

Формирование и оптические свойства наночастиц $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ в матрице силикатного стекла

© И.В. Боднар, Н.П. Соловей, В.С. Гурин^{*†}, А.П. Молочко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

^{*} Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета,
220080 Минск, Белоруссия

(Получена 26 апреля 2004 г. Принята к печати 11 мая 2004 г.)

Получены стекла, содержащие наночастицы полупроводниковых соединений состава $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) путем высокотемпературного плавления смесей компонентов матрицы стекла и соответствующих соединений. Образуются частицы со средним размером 15–30 нм, характеристики которых подобны для соединений с разным x . Изучено оптическое поглощение стекол в области фундаментального края в ближней инфракрасной и в видимой областях спектра, а также влияние на оптические свойства дополнительной термообработки стекол. Природа наблюдаемых изменений спектров при вариации состава соединений (соотношения $[\text{Se}]/[\text{Te}]$) связывается с возможными трансформациями кристаллической структуры наночастиц.

1. Введение

Создание в диэлектрической матрице полупроводниковой нанокристаллической фазы и регулирование ее свойств является одной из важных задач в технологии изготовления наноструктурированных материалов. Повышенный интерес к таким структурам вызван нетривиальными размерно-зависимыми физическими свойствами, определяющими научное и прикладное значение структур [1–3]. Влияние квантово-размерных эффектов на оптические свойства полупроводниковых материалов и стекол, содержащих соответствующие наночастицы, изучалось главным образом для бинарных соединений [4–9]: сульфидов и селенидов кадмия, свинца, цинка. Сложные полупроводниковые соединения, в частности тройные класса I–III–VI₂ (где обычно I = Cu, Ag, III = Al, Ga, In, VI — атомы халькогенов), обладают более широким спектром свойств и также могут быть получены в виде наночастиц в различных средах [10–14]. Соединения класса I–III–VI₂ кристаллизуются преимущественно в тетрагональной решетке типа халькопирита, в отличие от бинарных, для которых такая решетка практически не встречается. Электронная структура полупроводника формируется с участием атомов переходных металлов (Cu, Ag), приводя в результате к достаточно сложным зависимостям оптических свойств от качественного и количественного состава, степени упорядочения атомов в кристаллической решетке, наличия дефектов и размера частиц [15,16].

Возможность формирования в стеклах соединений CuInS_2 , CuInSe_2 и CuInTe_2 в виде частиц малых размеров была показана нами ранее [10–12]. Исследованы условия синтеза, структура, линейные и нелинейные оптические свойства наночастиц CuInS_2 и твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ для ограниченного интервала соотношений $[\text{S}]/[\text{Se}]$ ($x = 0.5–0.7$). Результаты исследований позволили установить, что наночастицы CuInS_2 ,

сформированные в матрице силикатного стекла, могут иметь не халькопиритную кристаллическую решетку (кубическую), не характерную для массивного материала. Это может происходить вследствие разупорядочения атомов меди и индия в катионной подрешетке. Размерный фактор может способствовать проявлению разупорядочения [17], а механически прочная матрица стекла может выступать эффективно в качестве стабилизатора метастабильных нанофаз. Указанное обстоятельство обуславливает наблюдаемые аномалии в размерной зависимости оптических свойств наночастиц.

Теллуриды меди–индия и твердые растворы на их основе в виде наночастиц изучены в значительно меньшей степени. CuInTe_2 имеет более низкую температуру плавления (1060 К) по сравнению с CuInS_2 (1330 К) и CuInSe_2 (1260 К) [15,16,18]; температура фазового перехода, при котором происходит изменение кристаллической решетки макроскопического (поли)кристалла халькопирит → сфалерит, равна 940 К; значение ширины запрещенной зоны составляет $E_g = 0.8–1.1$ эВ [16,19,20]. В то же время квантово-размерный эффект для этого материала может быть выражен в большей степени, поскольку обычно теллуриды характеризуются большими значениями борновского радиуса экситона, чем соответствующие сульфиды и селениды. Наночастицы твердых растворов системы $\text{CuInTe}_2\text{–CuInSe}_2$ также практически не изучались и составляют предмет настоящего исследования, целью которого является определение условий формирования в матрице силикатного стекла наночастиц $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$), изучение их оптических свойств и структурного состояния.

