

УДК 535.343; 621.315

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ CuInSeTe

И.В. БОДНАРЬ, Н.П. СОЛОВЕЙ, В.С. ГУРИН*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета
Ленинградская, 14, Минск, 220030, Беларусь

Поступила в редакцию 25 февраля 2013

Изучена концентрационная зависимость оптических свойств стекол, содержащих наночастицы твердого раствора CuInSeTe, и установлено влияние дополнительной термообработки на спектральные свойства. Различие в спектрах объясняется с позиций трансформации кристаллических решеток.

Ключевые слова: наночастицы, силикатное стекло, спектры пропускания, поглощения, твердые растворы, халькопирит, сфалерит.

Введение

Полупроводниковые частицы размером 1–100 нм, сформированные в диэлектрических матрицах, вызывают повышенный интерес, обусловленный появлением в них новых размерно-зависимых свойств, не присущих объемным материалам. Такая особенность твердотельных объектов, содержащих наночастицы, позволяет использовать их в качестве новых перспективных материалов для оптоэлектроники [1].

Представленные в настоящей работе результаты являются продолжением цикла работ, проводимых авторами, по исследованию оптических свойств наночастиц $A^I B^{III} C_2^{VI}$, диспергированных в стеклянной матрице. Возможность формирования наночастиц твердых растворов $CuInSe_{2x}Te_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) в силикатной матрице, условия синтеза, размеры, характер формирования и локализации наночастиц, их структура и оптические свойства показаны ранее [2, 3]. Результаты исследований позволили проследить изменения фундаментальной полосы поглощения в видимой и ИК-областях спектра и положения экситонного максимума в зависимости от соотношения в них Se/Te. Однако установлено, что при отношении Se/Te, равном 1, оптические спектры структур отличаются от спектров, полученных для других составов. Цель настоящей работы – исследовать концентрационную зависимость оптических свойств стекол, содержащих наночастицы твердого раствора CuInSeTe, а также установить влияние дополнительной термообработки на их оптические свойства.

Экспериментальная часть

Формирование структур с наночастицами CuInSeTe осуществляли по той же методике, что и при получении наночастиц других твердых растворов этого же класса [2, 3], а именно, путем введения предварительно синтезированных полупроводников в мелкодисперсном состоянии в стеклообразующую смесь компонентов матрицы, высокотемпературного плавления (1650 ± 20 К) в восстановительной атмосфере и быстрого охлаждения.

В качестве матрицы использовали стекла системы $SiO_2-CaO-R_2O$, где R – Li, Na, K.

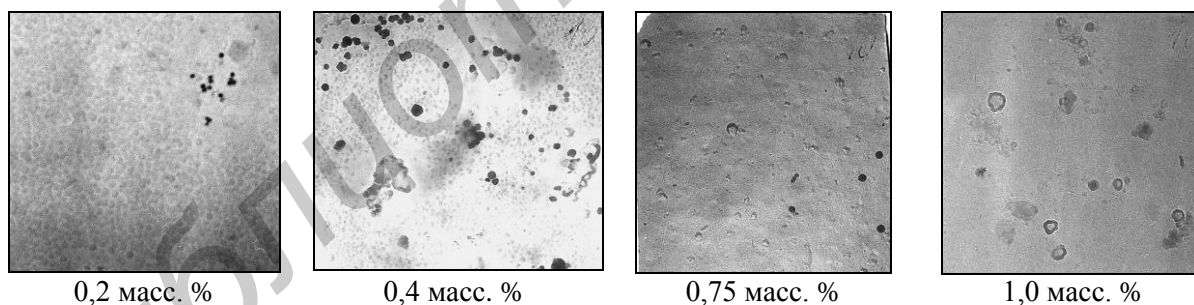
Указанные стекла прозрачны в видимой и ИК-областях спектра, край их собственного поглощения расположен вблизи области длин волн ~ 300 нм, они не кристаллизуются при повторной термообработке, устойчивы при длительном хранении в атмосферных условиях. Кристаллический CuInSeTe синтезировали из элементов в вертикальной однозонной печи при температуре 1130 ± 5 К с последующим длительным (~ 250 ч) гомогенизирующим отжигом [4]. Ширина запрещенной зоны (E_g) полученного CuInSeTe определена по краю собственного поглощения и равна 0,86 эВ [5], халькопиритная кристаллическая структура идентифицирована рентгенографически. Количество вводимого в стекло CuInSeTe изменялось от 0,2 до 1,0 масс.%. Следует отметить, что ранее исследования проводили при постоянной концентрации твердых растворов равной 0,75 масс. %.

