зародыша образуется обедненная зона, где вероятность образования новых зародышей снижается и процесс роста прекращается. В результате выделившиеся частицы достигают лишь определенных размеров. Отсутствие на микрофотографиях частиц очень малых размеров (<5 нм) свидетельствует о том, что рост более крупных частиц происходит за счет растворения мелких. Таким образом, процесс формирования наночастиц  $\text{CuZnX}_2$  в силикатной матрице можно представить как расплавление и растворение полупроводника в расплаве стекла с последующими стадиями зародышеобразования и роста частиц при охлаждении.

Следует отметить, что состав матрицы не является значимым фактором в распределении и локализации частиц.

**Структурное состояние наночастиц I-III-VI<sub>2</sub> в матрице.** Рентгенографическое исследование стекол, содержащих наночастицы I-III-VI<sub>2</sub>, не позволило обнаружить присутствие какой-либо фазы, кроме аморфной матрицы, из-за небольшого содержания полупроводниковой фазы. Для определения фазового состава частиц проводили разрушение матриц в плавиковой кислоте с последующим вымыванием образовавшихся фторидов (кроме  $\text{CaF}_2$ ). В результате рентгенографического исследования твердых остатков, полученных после разрушения стекол, не удалось получить картину рефлексов, непосредственно относящихся к наночастицам используемых полупроводников из-за присутствия фоновых рефлексов от  $\text{CaF}_2$ , имеющих близ-

кие значения углов дифракции и высокую интенсивность [16]. Однако асимметрия пиков, принадлежащих  $\text{CaF}_2$  в области меньших углов дифракции, указывает на присутствие в матрице дополнительной фазы. Подобная картина характерна для всех образцов, содержащих полупроводниковый компонент и других дополнительных рефлексов не наблюдается. Причем в пределах указанной точности определения они практически близки для всех стекол, активированных  $\text{CuInX}_2$ . Сопоставляя полученные результаты с результатами для индивидуальных соединений в кристаллическом состоянии, можно заключить, что образующаяся в стекле фаза может быть отнесена к данному классу соединений. В то же время наблюдаемое смещение рефлексов, по-видимому, обусловлено отклонением кристаллической структуры наночастиц от структуры халькопирита. Сравнение полученных результатов с дифракционными рефлексами других форм соединений данного класса показывает, что сформированные в матрицах наночастицы могут иметь кубическую структуру типа сфалерита [20, 21]. По-видимому, в результате резкого охлаждения расплавов сформированные частицы сохраняют кубическую модификацию, характерную для более высоких температур и вследствие высокой скорости охлаждения не успевают перейти в тетрагональную. Подобная кристаллическая решетка необычна для макроскопических  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ , но известна для  $\text{CuInSe}_2$  и может быть объяснена разупорядочением атомов меди и индия в катионной подрешетке [21]. Для наночастиц различных полупроводниковых соединений хорошо известны возможности существования фаз, которые при обычных условиях в макроскопическом состоянии не являются устойчивыми. На структурное состояние наночастиц могут оказывать влияние увеличение поверхностного давления, нарушение трансляционной симметрии, дефекты и т.д. [20].

**Оптические свойства.** Спектры пропускания стекол, содержащих соединения I-III-VI<sub>2</sub> различной концентрации, непосредственно после варки показаны на рис. 3 (в шкале пропускания  $T$  для ближней ИК области спектра при толщине образца 2 мм). Они представляют собой сравнительно крутые кривые, расположенные в зависимости от полупроводника в области 0,6-1,6 мкм, с постоянным увеличением пропускания в сторону длинных волн. Выраженных максимумов на кривых не наблюдается. При небольших концентрациях  $\text{CuInS}_2$  (0,5 мас.%) наблюдается размытость полосы поглощения со стороны коротковолнового края, а при концентрациях  $\text{CuInS}_2 \geq 1$  мас.% – со стороны длинноволнового края с одновременным снижением пропускания. Максимальное пропускание и резкий край полосы поглощения в области 1,06-1,1 мкм наблюдаются при концентрации  $\text{CuInS}_2 = 0,75$  мас.% [13]. Для стекол, содержащих наночастицы  $\text{CuInSe}_2$ , оптимальная концентрация также составила 0,75 мас.%, однако наблюдаются снижение максимального пропускания и размытость полосы поглощения [13].