2. Экспериментальная часть

Стекла, содержащие наночастицы $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$, были получены методом прямого синтеза из смесей оксидов, составляющих матрицу стекла, с добавлени-

[†] E-mail: gurin@bsu.by; gurinvs@lycos.com

ем готовых полупроводниковых соединений. Этот метод был ранее успешно использован для получения стекол, содержащих частицы других соединений этого класса — $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [11,21]. В качестве матрицы использовали стекла системы $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O}$, не кристаллизующиеся при повторной термообработке и устойчивые к атмосферным воздействиям. Ранее был оптимизирован состав стеклянной матрицы, улучшены ее технологические характеристики, и температуру синтеза удалось понизить путем введения трех щелочных компонентов Na_2O , K_2O , Li_2O в соотношении 1:1:1. Для синтеза стекол, содержащих наночастицы полупроводниковых соединений, CuInSe_2 , CuInTe_2 и твердые растворы $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ использовали в готовом виде в мелкодисперсном состоянии, а их синтез проводили из элементов в однозонной вертикальной печи при температурах 1050–1300 К с последующим гомогенизирующим отжигом в течение 150–240 ч [22]. Кристаллическая структура (типа халькопирита) синтезированных полупроводников была идентифицирована рентгенографически. Количество полупроводника, вводимого в стеклянную матрицу, в рамках данной работы было выбрано постоянным (0.75 мас%), поскольку ранее было показано [23], что при таком количестве получают стекла достаточной оптической плотности, а при его увеличении до 1.0 мас% и более он не всегда может быть полностью растворен в стекле с сохранением однородности. Для предотвращения окисления полупроводников в шихту дополнительно вводили активированный уголь в количестве 2.0 мас%. Варку стекол, содержащих указанные полупроводники, проводили в восстановительных условиях в газоплазменной печи при температуре (1620 ± 20) К с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Расплавы после синтеза резко охлаждали и подвергали отжигу в муфельной печи при температуре 693 К с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры. Дополнительная термообработка стекол осуществлялась при температурах 500–600°C с выдержкой в течение 6 ч в муфельной печи (выше 600°C стекла начинают деформироваться вследствие размягчения).

Размеры образующихся наночастиц и характер их локализации в стекле 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 на спектрофотометрах Beckman UV5270 и CARY 17D.

3. Результаты и обсуждение

Стекла, содержащие частицы полупроводника, непосредственно после варки и охлаждения расплавов приобретали характерную окраску и оставались прозрачными (стеклянная матрица без полупроводника бесцветна).

Наличие окраски дает основание полагать, что на данном этапе происходит формирование кристаллической фазы, ответственной за характерное поглощение света. CuInSe_2 , CuInTe_2 имеют температуры плавления (см. выше), превышающие температуры стеклования матрицы, плавятся практически без разложения и могут выделяться из расплава при его охлаждении в виде ультрадисперсных частиц, равномерно распределяясь по всему объему. На процесс формирования наночастиц оказывает влияние состав матрицы, в частности природа катионов, входящих в структурную сетку стекла и оказывающих поляризующее действие на атомы элементов, образующих частицы в матрице стекла [24]. Одним из вероятных мест локализации наночастиц в стекле являются участки, обогащенные щелочными ионами. Состав матрицы, содержащих три щелочных оксида, учитывает действие указанных факторов и тем самым создает благоприятные условия для процессов зарождения и роста кристаллической фазы полупроводниковых соединений.

Предположения о природе окрашивания исследуемых стекол подтверждаются результатами электронной микроскопии и оптических исследований. Данные ПЭМ (рис. 1) однозначно свидетельствуют о формировании в объеме матрицы частиц, существенно отличающихся от матрицы по прозрачности для электронного луча. Кроме того, на микрофотографиях исследуемых стекол на фоне рельефа матрицы отчетливо видны ликвационные полости, в которых расположены частицы. Частицы имеют форму, близкую к сферической, расположены в основном изолированно, однако в ряде случаев имеются агрегаты и цепочки. Средние размеры частиц находятся в интервале 15–30 нм, и это значение мало зависит от состава твердого раствора. В целом близкий характер распределения и локализации частиц наблюдался и при исследованиях стекол с наночастицами $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [23] и $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [25], получаемых таким же методом. Следовательно, именно метод формирования наночастиц полупроводника, а не его химическая природа имеет первостепенное значение для размерных и морфологических характеристик частиц в стеклах этого типа.

В результате дополнительной термообработки стекол при температурах 550 и 600°C (в течение 6 ч) размеры частиц несколько увеличиваются, хотя концентрация их практически не изменяется (рис. 1). 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 разной природы.