Для проведения дополнительной термообработки стекла с наночастицами помещали в холодную муфельную печь, нагревали до температуры 500, 550, 600 °С, выдерживали в течение 6 ч, и затем охлаждали их вместе с печью. Указанным методом были получены образцы высокого оптического качества.

Размеры образующихся наночастиц и характер их локализации в матрице определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе УЭМВ-100ЛМ путем просмотра «угольных реплик с извлечением», снимаемых с поверхности свежетравленных образцов стекол, на которые напылялась угольная пленка толщиной 10 – 20 нм. Спектры поглощения записывали на полированных плоскопараллельных образцах толщиной 2 мм и 0,2 мм на спектрофотометрах Beckman UV 5270 и CARY 17D.

Результаты и обсуждение

После синтеза стекла с наночастицами твердого раствора CuInSeTe приобретали характерную окраску (исходные стекла бесцветны), но оставались прозрачными. Наличие окраски дает основание полагать, что уже на этапе варки и охлаждения расплавов происходит формирование кристаллической фазы, ответственной за поглощение света. Твердые растворы $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ имеют температуры плавления, превышающие температуры стеклования матрицы [2], плавятся без разложения и могут выделяться из расплава в виде ультрадисперсных частиц. О размерах наночастиц, характера их локализации можно судить по результатам электронной микроскопии (рис. 1).



0,2 масс. %

0,4 масс. %

0,75 масс. %

1,0 масс. %

Рис. 1. Микрофотографии стекол, содержащих наночастицы CuInSeTe различной концентрации (увеличение 20000)

Частицы имеют форму, близкую к сферической, расположены, в основном, изолированно, но в ряде случаев образуют цепочки и небольшие агрегаты. Размер образующихся частиц обусловлен количеством растворенного полупроводника, с увеличением которого наблюдается их рост [2, 3]. В связи с высокотемпературным характером процесса синтеза структур диффузия и рост частиц в матрице протекают достаточно эффективно, и формируются наночастицы сравнительно больших размеров (от 15 до 30 нм), при этом они расположены в характерных полостях, занимающих меньший объем. Учитывая ликвационную природу силикатных стекол, одним из вероятных мест локализации наночастиц является фаза, обогащенная щелочными компонентами [6]. В целом такой же характер распределения и локализации частиц наблюдался и при исследованиях стекол с наночастицами $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ при других соотношениях Se/Te [2], а также $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [7], $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [8], получаемых таким же методом.

В результате дополнительной термообработки стекол при температурах 550, 600 °С (рис. 2) размеры частиц несколько увеличиваются, хотя концентрация их практически не изменяется. Последнее указывает на то, что при вторичной термообработке стекло не происходит зарождения новых частиц, а их рост в небольшой степени при нагревании является распространенным явлением для наночастиц различной природы. Предполагается, что формирование наночастиц происходит в процессе фазового распада пересыщенного раствора полупроводника в стекле и носит перекоденсационный характер.

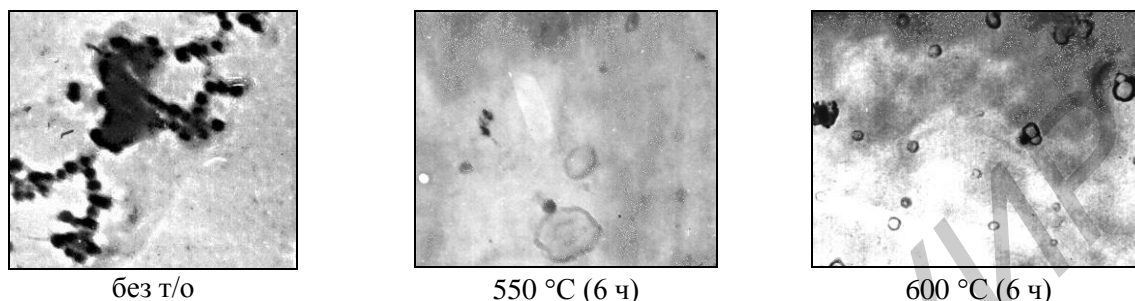


Рис. 2. Микрофотографии стекол, содержащих наночастицы CuInSeTe 0,75 масс.%, термообработанных при различных температурах (увеличение 40000)