Следует отметить, что на формирование и спектральные свойства наночастиц  $\text{CuInTe}_2$  сильное влияние оказывает состав матрицы, в частности содержание и природа щелочного компонента (рис. 4). При меньшем содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  (СМ 1) наблюдается почти полное поглощение; при увеличении содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  (СМ 2) – некоторое увеличение пропускания, а при совместном содержании трех щелочных оксидов (СМ 21) формируется четкий край полосы поглощения [22]. В пределах одной матрицы (СМ 1 и СМ 2) наблюдается резкое снижение пропускания в ряду  $\text{CuInS}_2 - \text{CuInSe}_2 - \text{CuInTe}_2$ , что может быть связано с более выраженными восстановительными свойствами теллура по сравнению с серой и селеном, а также с низкой растворимостью теллуридов в силикатных расплавах, приводящей к выделению из расплава металлоподобных включений. Для частиц, сформированных в матрице (СМ 21), также наблюдается понижение пропускания в вышеуказанном ряду, однако это различие не столь существенно.

Различие в спектрах пропускания может быть результатом поляризующего действия электрических полей атомов, окружающих наночастицы. Учитывая, что последние располагаются в фазе, обогащенной щелочными компонентами, можно предположить, что на их состояние оказывает влияние немостиковый кислород в матрице [23], энергетическое состояние которого зависит от величины эффективного заряда на катионе, т.е. его электроотрицательности [24, 25]. Особенно сильное влияние немостикового кислорода сказывается на формировании теллуридов. Комбинированное введение в состав матрицы (СМ 21) трех щелочных компонентов понижает энергетическое состояние немостикового кислорода и тем самым создает благоприятные условия для формирования ультрадисперсных частиц теллуридов. Изменение кон-

центрации  $\text{CuInTe}_2$  от 0,5 до 1,0 мас.% в стеклах показало, что в случае 0,5 и 1 мас.% наблюдается смещение полосы поглощения в область коротких волн и его усложнение, появляется дополнительная структура в области 0,8 мкм, что может быть связано с усложнением их зонной структуры. Следует отметить, что в расплавах при концентрации  $\text{CuInTe}_2$  1 мас.% наблюдается выделение металлоподобных включений. Более крутая полоса поглощения получена при концентрации  $\text{CuInTe}_2$  0,75 мас.% (рис. 3).