Наблюдаемые обстоятельства, касающиеся состояния наночастиц в исследуемых стеклах, можно понять в предположении, что их формирование происходит в процессе фазового распада пересыщенного раствора (полупроводника в стекле) и носит переконденсационный характер [26]. При быстром охлаждении расплавов (закалке) одновременно и непрерывно происходит зародышеобразование и рост кристаллов полупроводниковой

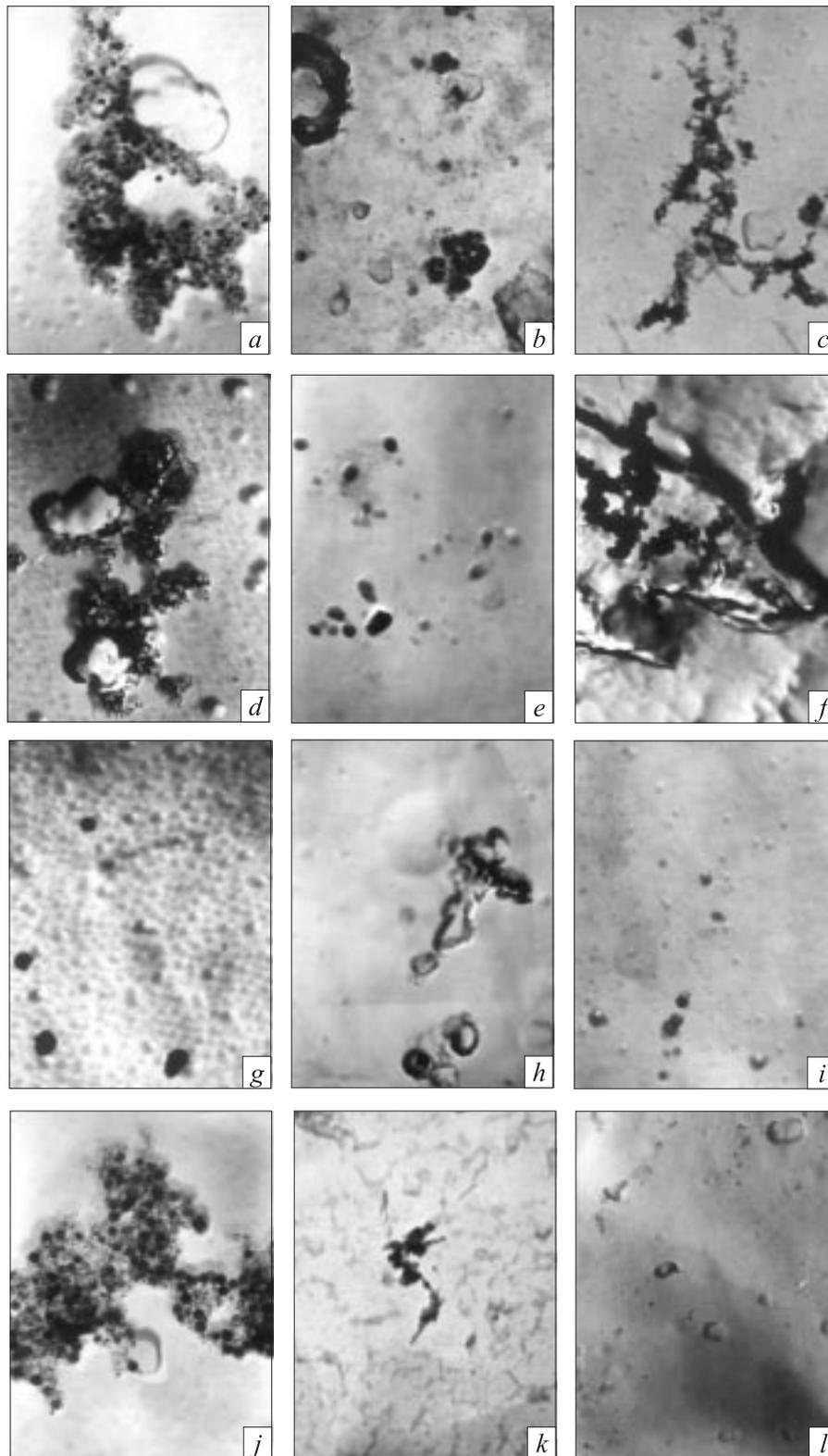


Рис. 1. Микрофотографии частиц, сформированных в исследуемых стеклах: (a-c) — CuInSe_2 , (d-f) — $\text{CuInSe}_{1.4}\text{Te}_{0.6}$, (g-i) — $\text{CuInSe}_{0.6}\text{Te}_{1.4}$, (j-l) — CuInTe_2 . (a, d, g, j) — без дополнительной термообработки; остальные — после термообработки (6 ч) при температурах 550°C (b, e, h, k) и 600°C (c, f, i, l). Увеличение: 40 000.

фазы, что приводит к резкому снижению пересыщения расплава, так как общая концентрация полупроводника довольно мала, а вязкость высокая. 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 (< 10 нм) свидетельствует о том, что рост более крупных частиц происходит за счет растворения мелких, что весьма вероятно при высокой температуре. При дополнительной термообработке, которая производится после полного охлаждения стекла, новые частицы уже не образуются, поскольку на стадии первичного синтеза основная масса полупроводника уже выделилась в виде отдельной фазы. Поэтому результирующая концентрация частиц практически совпадает с первичной концентрацией, а небольшой их рост вполне возможен, так как стекло при таких температурах допускает транспорт ионов, который может привести к дорастиванию частиц за счет соседних. Таким образом, в целом процесс формирования наночастиц $\text{CuInSe}_2\text{Te}_{2(1-x)}$ в силикатном стекле можно представить как расплавление и растворение в матрице кристаллического соединения при высокой температуре с последующими стадиями зародышеобразования и роста при охлаждении расплава. Такой метод может быть ограничен в возможности получения очень малых частиц (без использования каких-либо дополнительных средств, ограничивающих их рост), так как при высокой температуре и расплавленной стеклянной матрице рост частиц идет весьма быстро и средством, регулирующим их размер, является лишь концентрация полупроводника, вводимого в матрицу.