Спектры поглощения серии исследуемых стекол непосредственно после варки показаны на рис. 3 (в шкале пропускания для ближней ИК-области при толщине образцов 2 мм) и на рис. 4 (в шкале оптической плотности для видимой области при толщине образцов 0,2 мм).

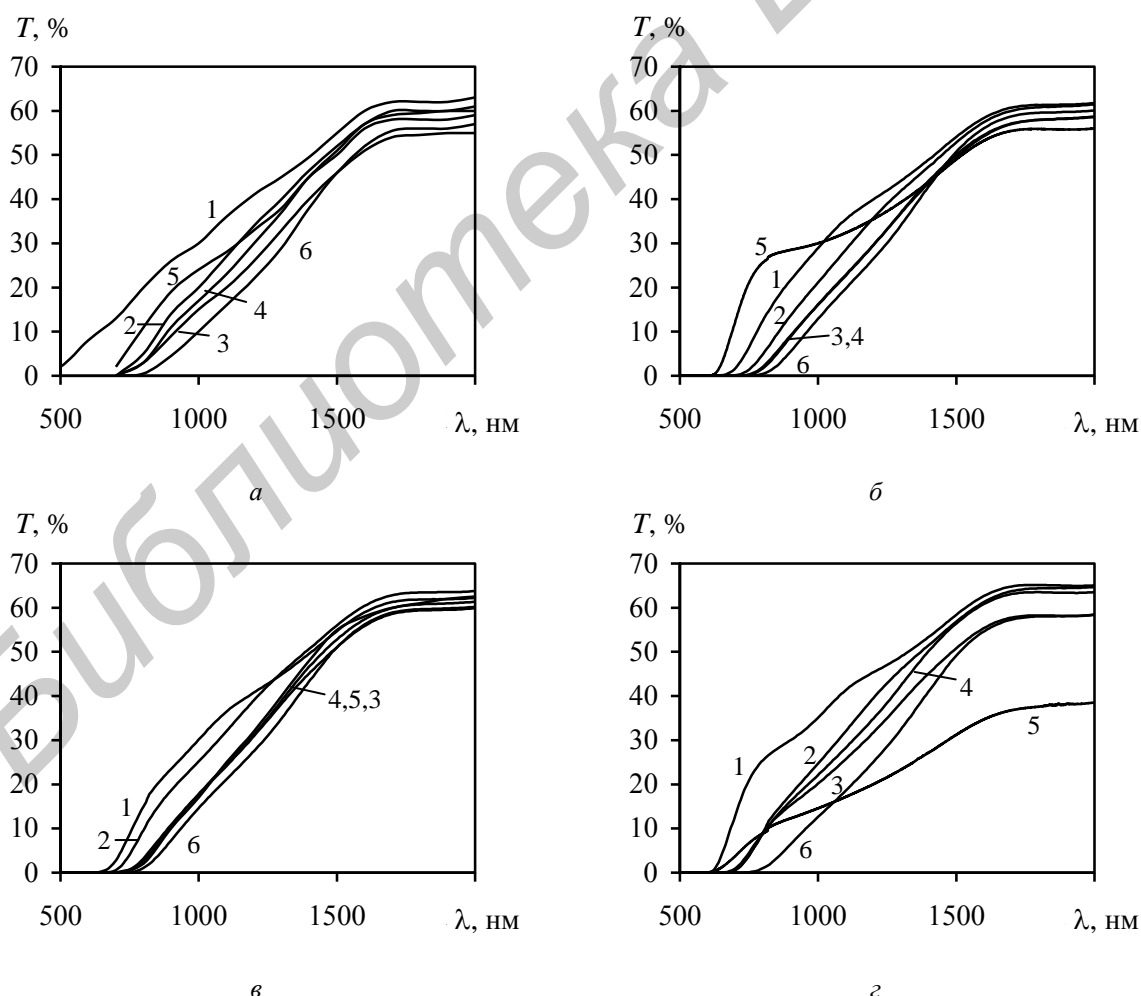


Рис. 3. Спектры пропускания (T) стекол с нанокристаллами CuInSeTe различной концентрации до (а) и после термообработки: б – 500 °С (6 ч); в – 550 °С (6 ч); г – 600 °С (6 ч); содержание CuInSeTe (масс. %): 1 – 0,2; 2 – 0,3; 3 – 0,4; 4 – 0,5; 5 – 0,75; 6 – 1,0

Спектральными исследованиями установлено, что край полосы собственного поглощения таких структур находится в области длин волн 0,5–1,6 мкм (рис. 3, *a*) с постепенным увеличением пропускания в сторону длинных волн. В целом спектры пропускания представляют собой сравнительно крутые кривые, выраженных максимумов на них не обнаружено, за исключением состава с концентрацией полупроводника 0,75 масс.% (рис. 3, *a*, кривая 5). Это означает, что для всех составов, кроме указанного, зонная структура существенно не изменяется. При этом с увеличением концентрации полупроводника в стекле наблюдается смещение коротковолнового края спектральной кривой в длинноволновую область с постепенным понижением пропускания света. Для состава с концентрацией CuInSeTe 0,75 масс. % наблюдается аномалия при 0,8–1,0 мкм, которая означает, что в данном составе имеется особенность в изменении зонной структуры, что приводит к смещению спектральной кривой в коротковолновую область.

В видимой области в составах с низкой концентрацией полупроводника (0,2–0,5 масс. %) на кривых оптической плотности (рис. 4, *a*) проявляется максимум в области 550–570 нм. В составе с концентрацией полупроводника 0,75 масс.% (рис. 4, *a*, кривая 5) он отсутствует, а при концентрации 1,0 масс.% (рис. 4, *a*, кривая 6) обнаружена широкая полоса в области 550–650 нм со слабо выраженным максимумом при 570 нм.

