

05.2;06.3;12

©1995

ФОСФАТНЫЕ СТЕКЛА, ДОПИРОВАННЫЕ МИКРОКРИСТАЛЛАМИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

*Е.В.Колобкова, А.А.Липовский,
Н.В.Никонов, А.А.Ситникова*

Стекла, допированные монокристаллами полупроводников, представляют интерес как с точки зрения фундаментального исследования квантоворазмерных эффектов [1,2], так и для прикладной оптики. Последнее определяется высокой нелинейностью этих стекол [3] и возможностью их использования в качестве активных сред твердотельных лазеров [4], для генерации второй гармоники светового излучения [5] и как цветных светофильтров с резким краем поглощения [6]. Практически все исследования таких стекол проводились для структур, получаемых при допировании силикатных стеклянных матриц микрокристаллами полупроводников типа A^2B^6 . Однако стандартно используемая методика формирования подобных стекол не позволяет повышать содержание полупроводниковой фазы в стеклянной матрице выше, чем до 0.1–0.2% в силу низкой растворимости соответствующих полупроводниковых соединений в силикатных стеклах. Использование более гибких фосфатных стеклообразующих систем — один из возможных путей повышения содержания полупроводниковых микрокристаллов в стеклах. В то же время публикации, посвященные фосфатным стеклам с микрокристаллами, крайне редки, и основное внимание в них уделяется синтезу стекол [7,8], так как подобные фосфатные стекла промышленностью не выпускаются. В настоящей статье представлены результаты экспериментов по формированию фосфатных стекол, допированных микрокристаллами сульфида кадмия, а также результаты их исследования.

Использовалась $P_2O_5-Na_2O-ZnO-AlF_3$ стеклообразующая система с добавками кадмия и серы. Состав шихты и состав синтезированных стекол, определенный вблизи поверхности стекла с помощью электронно-зондового микроанализа, представлены в табл. 1. Температура синтеза стекол составляла $1100^\circ C$, температура размягчения $T_g = 315^\circ C$. Значение T_g могло быть увеличено при введении в шихту окиси галлия. В этом случае увеличивалась и химическая стойкость стекол. Отжиг сформированных сте-

Таблица 1. Состав шихты и синтезированных фосфатных стекол

Элемент, ат.%	P	Na ¹	O	Zn	Al	F ²	Cd	S
Шихта	20	10	60	5	0.5	3	0.75	0.75
Стекло	25.8	0.6	66.6	2.8	1.1	1.8	1.1	0.2

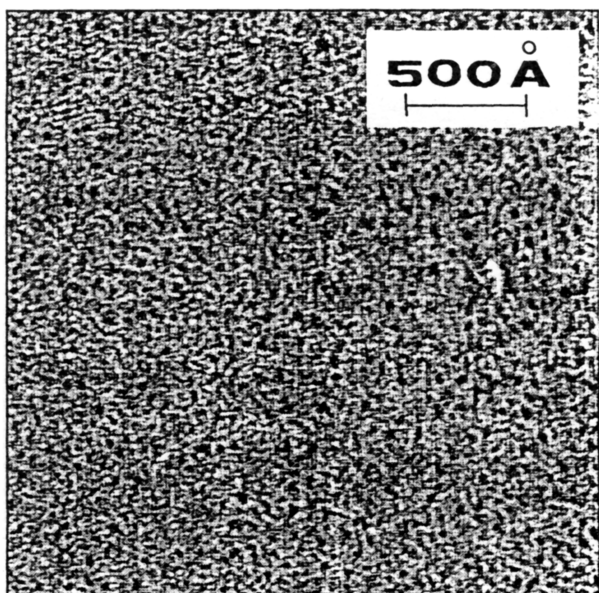
¹ Низкие измеренные концентрации натрия связаны с выщелачиванием поверхности стекла в процессе его обработки.

² В процессе измерений была замечена эффузия фтора с поверхности образцов. Уменьшение глубины анализа с 1 до 0.1 мкм вело к снижению регистрируемой концентрации фтора с 1.8 до 0.1 ат.%.

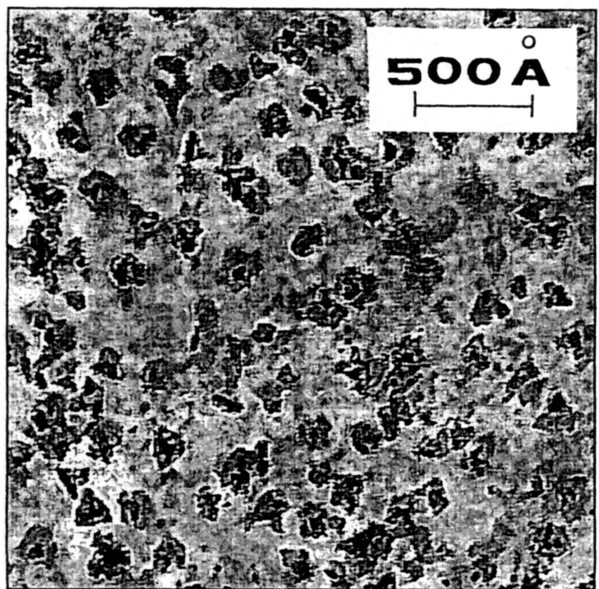
кол приводил к их окрашиванию в цвет от светло-желтого до темно-красного в зависимости от времени и температуры отжига.

