

Влияние состава стеклянной матрицы на спектральные свойства наночастиц твердых растворов $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$

¹Боднарь И.В., ¹Соловей Н.П., ²Стрелюхин А.В.

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, 220013, Республика Беларусь
33770011@mail.ru

² Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, 220013, Республика Беларусь
077033011@mail.ru

Аннотация: Изучено оптическое поглощение наноструктур, полученных на основе стекол различного состава системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ и твердых растворов $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ ($0 < x < 1$), в области фундаментального края в ближней инфракрасной (ИК) и видимой областях спектра. Природа наблюдаемых изменений спектров объясняется возможными трансформациями кристаллической решетки наночастиц, сформированных в матрицах различного состава.

Ключевые слова: Полупроводники, наночастицы, стеклянная матрица, спектры пропускания, спектры поглощения, размерное квантование.

1. Введение

Повышенный интерес к наноструктурным материалам, состоящих из полупроводниковой кристаллической фазы и диэлектрической матрицы, обусловлен их новыми размерно-зависимыми свойствами, определяющими научное и прикладное значение. Нелинейно-оптические параметры таких материалов непосредственно зависят от состава матрицы, природы и объемной доли полупроводника, размеров и характера локализации сформированных наночастиц.

Возможность получения частиц $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$, в известково-силикатном стекле нами показана ранее [1]. Учитывая, что наночастицы, как правило, располагаются в фазе, обогащенной щелочными компонентами [2], естественно предположить, что природа и содержание щелочных оксидов в стекле оказывает влияние на формирование и оптические свойства наночастиц (НЧ).

В настоящей работе представлены результаты исследования оптического поглощения в области фундаментального края в ближней ИК и ви-

димой областях спектра наночастиц твердых растворов $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ ($0 < x < 1$), сформированных в стеклянных матрицах различного состава.

2. Методика эксперимента и методы исследований

Для исследования использовали стекло системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, содержащее 22 мол. % Na_2O (монощелочная матрица СМ2). Учитывая положительное влияние совместного введения трех щелочных компонентов на свойства стекол (полищелочной эффект), в матрице СМ2 провели эквивалентную замену Na_2O на Li_2O и K_2O в отношении 1:1:1 (СМ21). Указанный состав стекла обладает более низкой вязкостью по сравнению с матрицей СМ2 и более низкой температурой размягчения, что влечет за собой снижение температуры синтеза низкоразмерных структур до 1620 ± 10 К. Следует отметить, что обе матрицы прозрачны в ближней ИК и видимой областях спектра, край их собственного поглощения расположен в области 0,2 – 0,4 мкм, устойчивы к повторной термообработке и длительным химическим и атмосферным воздействиям.

Формирование низкоразмерных структур осуществляли по методике, описанной в [1]. Концентрация полупроводниковых соединений и твердых растворов во всех составах была постоянной и составила 0,75 мас.%. Спектры пропускания и поглощения записывали на полированных плоскопараллельных образцах толщиной 2,0 и 0,2 мм соответственно на спектрофотометре CARY-17D.

3. Результаты и обсуждение

Как показывают результаты исследований, формирование нанокристаллической фазы в указанных стеклах происходит на стадии охлаждения расплава (до проведения термического отжига для снятия напряжений), что свидетельствует о высокой скорости ее выделения или о высокой степени пересыщения расплава. Полученные структуры окрашены в темный цвет, хотя исходная матрица бесцветна. Наличие окраски и результаты ПЭМ свидетельствуют об образовании в стеклах ультрадисперсных частиц $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$, так как степень разложения их при плавлении невелика. Характер распределения и локализации наночастиц в матрицах различного состава существенно не различается, можно предположить, что механизм формирования наночастиц идентичен и происходит в процессе фазового распада пересыщенного раствора.

Спектры поглощения серии исследуемых стекол непосредственно после варки показаны на рис. 1 (в шкале пропускания для ближней ИК

области при толщине образца 2 мм) и на рис. 2 (в шкале оптической плотности для видимой области при толщине образцов 0,2 мм).