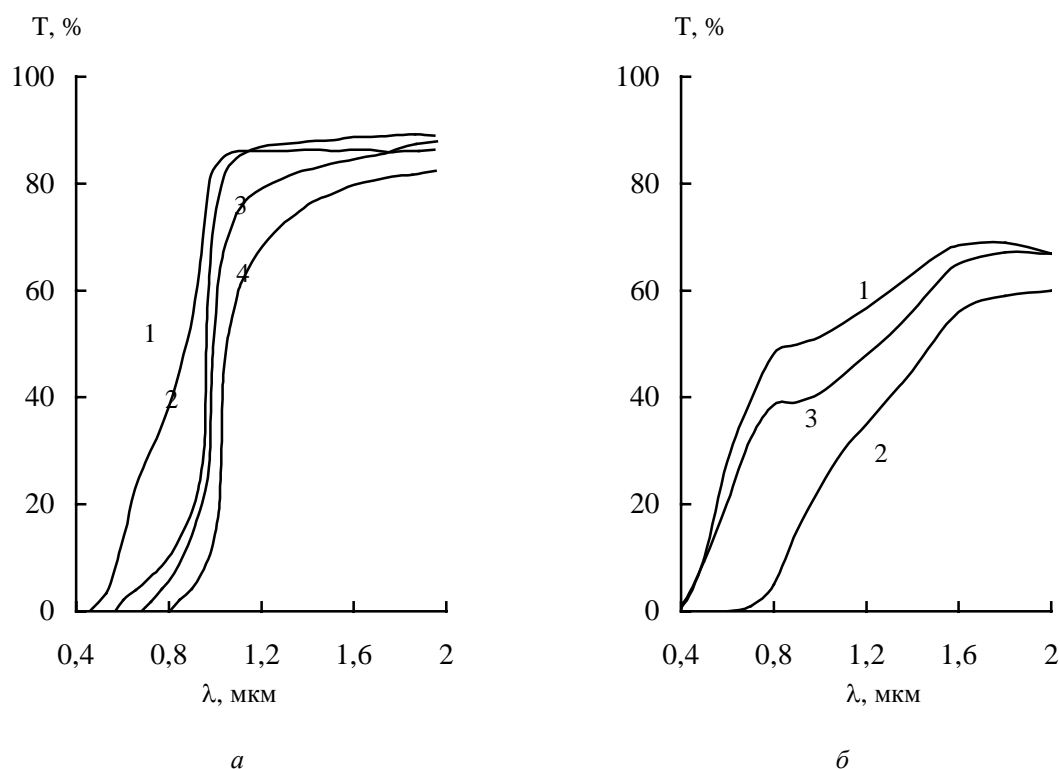


Рис. 3. Спектры пропускания стекол в зависимости от концентрации  $\text{CuInS}_2$  (а) и  $\text{CuInTe}_2$  (б) (мас.%): 0,5 (1); 0,75 (2); 1,0 (3); 1,5 (4)

Край поглощения стекол с наночастицами твердых растворов  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  и  $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$  занимает в основном промежуточное положение между индивидуальными соединениями. По мере увеличения в составе  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  селенида край поглощения закономерно смещается в длинноволновую область [14]. Напротив, увеличение теллурида в составе твердого раствора  $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$  приводит к смещению полосы поглощения в сторону коротких волн [16].

Спектры (рис. 3, 4) обнаруживают смещение полосы поглощения для наночастиц  $\text{CuInS}_2$  в область более длинных волн по сравнению с массивным кристаллом ( $E_{g \text{ CuZnS}_2} = 1,47$  эВ), для  $\text{CuInTe}_2$  – в область коротких волн ( $E_{g \text{ CuZnTe}_2} = 0,96$  эВ). Наименьшее смещение спектра наблюдается для наночастиц  $\text{CuInSe}_2$  ( $E_g = 0,99$  эВ). Оценка влияния гидростатического давления матрицы, проведенная в Институте молекулярной и атомной физики НАН Беларуси, на величину энергии запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц  $\text{CuInS}_2$ , сформированных в матрице СМ 1, показывает, что для силикатных стекол давление матрицы не превышает ~ 10 МПа и оно может увеличивать ширину запрещенной зоны не более чем на 0,24 эВ [20]. В исследуемых материалах наблюдается большее смещение полосы поглощения. Вариацию значений  $E_g$  нельзя отнести и к проявлению размерных эффектов, так как средние размеры сформированных наночастиц больше боровского радиуса экситонов, они скорее являются следствием небольших отклонений стехиометрии наночастиц, дефектности, осо-

бенностями состояния поверхности (т. е. интерфейса с матрицей), установить которые на данном этапе исследований не представляется возможным. В то же время за наблюдаемое смещение спектров может быть ответственна кристаллическая структура, которая отличается от тетрагональной. Для кубической решетки при более высокой симметрии существует вероятность вырождения ряда уровней энергии, что может привести к изменению  $E_g$  [20, 21].

