

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОФАЗУ CuInX_2 (X – Se, Te)

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Республика Беларусь*

Дубина С. А.

Соловей Н. П. – канд. техн. наук, доцент

Методами ЭМ, РФА и ИК спектроскопии изучена природа центров окраски стекол, легированных сложными полупроводниковыми соединениями. Показано, что фаза, ответственная за поглощение света в стекле, представлена наночастицами CuInX_2 (X – Se, Te), изучены их морфология и характер локализации.

Композиционные материалы, полученные путем введения наночастиц (НЧ) полупроводниковых соединений в диэлектрическую матрицу, вызывают повышенный научный и практический интерес. Это обусловлено тем, что в таких материалах в зависимости от природы полупроводника, размеров НЧ и их концентрации могут наблюдаться новые размерно-зависимые свойства, не присущие объемным полупроводникам. Такие особенности композиционных материалов позволяют использовать их в современных оптических приборах.

В настоящей работе представлены результаты исследования природы центров окраски силикатных стекол системы $\text{SiO}_2\text{--CaO--R}_2\text{O}$, где R – Na, K, Li, содержащих нанокристаллическую фазу CuInX_2 (X – Se, Te).

Композиционные материалы изготавливали по традиционной технологии варки стекла, в исходный состав которого вводили ранее синтезированные полупроводниковые соединения в мелкодисперсном состоянии. Процесс варки осуществляли при температурах 1380-1400 °С в восстановительных условиях [1]. При быстром охлаждении расплавов после варки стеклянная матрица приобретала характерную окраску, в отличие от исходного стекла, которое прозрачно и бесцветно. О процессах формирования НЧ в стеклах можно судить по ЭМ снимкам и спектрам поглощения, так как спектральные свойства чрезвычайно чувствительны к изменению размеров наночастиц, их природы, характера локализации и взаимодействия с матрицей; структурное же состояние, как правило, определяется РФА.

Спектральные исследования показывают, что исходная матрица в области 300-1600 нм прозрачна. Введение в ее состав полупроводника смещает край поглощения в длинноволновую область. Результаты ЭМ исследований также свидетельствуют о формировании в стекле кристаллической фазы, которая отчетливо видна на фоне рельефа матрицы (рисунок). Частицы имеют сферическую форму, расположены, в основном, изолированно, однако в ряде случаев сливаются, образуя цепочки и агрегаты. Средние размеры их колеблются от 15 до 30 нм.

Рентгенографическое исследование стекол, содержащих НЧ CuInX_2 , не позволило обнаружить присутствия какой-либо фазы, кроме аморфной, из-за небольшого содержания полупроводника (0,5-0,75 мас. %) [2]. Для определения фазового состава частиц проводили разрушение матриц в плавиковой кислоте с последующим тщательным вымыванием фторидов (кроме CaF_2) в образовавшихся осадках. При рентгенографическом исследовании таких осадков также не удалось получить картину рефлексов, непосредственно относящихся к наночастицам используемых полупроводников из-за присутствия фоновых рефлексов от CaF_2 , имеющих близкие значения углов дифракции и высокую интенсивность. Однако асимметрия пиков, принадлежащих CaF_2 в области меньших углов дифракции, указывает на присутствие в стекле дополнительной фазы. Сопоставляя полученные данные с результатами РФА для соединений в кристаллическом состоянии, а также тот факт, что стеклянная матрица не взаимодействует активно с полупроводником, можно заключить, что образующаяся в стекле наночастица может быть отнесена к данному классу соединений.