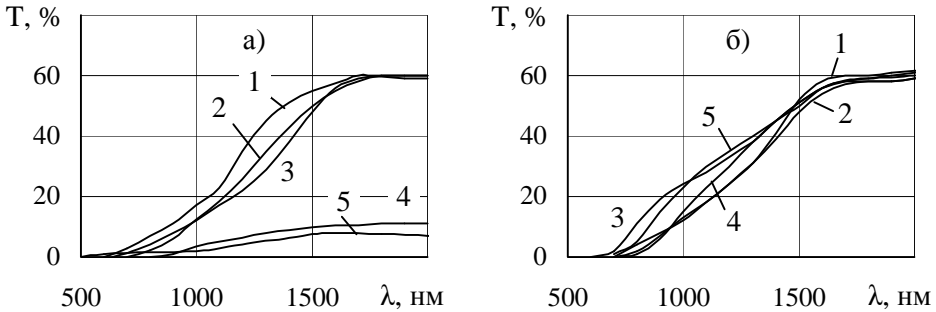


Рис.1. Спектры пропускания стекол с НЧ CuInSe_2 (1), $\text{CuInSe}_{70}\text{Te}_{30}$ (2), CuInSeTe (3), $\text{CuInSe}_{30}\text{Te}_{70}$ (4), CuInTe_2 (5): а – матрица CM2, б – матрица CM21

Анализ спектров пропускания показал существенное различие хода спектральных кривых для НЧ $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$, сформированных в различных матрицах, при одинаковой концентрации введенного полупроводника. В то же время отмечаются различия и в спектрах НЧ твердых растворов, отличающихся значениями x . Следует отметить, что на диаграмме состояния $\text{CuInSe}_2 - \text{CuInTe}_2$ для твердых растворов в интервале 950–1070 К имеется двухфазная область, в которой существуют две отдельные фазы с кристаллической структурой халькопирита и сфалерита [3].

Спектры пропускания стекол с наночастицами CuInSe_2 и твердыми растворами, обогащенных селеном ($x = 0,7$) и сформированных в обеих матрицах (рис. 1), представляют собой сравнительно крутые кривые, расположенные в области 0,6 – 1,6 мкм с постепенным увеличением пропускания в сторону длинных волн. Выраженных максимумов на них не наблюдается. Это означает, что для указанных составов зонная структура существенно не изменяется. Можно предположить, что селениды меди-индия и твердые растворы с избытком селена сохраняют свою индивидуальность при формировании их в виде наночастиц.

По мере перехода к твердым растворам с большим содержанием теллура получена совершенно иная картина. Так, для НЧ $\text{CuInSe}_{30}\text{Te}_{70}$ и CuInTe_2 , сформированных в матрице CM2 (рис. 1, а), характерно очень низкое пропускание света, что может быть связано с низкой растворимостью теллуридов в монощелочных матрицах. Напротив, матрицы CM21 с вышеуказанными наночастицами (рис. 1, б) характеризуются сравнитель-

но высокими оптическими свойствами, максимальное пропускание света составило около 60%. По-видимому, в матрице CM21 из-за эффекта трех щелочных компонентов понижается активность ионов и создаются благоприятные условия для формирования НЧ теллуридов. Однако край фундаментального поглощения для таких стекол немного смещен в область высоких энергий. Указанное смещение можно связать с различными причинами, одной из которых может быть изменение кристаллической структуры выделившихся наночастиц.

В видимой области спектры поглощения стекол CM2 с наночастицами без дополнительной термообработки представляют собой ниспадающие, пологие линии, выраженных максимумов на них не обнаружено (рис. 2, а). Напротив, для матрицы CM21 (рис. 2, б) на спектрах в области 550–570 нм хорошо проявляются максимумы различной интенсивности. Так, для стекол с НЧ CuInSe_2 обнаружена широкая полоса в области 500–700 нм со слабо выраженным максимумом при 560 нм. Для наночастиц твердых растворов, содержащих теллур (за исключением состава с $x = 0,5$) и CuInTe_2 , указанная полоса и максимум более выражены. Тот факт, что образцы разного стехиометрического состава имеют один и тот же максимум около 560 нм, может свидетельствовать о том, что ответственным за его появление является именно присутствие теллура в стекле.