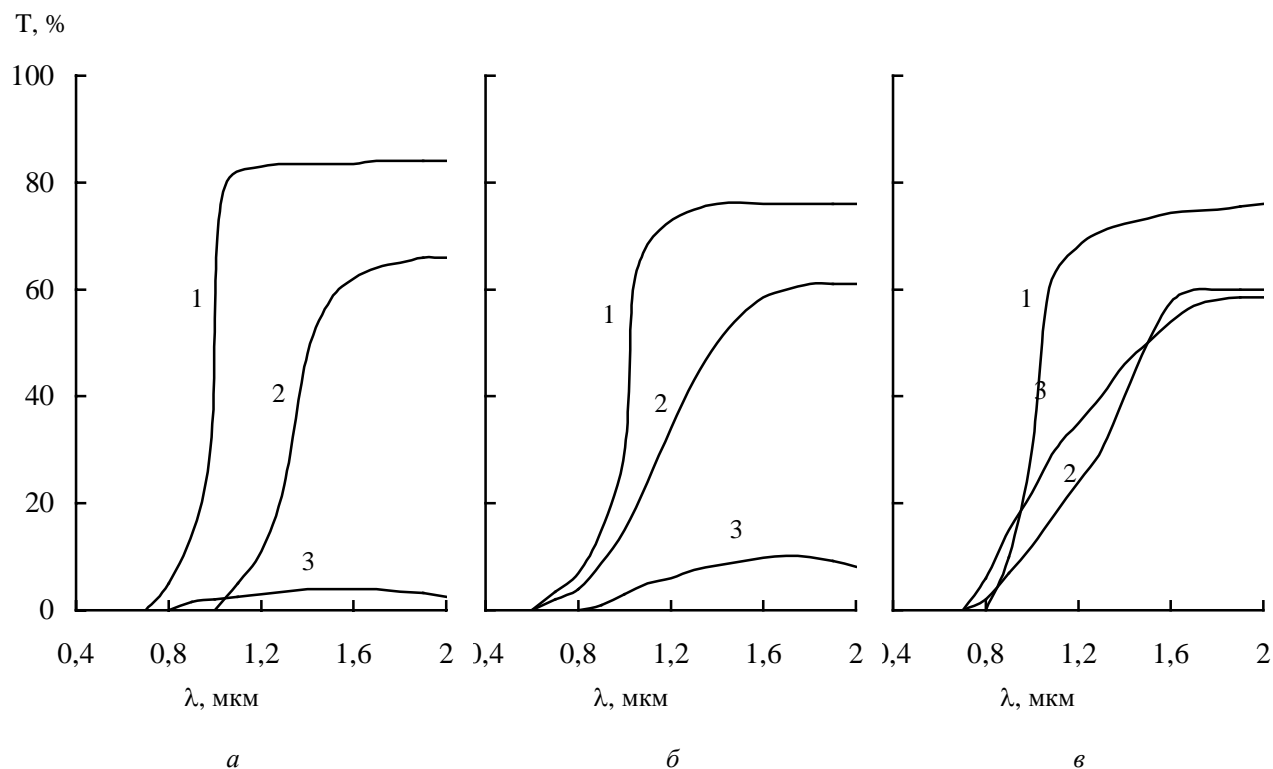


Рис. 4. Спектры пропускания матриц, легированных соединениями:  $\text{CuInS}_2$  (1),  $\text{CuInSe}_2$  (2),  $\text{CuInTe}_2$  (3); а – СМ1; б – СМ2; в – СМ21

Исследование люминесцентных свойств показало, что наночастицы  $\text{CuInS}_2$ , диспергированные в матрице СМ1, имеют сложную зонную структуру, обнаружены два канала люминесценции: с прямыми и непрямыми переходами [20, 21].

**Нелинейно-оптические свойства стекол, содержащих наночастицы  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ \***  
Исследование нелинейно-оптических свойств стекол с наночастицами  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ , где  $x=0; 0,5; 0,6; 1$  проводили по методике "возбуждения-зондирования" [26].