Спектры поглощения серии исследуемых стекол непосредственно после варки показаны на рис. 2, *a* (в шкале пропускания для ближней инфракрасной (ИК) области при толщине образцов 2 мм) и на рис. 3, *a* (в шкале оптической плотности для видимой области при толщине образцов 0.2 мм). Такое раздельное представление спектров для двух областей длин волн использовано в связи с тем, что оптическое поглощение при одинаковой толщине образца различается в несколько раз. Спектры пропускания в области фундаментального края представляют собой сравнительно крутые кривые в области длин волн 0.6–1.6 мкм с постепенным увеличением пропускания в сторону длинных волн. Выявленных максимумов на спектрах не наблюдается, за исключением состава с $x = 0.5$ (CuInSeTe , кривая 3 на рис. 2, *a*). Это означает, что для всех составов, кроме указанного, зонная структура полупроводника существенно не изменяется. Отмеченная аномалия для CuInSeTe при 0.9–1.0 мкм означает, что при таком составе имеется особенность в изменении зонной структуры полупроводника. Действительно, это известно для зависимости ширины запрещенной зоны E_g массивного $\text{CuInSe}_2\text{Te}_{2(1-x)}$ от x [27]: именно при $x = 0.5$ имеется минимум с $E_g = 0.86$ эВ.

Спектры для стекол с наночастицами CuInSe_2 и твердого раствора с избытком селена ($x = 0.7$) практически

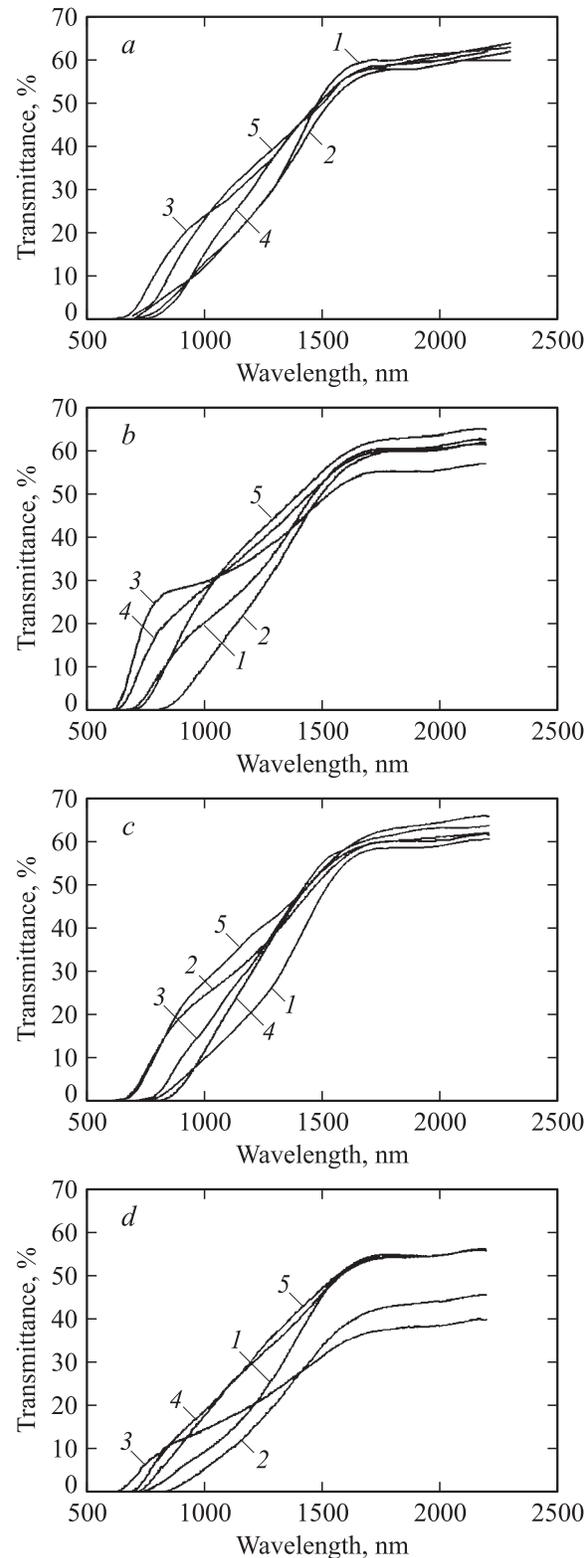


Рис. 2. Спектры пропускания образцов стекол толщиной 2 мм, содержащих наночастицы CuInSe_2 (1), $\text{CuInSe}_{1.4}\text{Te}_{0.6}$ (2), CuInSeTe (3), $\text{CuInSe}_{0.6}\text{Te}_{1.4}$ (4), CuInTe_2 (5), без дополнительной термообработки (*a*) и после термообработки (б-д) при температурах 500 (*b*), 550 (*c*) и 600°C (*d*).