Микроструктура исходного стекла и образцов стекол, подвергнутых отжигу, исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотографии образцов стекла, подвергнутых кратковременному (15 мин) и длительному (40 мин) отжигу при температуре 365°C представлены на рис. 1, а, б. Легко различимы микрокристаллы, размер которых увеличивается с увеличением длительности отжига аналогично тому, как это происходит в силикатных стеклах [1]. В неотожженных образцах стекол наличие микрокристаллов зарегистрировать не удалось. Существенное отличие между силикатными и фосфатными стеклами связано с формой микрокристаллов, выпадающих из пересыщенного твердого раствора при отжиге: если в силикатных стеклах они имеют шарообразную форму [1], то в фосфатных форма кристаллитов существенно отличается от сферической (см. рис. 1, б). Скорее всего, это связано с меньшей вязкостью фосфатных стекол в условиях отжига. В силу специфической формы кристаллов определение их среднего размера и дисперсии оказывается достаточно затруднительным, в то же время на основании микрофотографий можно заключить, что дисперсия по размерам мала. Эксперименты показывают, что формирование и рост микрокристаллов в фосфатной матрице достаточно сложный процесс, так как в зависимости от условий отжига можно получать микрокристаллы различной геометрии и с разными распределениями по размерам.

Спектрофотометрические исследования стекол показали, что их отжиг приводит к сдвигу края оптического поглощения аналогично тому, как это происходит в случае



a



b

Рис. 1. Микрофотографии фосфатных стекол, допированных микрокристаллами сульфида кадмия после кратковременного (15 мин) (а) и длительного (40 мин) (б) отжига.

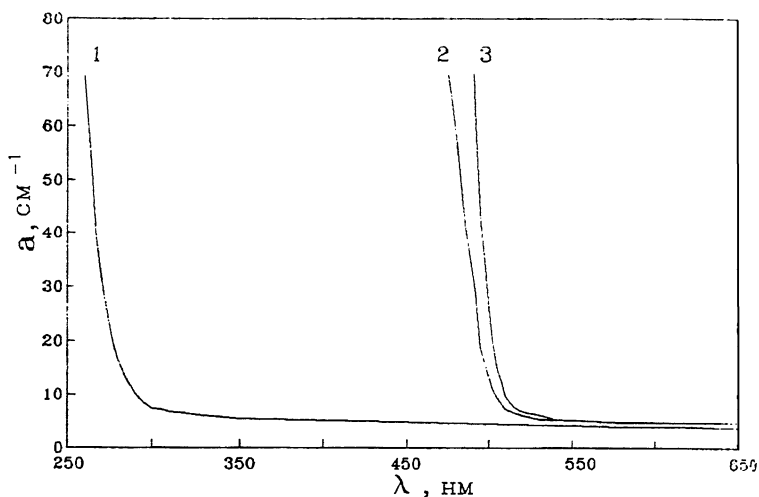


Рис. 2. Спектры поглощения фосфатных стекол, допированных микрокристаллами сульфида кадмия: 1 — исходное стекло, 2 — отжиг 15 мин, 3 — отжиг 40 мин.

допированных микрокристаллами силикатных стекол. Ответственным за этот сдвиг является квантоворазмерный эффект [10]. Спектры поглощения исходного стекла и отожженных образцов представлены на рис. 2. Здесь следует отметить следующие существенные отличия между силикатными и фосфатными стеклами, легированными микрокристаллами.

а) Переход к фосфатным матрицам позволяет понизить температуру отжига до 350–390° С по сравнению с температурой отжига силикатных стекол (640–660°С) и уменьшить время, необходимое для существенной трансформации спектров пропускания с десятков и сотен часов до десятков минут.

б) Спектры пропускания фосфатных стекол отличаются более резким по сравнению со спектрами силикатных стекол краем поглощения. Величина $d\alpha/d\lambda = 1 \text{ см}^{-1}/\text{нм}$ для фосфатных стекол (α — оптическое поглощение, λ — длина волны), в то время как измеренное нами для силикатного стекла КС-28 значение $d\alpha/d\lambda = 0.15 \text{ см}^{-1}/\text{нм}$, что существенно меньше. Вероятно, это связано с более однородным распределением формирующихся микрокристаллов по размерам.