Результаты исследований показали, что в зависимости от пиковой интенсивности излучения  $\text{Ir}$  длиной волны 1,08 мкм стекла с нанокристаллами  $\text{CuInSSe}$ ,  $\text{CuInS}_{1,2}\text{Se}_{0,6}$  могут работать в двух режимах: просветления ( $\text{Ir} < 1,2 \text{ ГВт/см}^2$ ) и затемнения ( $\text{Ir} = 1,2\text{-}20 \text{ ГВт/см}^2$ ). Наблюдаемое просветление стекол, по-видимому, обусловлено процессами заселения уровней размерного квантования и рекомбинацией электронно-дырочных пар. Уменьшение пропускания и затемнение стекол связано с перенормировкой запрещенной зоны вследствие увеличения концентрации электронно-дырочных пар в результате двухфотонного поглощения возбуждающего излучения [27].

В стеклах с нанокристаллами  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  эффекта просветления не наблюдается, имеет место лишь затемнение образцов. Установлено, что нелинейно-оптические свойства сте-

\* Исследования выполнены совместно с Международным лазерным центром при БНТУ.



кол с нанокристаллами  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  можно регулировать, изменяя коэффициент стехиометрии "X", концентрацию и размеры наночастиц.

**Перспективы использования стекол с наночастицами I-III-VI<sub>2</sub>\***. Результаты исследования спектральных свойств стекол, легированных полупроводниковыми соединениями I-III-VI<sub>2</sub> и твердыми растворами, показывают перспективность их использования в различных устройствах опто- и квантовой электроники. Учитывая характер и положение края поглощения, можно сделать вывод, что низкоразмерные структуры могут проводить фильтрацию световых потоков и быть использованы в качестве абсорбционных светофильтров на ИК область. Исследования нелинейных свойств показали, что структуры с нанокристаллами  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  могут быть использованы в качестве пассивных затворов для пассивной синхронизации мод неодимовых лазеров [28]. На начальной стадии генерации при небольших внутрирезонаторных интенсивностях стекла с нанокристаллами действуют аналогично насыщающимся поглотителям. С ростом интенсивности двухфотонное поглощение начинает доминировать над обесцвечиванием однофотонного поглощения и стекло с нанокристаллами обеспечивает отрицательную обратную связь. В результате характеристики твердотельных лазеров значительно улучшаются.

Стекла с нанокристаллами  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  являются также перспективным материалом и для полупроводниковых внутрирезонаторных насыщающихся поглотителей для твердотельных лазеров, работающих в режиме самостарта. Такие насыщающиеся поглотители характеризуются быстрой релаксацией просветленного состояния, имеют низкие потери и высокие интенсивности насыщения [28]. Изменяя коэффициент стехиометрии "X" в твердых растворах  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ , можно изменять рабочую длину волны в диапазоне 0,9-1,3 мкм.

### Заключение

1. Путем высокотемпературного плавления смесей, состоящих из компонентов стекла и готовых соединений  $\text{CuInX}_2$  (где X – S, Se, Te), их твердых растворов получены стекла, содержащие вышеуказанные частицы размером от 5-10 до 30-40 нм. Показано, что формирование их происходит непосредственно при охлаждении расплавов, установлен характер их локализации.

2. Изучены спектры пропускания в области фундаментального края. Исследовано влияние условий синтеза, природы и концентрации полупроводника состава матрицы на спектральные свойства низкоразмерных структур. Отмечается благоприятное влияние трех щелочных компонентов в составе матрицы на формирование и оптические свойства наночастиц  $\text{CuInTe}_2$ .

3. Смещение края фундаментального поглощения низкоразмерных структур обусловлено кристаллизацией наночастиц в решетку кубической симметрии, не характерной для массивных кристаллов.

4. Стекла с наночастицами I-III-VI<sub>2</sub> могут быть использованы в качестве абсорбционных светофильтров на ИК область, а также в качестве пассивных затворов для твердотельных лазеров ИК диапазона.

## NEW OPTICAL MATERIALS ON THE BASE OF GLASSES AND SEMICONDUCTIVE COMPOUNDS I-III-VI<sub>2</sub>

I.V. BODNAR, A.P. MOLOCHKO, N.P. SOLOVEJ, V.S. GURIN

### Abstract

The glasses are received, including the nanoparticles of triple compounds  $\text{CuInX}_2$  (where X is S, Se, Te) and of the solid solutions  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ,  $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ . The conditions of forming the nanoparticles, the state of structure, the dimensions and the character of their localization in the matrices are studied. The absorption spectrums in the region of the fundamental edge are studied. The fields of application of the glasses having the nanoparticles  $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  are shown.