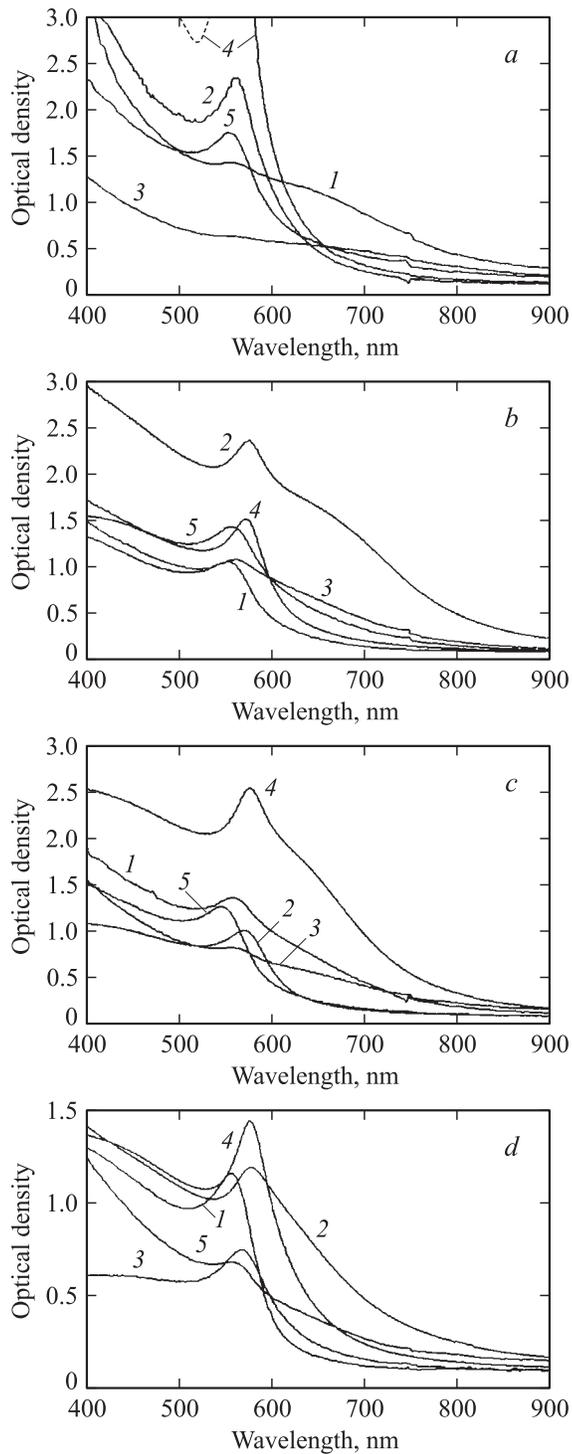


Рис. 3. Спектры поглощения образцов стекол толщиной 0,2 мм, содержащих наночастицы CuInSe_2 (1), $\text{CuInSe}_{1.4}\text{Te}_{0.6}$ (2), CuInSeTe (3), $\text{CuInSe}_{0.6}\text{Te}_{1.4}$ (4), CuInTe_2 (5), без дополнительной термообработки (а) и после термообработки (б-д) при температурах 500 (б), 550 (с) и 600°C (д).

совпадают и смещены в длинноволновую область по сравнению с остальными (рис. 2). По мере перехода к твердым растворам с большим содержанием теллура положение спектра немного смещается в область больших

энергий фотонов, в то время как для этих соединений отсутствует монотонное изменение E_g при переходе от селенидов к теллуридам и имеет место упомянутый выше минимум при $x = 0.5$. Такое различие в спектрах наночастиц селенида и обогащенного селеном твердого раствора по сравнению с теллуридом и твердыми растворами, содержащими теллур в количестве 50% и более, может быть связано с изменением кристаллической решетки выделившихся наночастиц между этими двумя типами составов. Решетка халькопирита, наиболее характерная для этих соединений в кристаллическом состоянии [15,16], для Те-содержащих частиц может трансформироваться в кубическую типа сфалерита, что будет вызывать немонотонность в изменении свойств при изменении x . Возможность существования сфалеритной решетки для CuInTe_2 и CuInSe_2 отмечалась в [28–30].