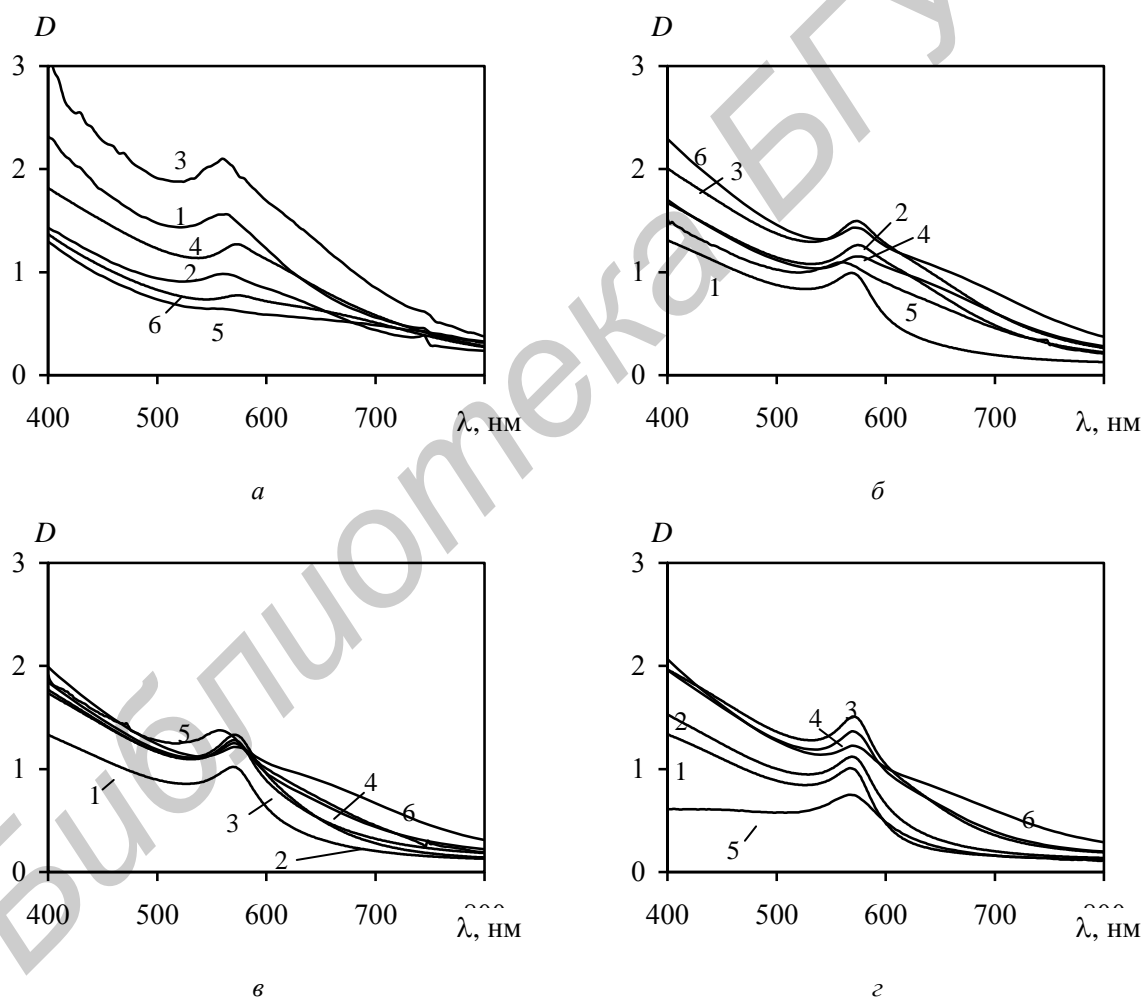


Рис. 4. Спектры поглощения (D) стекол с нанокристаллами CuInSeTe различной концентрации до (*a*) и после термообработки при температурах: *b* – 500 °С (6 ч); *v* – 550 °С (6 ч); *z* – 600 °С (6 ч); содержание CuInSeTe (масс. %): 1 – 0,2; 2 – 0,3; 3 – 0,4; 4 – 0,5; 5 – 0,75; 6 – 1,0

Дополнительная термообработка стекол в интервале 500–600 °С не вносит существенных изменений в форму и положение спектральных кривых в ИК-области, лишь для составов с 0,2 и 0,75 масс.% наблюдаются существенные изменения (рис. 3). На спектральной кривой стекло с концентрацией 0,75 масс.% (рис. 3, *b*, кривая 5) после дополнительной термообработки при 500 °С, усиливается дополнительная структура в области 0,8 мкм и

приобретает ступенчатый характер. Такая же картина наблюдается и при термообработке стекол при 600 °С, но она носит менее выраженный характер. Термообработка стекол при 550 °С благоприятно сказывается на форме и положении спектральной кривой, она становится круче и сопровождается увеличением максимального пропускания света. В составах с концентрацией 0,2 масс.% после термообработки при 500 °С спектральная кривая значительно смещается в длинноволновую область, а термообработка при 600 °С приводит к появлению дополнительной структуры в области 0,8 мкм. Спектры в видимой области (рис. 4) после термообработки также претерпевают выраженные изменения: в составах с концентрацией полупроводника 0,75; 1,0 мас.% на кривых оптической плотности имеет место формирование четкого максимума поглощения в области 550–570 нм. и небольшой его сдвиг в высокоэнергетическую область для состава с концентрацией 0,75 масс.%. Интенсивность максимума в составах с меньшей концентрацией полупроводника после термообработки сохраняется, хотя в ряде составов можно заметить его небольшое смещение в длинноволновую область.

Наблюдаемые на спектрах в видимой области максимумы при 550–570 нм имели место и при исследовании стекол, содержащих наночастицы твердых растворов этого же класса, но с другим соотношением Se/Te [2], которые, на наш взгляд, можно отнести к проявлению экситонного перехода ($1s-1s$) в наночастицах, характерного для частиц с размерным эффектом. В исследуемых стеклах сформированные частицы имеют размер более 10 нм, и поэтому смещение экситонных максимумов вследствие размерного эффекта невелико. Появление максимума после термообработки у стекол, содержащих 0,75; 1,0 масс.% может быть связано с различными причинами, а именно, с выравниванием состава наночастиц, стабилизацией их средних размеров, дефектностью, изменением кристаллической структуры.