## Литература

1. Хайрутдинов Р.Ф. // Колл. журн. 1997. Т. 59, № 5. С. 581-595.
2. Бобович Я.С. // Опт. журн. 2001. Т.68, № 1. С. 6-17.
3. Veecroft L.L., Ober Ch.K. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9, No. 6. P. 1302-1317.
4. Lirovskii A.A., Kolobkova E.A., Yakovleva J.E., et al. // J.Non. Cryst. Solid. 1997. Vol. 221, No. 1. P. 18-26.
5. Петровский Г.Т., Жилин А., Шашкин В.С., Онущенко А.А. // Опт. журн. 1998. Т.65, № 12. С. 29-38.
6. Петросян П.Г., Григорян Л.Н. // Журн. техн. физ. 2002. Т.2, № 8. С. 49-53.
7. Боднарь И.В., Забелина И.А., Корзун Б.В., Чернякова А.П. // Журн. неорг. химии. 1991. Т.36, № 4. С. 1062-1066.
8. Bodnar I.V., Korzun B.V. // Mat. Res. Bull. 1983. Vol. 18, No. 5. P. 519-523.
9. Боднарь И.В., Забелина И.А. // ЖПС. 1994. № 3-4. С. 320-323.
10. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. // ЖПС. 1996. Т.63, № 2. С.264-268.
11. Bodnar I.V., Vologa A.P., Korzun B.V. // Kristall and Technik. 1980. Vol.15, No.11, P.1285-1289.
12. Rayl A. // Phys. Chem. Glass. 1970. Vol.11, No.11, P. 159-167.
13. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. // Неорг. материалы. 1993. Т.29, № 9. С.1226-1228.
14. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. // Неорг. материалы. 1995. Т.31, № 8. С.1030-1032.
15. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П., Гурин В.С. // Неорг. материалы. 1997. Т.33, № 1. С. 23-26.
16. Боднарь И.В., Гурин В.С., Молочко А.П., Соловей Н.П. и др. // ЖПС. 2000. Т.67, № 3. С. 350-354.
17. Кутюлин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988. С. 194.
18. Онущенко А.А., Петровский Г.Т., Шепилов М.П. // Докл. РАН. 1995. Т.340, № 2. С. 178-180.
19. Екимов А.И., Онущенко А.А., Плюхин А.Г., Эфрос А.Л. // ЖЭТФ. 1985. Т.88, № 4. С. 1490-1501.
20. Гуринович Л.И., Гурин В.С., Иванов В.А., Молочко А.П., Соловей Н.П. // ЖПС. 1998. Т.65, № 3. С. 387-393.
21. Gurinovich L.I., Gurin V.S., Ivanov V.A., Bodnar I.V., Molochko A.P., Solovey N.P. // Phys. Stat. Sol. 1998. Vol. 208. P. 533-540.
22. Bodnar I.V., Molochko A.P., Solovey N.P. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. 2003. Minsk. Belarus. P.396-399.
23. Ковчур С.Г. Окрашивание стекла переходными и редкоземельными элементами. Мн.: Университетское, 1995. С. 105.
24. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. С. 354.
25. Арбузов В.И., Витол И.И., Грабовских В.А., Толстой М.Н. // Физика и химия стекла. 1985. Т.11, № 6. С. 666.
26. Демчук М.И., Михайлов В.П., Прокошин П.В., Юмашев К.В. // ЖПС. 1991. Т.54, № 5. С.866-869.
27. Юмашев К.В., Михайлов В.П., Боднарь И.В., Демчук М.И. и др. // Квант. Электроника. 1993. Т.20, № 9. С. 893-898.
28. Юмашев К.В., Михайлов В.П., Боднарь И.В. и др. // Квант. электроника. 1993. Т.20, № 9. С.890-892.