В видимой области спектра на кривых оптической плотности (рис. 3) для стекол с наночастицами CuInSe_2 обнаружена широкая полоса в области 500–700 нм со слабо выраженным максимумом при 560–570 нм. Для наночастиц твердых растворов, содержащих теллур, (за исключением состава с $x = 0.5$) и CuInTe_2 указанная полоса и максимум более выражены. Наличие в образцах разного стехиометрического состава одного и того же максимума около 560 нм может свидетельствовать о том, что ответственным за его появление является именно присутствие теллура в составе, и состав CuInSeTe (с $x = 0.5$) опять является аномальным.

Дополнительная термообработка стекол с тройными соединениями CuInSe_2 и CuInTe_2 не вносит существенных изменений в форму спектральной кривой в ИК области (рис. 2). Лишь при термообработке образцов с частицами CuInSe_2 при 500°C обнаруживается смещение спектра в коротковолновую область и появление дополнительной структуры около 0,9 мкм. Для образцов с CuInTe_2 при термообработке в интервале температур от 500 до 600°C смещение спектральной кривой в область длинных волн происходит без изменения ее формы. Спектры в видимой области (рис. 3) при термообработке претерпевают более выраженные изменения: для CuInSe_2 имеет место формирование четкого максимума поглощения при ~ 560 нм и небольшой сдвиг в высокоэнергетическую область. Интенсивность максимума в образцах с CuInTe_2 после термообработки сохраняется, и также наблюдается его небольшое смещение в область больших энергий.

В системах с твердыми растворами с избытком селена и избытком теллура (рис. 2) термообработка приводит к значительному смещению спектра в ИК области и его усложнению: появлению дополнительной структуры в области 0,8–0,9 мкм при термообработке при 550°C ($x = 0.7$) и 500°C ($x = 0.3$). Указанные изменения согласуются с ходом кривых оптической плотности (рис. 3, б, в): снижается интенсивность максимума в области ~ 560 нм. Термообработка стекол с наночастицами CuInSeTe (т.е. $x = 0.5$) приводит к значительному

изменению формы спектра пропускания (рис. 2): при 500°C она имеет ступенчатый вид и максимум в области $0.9\text{--}1.0\text{ мкм}$, а при более высокой температуре эта структура становится более размытой. На спектрах поглощения в видимой области (рис. 3) для этих образцов в результате термообработки является максимум поглощения при $560\text{--}570\text{ нм}$, в то время как для стекол с наночастицами других составов подобные максимумы наблюдаются и до дополнительной термообработки.

Появляющиеся в видимой области максимумы можно отнести к проявлению экситонного перехода $1s\text{--}1s$, характерного для наночастиц с размерным эффектом [3], и тогда его смещение может быть связано с изменением размеров частиц, стимулированным воздействием температуры на стекла. Такое смещение довольно значительно для частиц небольшого размера (порядка единиц нанометров), а в исследуемых стеклах сформированные частицы имеют больший размер, и смещение экситонного максимума должно быть невелико. Между тем положение этого максимума указывает, что в исследуемых стеклах с наночастицами $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ имеет место выраженный квантово-размерный эффект, обуславливающий высокоэнергетический сдвиг (до 1 эВ по сравнению с краем поглощения массивного кристалла). Возможным объяснением такого смещения наряду с размерами могут служить другие характеристики частиц: наличие дефектов вследствие нарушения стехиометрии кристалла в процессе синтеза стекол при высоких температурах, кристаллическая структура, которая для частиц CuInSe_2 до термообработки отличается от структуры твердых растворов и CuInTe_2 и не обеспечивает формирования максимума экситонного поглощения. Так, структура сфалерита, которая предполагается здесь для наночастиц CuInTe_2 , приводит к более выраженному квантово-размерному эффекту, поскольку при более высокой симметрии существует вероятность вырождения ряда уровней энергии, что может привести к увеличению E_g по сравнению с решеткой халькопирита тетрагональной симметрии массивного полупроводника [15,16]. Следовательно, спектры образцов с частицами CuInTe_2 содержат только вклад от сфалеритной составляющей, с чем и связаны их незначительные изменения в процессе термообработки. Значительные изменения в спектрах происходят при трансформации кристаллической решетки, стимулированной нагреванием стекла.