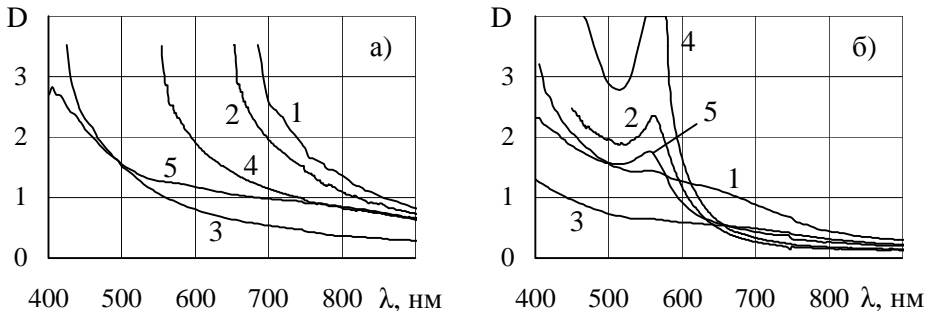


Рис.2. Спектры поглощения стекол с НЧ CuInSe_2 (1), $\text{CuInSe}_{70}\text{Te}_{30}$ (2), CuInSeTe (3), $\text{CuInSe}_{30}\text{Te}_{70}$ (4), CuInTe_2 (5): а – матрица CM2, б – матрица CM21

Между тем положение этого максимума наводит на мысль, что в стеклах CM21 с НЧ $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ имеет место выраженный квантово-размерный эффект, обуславливающий высокоэнергетический сдвиг спектральной кривой (по сравнению с краем поглощения массивного материала).

Возможное объяснение различия в спектрах НЧ селенида и обога-

щенного селеном твердого раствора по сравнению с теллуридом и твердым раствором с избытком теллура может быть связано с изменением кристаллической решетки выделившихся НЧ. Решетка халькопирита, наиболее характерная для этих соединений в кристаллическом состоянии, для Те-содержащих наночастиц может трансформироваться в кубическую типа сфалерита, которая приводит к более выраженному квантово-размерному эффекту, поскольку при более высокой симметрии существует вероятность вырождения ряда уровней.

Следует отметить аномальное поведение НЧ CuInSeTe , сформированных в CM21 (рис. 1, б). Спектральная кривая в ИК-области сильно смещена в коротковолновую область, на ней имеется дополнительный максимум в области 0,8–0,9 мкм. В видимой области на спектрах отсутствует характерный максимум (рис. 2, б). Как указано в [3], данный состав экстремален по ряду физических свойств. Можно предположить, что этому составу твердого раствора соответствует максимальное разупорядочение, так как при одинаковом числе атомов селена и теллура нет предпочтительности решетки CuInSe_2 или CuInTe_2 .

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что для синтеза наночастиц твердых растворов, содержащих теллур, целесообразно использовать стеклянную матрицу с тремя щелочными компонентами. Спектральные свойства стекол, содержащих $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$, сложным образом зависят от соотношения Se/Te в твердом растворе, и для состава с $x = 0,5$ наблюдается аномалия, что связывается с аномалией макрокристаллического CuInSeTe . Изменения в поглощении света в стеклах объясняются возможной трансформацией кристаллической решетки наночастиц. Установленный в видимой области экситонный максимум для наночастиц, содержащих теллур, вероятно свидетельствует о проявлении эффекта размерного квантования.

Список литературы

- [1] Bodnar I.V., Solovei N.P., Gurin V.S., Molochko A.P. Formation and properties of $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ nanoparticles in the silicate glass matrix. Phys. and Techn. Semicon. 2004. Vol. 38. № 12. PP. 1447-1454.
- [2] Кутюлин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла // М.: Стройиздат, 1988. 194 с.
- [3] Bodnar I.V., Zabelina I.A. The concentration dependence of the band gap of the solid solutions $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$. J. Appl. Spect. 1994. Vol. 60. № 2. PP. 252-254.