При обсуждении результатов исследования формирования частиц полупроводниковой фазы в стеклянной матрице следует учитывать ликвационную природу силикатных стекол, то есть состоящих из двух фаз – одной, обогащенной SiO_2 , второй – обогащенной щелочными оксидами. Полупроводник может быть в большем контакте с одной из фаз, области его выделения не равновероятны и зависят от химической природы легирующего компонента вследствие различной растворимости и межфазного взаимодействия. Анализ снимков показывает, что НЧ располагаются в фазе, занимающей меньший объем, по-видимому, обогащенной щелочными компонентами. Частицы локализованы в характерных полостях, размеры которых превышают размеры

самых частиц. Образование таких полостей может быть обусловлено двумя причинами: с одной стороны – различием температур плавления наночастиц и стекла, следовательно изменение их объема при охлаждении происходит с различной скоростью; с другой, – несмотря на восстановительные условия синтеза, вполне вероятно частичная диффузия ионов меди из кристаллической фазы в матричное стекло. В результате НЧ полупроводников будут окружены слоем стекла, содержащем Cu_2O , показатель преломления которой будет отличаться от показателя преломления основной матрицы.

Образование кристаллической фазы в стекле, как правило, проходит три стадии: на первой – образование зародышей; на второй – происходит рост размеров частиц; на третьей – стадии коалесценции – происходит конкурирующий рост размеров частиц за счет растворения мелких. Для исследуемых наноструктур из-за высокой скорости выделения кристаллической фазы установить первые две стадии формирования наночастиц не представляется возможным, так как они протекают быстро и одновременно, можно лишь говорить о третьей стадии.

Формирование НЧ в исследуемых стеклах, по-видимому, происходит в процессе фазового распада пересыщенного раствора (полупроводника в стекле). 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 снимках частиц очень малых размеров (≤ 10 нм) свидетельствует о том, что рост более крупных частиц происходит за счет растворения мелких.

В результате дополнительной термообработки стекло, содержащих полупроводниковую фазу, при температурах 550, 600 °С (в течение 6 ч) размеры НЧ несколько увеличиваются, однако концентрация их практически не изменяется. Это наводит на мысль, что при вторичной термообработке не происходит зарождения новых частиц, а небольшой их рост вполне возможен, так как стекло при таких температурах допускает транспорт ионов, который может приводить к дорастиванию частиц за счет соседних.

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

Список использованных источников:

1. Боднар И. В., Гурин В. С., Соловей Н. П., Молочко А. П. ФТП, 41, 959 (2007).
2. Боднар И. В., Гурин В. С., Молочко А. П., Соловей Н. П. Неорг. матер., 40, 915 (2004).

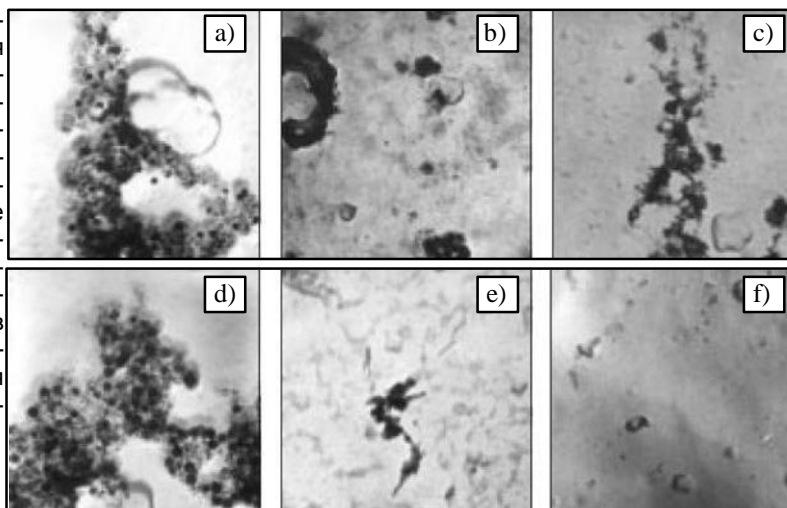


Рисунок – Микрофотографии частиц, сформированных в стеклах, содержащих CuInSe_2 (a-c); CuInTe_2 (d-f) без дополнительной термообработки (a, d) и после термообработки (6 ч) при температурах 550 °С (b, e) и 600 °С (c, f). Увеличение: 40000