Структура микрокристаллов, ответственных за положение края поглощения, исследовалась с помощью дифракции электронов на кристаллической решетке. Фотография типичной дифракционной картины представлена на рис. 3. Из-

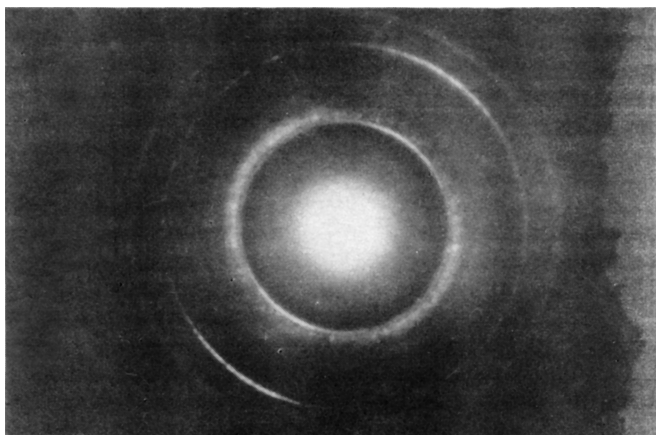


Рис. 3. Дифракция электронов на гексагональных микрокристаллах сульфида кадмия в матрице фосфатного стекла.

мерения, проведенные по стандартной процедуре идентификации дифракционных картин с концентрическими кольцами, позволили вычислить характерные расстояния между плоскостями кристаллической структуры микрокристаллов. Значения межплоскостных расстояний представлены в табл. 2. Там же приведены табличные значения межплоскостных расстояний для гексагональной модификации сульфида кадмия (структура вюрцита). Соответствие двух систем межплоскостных расстояний в сочетании с данными о положении края поглощения позволяет идентифицировать микрокристаллы, формирующиеся при отжиге стекол, как гексагональную модификацию сульфида кадмия. Некоторое рассогласование между измеренными и таблич-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния (в ангстремах), измеренные для микрокристаллов, сформированных в матрице фосфатного стекла, и табличные межплоскостные расстояния для гексагональной модификации сульфида кадмия (структура вюрцита)

Кристаллическая плоскость(hkl)	100	002	101	102	110	103	200
Исследуемые кристаллы	3.51	3.38	?	?	2.15	1.85	?
Сульфид кадмия (вюрцит)	3.58	3.36	3.16	2.45	2.07	1.90	1.79

ными данными скорее всего связано с тем, что формирующиеся микрокристаллы не являются стехиометрическим сульфидом кадмия в силу большого отличия концентраций кадмия и серы в синтезированном стекле.

Таким образом, синтезированы фосфатные стекла, допированные микрокристаллами сульфида кадмия с концентрацией 0.2 ат%. Данные просвечивающей электронной микроскопии и исследование дифракции электронов на кристаллической решетке позволили зарегистрировать зарождение микрокристаллов и их рост вплоть до размера 100 Å и идентифицировать микрокристаллы как гексагональный сульфид кадмия. Необходимые для роста кристаллитов условия отжига являются существенно более мягкими по сравнению с условиями отжига силикатных стекол, что позволяет понизить необходимые температуры и уменьшить время отжига. Стекла демонстрируют квантоворазмерный эффект — сдвиг края поглощения по мере роста микрокристаллов.

Работа выполнена в рамках программы “Физика твердофазных систем с пониженной размерностью”.

Список литературы

- [1] *Екимов А.И., Онущенко А.А.*, // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 16. С. 1215–1219.
- [2] *Borelli N.F., Hall D.W., Holland H.J., Smith D.W.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. P. 5399–5409.
- [3] *Vogel E.V., Weber M.J., Krol D.M.* // Phys. and Chemistry of Glasses. 1991. V. 32. P. 231–253.
- [4] *Dneprovskii V.S., Klimov V.I., Okorokov D.K., Vandyshev Yu.V.* // Phys. Status Solidi (b), 1992. V. 173. P. 4056.
- [5] *Lawandy N.M., MacDonald R.L.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 1988. B8. P. 1307–1314.
- [6] *Righini G.C., Fegherazzi G., Pelli S. et al.* // Proc. XVI Intern. Congress on Glass. Madrid, 1992. V. 3. P. 409–414.
- [7] *Chrichton S., Yamanaka H., Yamashita M. et al.* // Proc. Intern. Conf. on Science and Technol. of New Glasses. Tokyo, 1991. P. 347–352.
- [8] *Golubkov V.V., Grebenshikova N.I., Lunkin S.P. et al.* Proc. 4th Europ. East–West Conference on Materials and Process. St. Petersburg, 17–21 Oct. 1993. V. 11. P. 148.

Поступило в Редакцию
3 февраля 1994 г.