Кристаллическую структуру наночастиц CuInSe_2 , по-видимому, следует отнести к тетрагональной решетке халькопирита. Несовершенством сформированных наночастиц, их термодинамической нестабильностью можно объяснить отсутствие либо слабое проявление экситонных максимумов на кривых оптической плотности в нетермообработанных образцах. Для наночастиц твердых растворов, по-видимому, характерна смешанная структура, имеющая халькопиритную и сфалеритную составляющие. На диаграмме состояния $\text{CuInSe}_2\text{--CuInTe}_2$ в интервале $950\text{--}1070\text{ К}$ имеется двухфазная область, в которой существуют две отдельные фазы с кристаллической структурой халькопирита (c) и сфалерита (s)

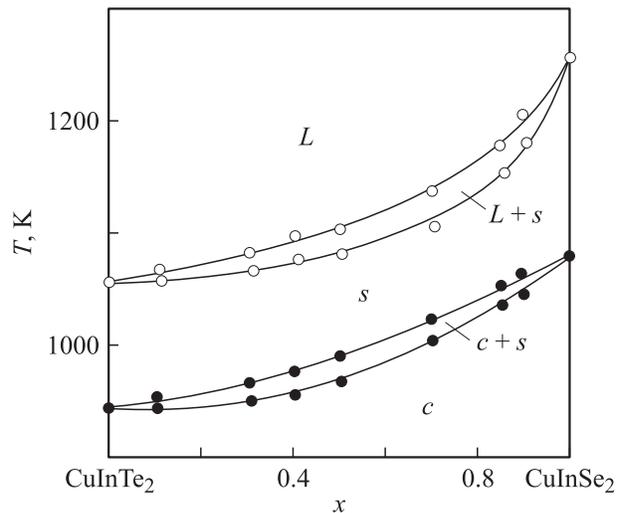


Рис. 4. Диаграмма состояния системы $\text{CuInSe}_2\text{--CuInTe}_2$ [22]. L — жидкая фаза.

(рис. 4) [22]. Возможность сосуществования двух нанофаз с различной кристаллической структурой предлагалась, например, для частиц ZrO_2 [31] и в нашем случае может быть обоснована тем фактом, что кристаллические решетки типов халькопирита и сфалерита не сильно отличаются между собой, а точнее — халькопиритная состоит из двух сфалеритных частей, в которых позиции двух пар атомов Cu и In меняются местами.

Отдельного обсуждения заслуживает вариант твердого раствора CuInSeTe , для него нет особенностей на диаграмме состояния, но он экстремален по ряду физических свойств в системе твердых растворов $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ [27,32]. На рис. 3 до вторичной термообработки спектры стекол с частицами CuInSeTe не имеют максимума (рис. 3, *a*, кривая 3), а в образцах, термообработанных при $500\text{--}550^\circ\text{C}$, максимумы имеются, но выражены слабее (рис. 3, *b, c*) по сравнению с твердыми растворами другого состава, однако при 600°C максимум хорошо заметен (рис. 3, *d*). В этом случае и в спектрах пропускания (рис. 2, *d*, кривая 3) стекла с частицами обнаруживают наиболее значительные изменения. Можно предполагать, что этому составу твердых растворов соответствует максимальное разупорядочение, так как при одинаковом числе атомов селена и теллура нет предпочтительности решетки CuInSe_2 или CuInTe_2 .

При уменьшении размеров частиц различие энергий кристаллических решеток может увеличиваться за счет вклада поверхностной энергии, и двухфазное состояние может оказаться для некоторых составов твердых растворов термодинамически выгодным, что и обуславливает появление максимумов экситонного поглощения сфалеритной фазы. С другой стороны, термообработка способствует протеканию процессов разделения фаз, в результате происходит усложнение спектров как в видимой, так и в ИК областях, смещение положения края поглощения и эволюция экситонных максимумов. Ответ

на вопрос о предполагаемом вкладе той или иной фазы можно получить после исследования фазового состава стекол с наночастицами при различных x на разных этапах термообработки.

4. Заключение

Исследован процесс формирования наночастиц соединений с общей формулой $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) в стеклянной матрице путем прямого введения соответствующих синтезированных кристаллических полупроводников в шихту стекла и влияние вторичной термообработки стекол на их структуру и оптические свойства. Можно сформулировать следующие основные результаты.

1) Электронно-микроскопическое исследование позволило установить, что фаза полупроводника в охлажденном стекле представлена наночастицами со средними размерами 15–30 нм. Механизм образования частиц, вероятно, связан с распадом пересыщенного раствора полупроводника в стекле и носит универсальный характер при используемом способе приготовления стекол, аналогичен наблюдаемому в стеклах с наночастицами $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) [11], $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) [25].

2) Оптические свойства стекол, содержащих наночастицы $\text{CuInSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$, сложным образом зависят от соотношения $[\text{Se}]/[\text{Te}]$ в вводимом соединении, и наблюдается аномалия в свойствах для соотношения $[\text{Se}]/[\text{Te}] = 1$ ($x = 0.5$), что связывается с соответствующей аномалией для макроскопического CuInSeTe .