Для наночастиц твердых растворов $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$, по-видимому, характерна смешанная структура, имеющая халькопиритную и сфалеритную составляющие. На диаграмме состояния $\text{CuInSe}_2 - \text{CuInTe}_2$ в интервале 950–1070 К имеется двухфазная область, в которой существуют две отдельные фазы с кристаллической решеткой халькопирита и сфалерита [4]. Вероятность сосуществования двух наночастиц с различной кристаллической структурой предлагалась и другими авторами [1]. Состав твердого раствора с $x = 0,5$ не имеет особенностей на диаграмме, но он экстремален по ряду физических свойств в системе твердых растворов, в частности, на концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны, именно при $x = 0,5$ имеется минимум [5]. По-видимому, этому составу твердого раствора соответствует максимальное разупорядочивание, так как при одинаковом числе атомов Se и Te нет предпочтения решетке CuInSe_2 или CuInTe_2 . Кристаллическую решетку наночастиц CuInSeTe при концентрации его в стекле 0,2–0,5 масс.%, по-видимому, следует отнести к кубической решетке сфалерита, которая не изменяется после термообработки и для которой квантово-размерный эффект более выражен, чем для CuInSeTe со структурой халькопирита, поскольку при более высокой симметрии (сфалерит) существует вероятность вырождения ряда уровней энергии. При концентрации CuInSeTe 0,75–1,0 масс.% в стекле, по-видимому, формируются наночастицы со смешанной структурой, аналогичной массивному материалу, для которых характерно сильное разупорядочение катионов и анионов. Лишь после термообработки в указанных составах формируется преимущественно сфалеритная решетка, что сопровождается появлением максимумов на кривых оптической плотности.

Разработанные материалы представляют интерес при создании оптических фильтров и нелинейно-оптических элементов ближней ИК-области.

Заключение

Синтезированы стекла с различным содержанием твердого раствора CuInSeTe . Наличие наночастиц полупроводника со средними размерами 15–30 нм и их небольшой рост при увеличении концентрации полупроводника, а также после термообработки подтверждено результатами проведения электронно-микроскопических исследований.

Оптические свойства стекол с наночастицами CuInSeTe сложным образом зависят от концентрации введенного полупроводника. Наблюдаемая аномалия в спектрах при

концентрации твердого раствора 0,75–1,0 масс.% связывается с сильным разупорядочением катионов и анионов в кристаллической решетке.

Эффект дополнительной термообработки не одинаков для стекол с различной концентрацией твердого раствора и проявляется как в положении края собственного поглощения в ИК-области, так и в появлении экситонного максимума в области 550–570 нм. Наибольшие изменения имеют место при концентрации твердого раствора 0,75–1,0 масс.%, что, вероятно, связано с изменением кристаллической решетки сформированных наночастиц между типами халькопирита и сфалерита.

OPTICAL PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL STRUCTURES, CONTAINING CuInSeTe NANOPARTICLES

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

Abstract

The concentration dependence of optical properties of the glasses, containing nanoparticles of solid solution CuInSeTe, is studied. Influence of additional heat treatment on spectral properties is established. The difference in the spectra is explained from the standpoint of transformation of crystalline lattices.

Список литературы

1. *Garopenko S.V.* Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge, 1998.
2. *Боднар И.В., Соловей Н.П., Гурип В.С. и др.* // Физ. и техн. полупроводников. 2004. Т. 38, № 12. С. 1447–1454.
3. *Боднар И.В., Гурип В.С., Молочко А.П. и др.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 67, № 3. С. 350–354.
4. *Боднар И.В., Забелина И.А., Корзун Б.В. и др.* // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36, № 4. С. 1062–1066.
5. *Боднар И.В., Забелина И.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 60, № 3–4. С. 320–323.
6. *Ковчур С.Г.* Окрашивание стекла переходными и редкоземельными элементами. Минск, 1995.
7. *Боднар И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П.* // Неорг. материалы. 1995. Т. 31, № 8. С. 1030–1032.
8. *Боднар И.В., Гурип В.С., Молочко А.П. и др.* // Физ. и техн. полупроводников. 2002. Т. 36, № 3. С. 317–322.