3) Эффект вторичной термообработки не одинаков для стекол с наночастицами, имеющими разное соотношение $[\text{Se}]/[\text{Te}]$, и проявляется как в положении края собственного поглощения в ближней ИК области, так и в экситонных максимумах в области 550–580 нм. Наибольшие изменения имеют место для соединений, содержащих и селен, и теллур (промежуточные составы — $0.3 \leq x \leq 0.7$), что связывается с изменениями кристаллической решетки наночастиц между типами халькопирита и сфалерита (последняя, предположительно, стабилизируется для частиц обогащенных теллуром при быстром остывании стекол).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Белоруссии.

Авторы выражают благодарность А.В. Капарихе за помощь в проведении электронно-микроскопического эксперимента.

Список литературы

- [1] А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах* (М., Химия, 2000).
- [2] А.И. Гусев. *Нанокристаллические материалы: методы синтеза и свойства* (Екатеринбург, Уральское отд. РАН, 1998).
- [3] S.V. Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals* (Cambridge, Cambridge University Press, 1998).
- [4] N. Peyghambarian, E. Hanamura, S.W. Koch, Y. Masumoto, E.M. Wright. In: *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, ed by A.S. Edelstein, R.C. Cammarata (Institute of Physics Publ., Bristol, 1996) p. 395.
- [5] N.R. Kulish, V.P. Kunets, M.P. Lisitsa. *Opt. Eng.*, **34**, 1054 (1995).
- [6] В.А. Гайсин, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Б.В. Новиков, В.Д. Петриков, А.А. Липовский, Д.Л. Федоров, М.А. Ястребова. *ФТТ*, **41**, 1505 (1999).
- [7] Sh. Mochizuki, K. Umezawa. *J. Phys.: Condens Matter*, **8**, 7509 (1996).
- [8] N.F. Borrelli, D.W. Smith. *J. Non-Cryst. Sol.*, **180**, 25 (1994).
- [9] A.D. Andreev, E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii. *J. Appl. Phys.*, **88**, 750 (2000).
- [10] И.В. Боднар, А.П. Молочко, Н.П. Соловей. *Неорг. матер.*, **22**, 1226 (1993).
- [11] И.В. Боднар, А.П. Молочко, Н.П. Соловей, В.С. Гурин. *Неорг. матер.*, **33**, 23 (1997).
- [12] И.В. Боднар, А.П. Молочко, Н.П. Соловей. *Журн. прикл. спектроскопии*, **63**, 264 (1996).
- [13] В.С. Гурин, В.В. Свиридов, А.С. Ляхов, Е.А. Тявловская, К.Н. Каспаров. *Журн. неорганической химии*, **41**, 5 (1996).
- [14] H. Grisar, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, M.A. Slifkin, A.M. Weiss. *Inorg. Chem.*, **42**, 7148 (2003).
- [15] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968) с. 152.
- [16] Л.Л. Казмерски, С. Вагнер. В кн.: *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики*, под ред. Т. Коутса, Дж. Микина (М., Мир, 1988) с. 62.
- [17] В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгусев. *Оксиды с примесной разупорядоченностью* (М., Наука, 1987).
- [18] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979) с. 165.
- [19] G.C. Bhar, R.C. Smith. *Phys. Status Solidi A*, **13**, 157 (1972).
- [20] *Physics of Ternary Compounds. Landolt-Boernstein, New Series, Group III* (Springer Verlag, Berlin, 1985) v. 17-h, p. 47.
- [21] И.В. Боднар, А.П. Молочко, Н.П. Соловей. *Неорг. матер.*, **36**, 1527 (2000).
- [22] И.В. Боднар, И.А. Забелина, Б.В. Корзун, А.П. Чернякова. *Журн. неорганической химии*, **36**, 1062 (1991).
- [23] И.В. Боднар, В.С. Гурин, А.П. Молочко, Н.П. Соловей, П.В. Прокошин, К.В. Юмашев. *Журн. прикл. спектроскопии*, **67**, 350 (2000).
- [24] А.А. Аппен. *Химия стекла* (Л., Химия, 1974) с. 354.
- [25] И.В. Боднар, В.С. Гурин, А.П. Молочко, Н.П. Соловей, П.В. Прокошин, К.В. Юмашев. *ФТП*, **36**, 317 (2002).
- [26] В.В. Голубков, А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Цехомский. *Физика и химия стекла*, **7**, 397 (1981).
- [27] И.В. Боднар, И.А. Забелина. *Журн. прикл. спектроскопии*, **60**, 320 (1994).
- [28] N. Yamamoto, S. Ishida, H. Horisaka. *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**, 1780 (1989).
- [29] F.J. Pern, R. Noufi, A. Mason, A. Franz. *Thin Sol. Films*, **202**, 1299 (1991).

- [30] J. Vedel, L. Thouin, D. Lincot. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2173 (1996).
- [31] В.Я. Шевченко, А.Е. Мадисон, В.Б. Глушкова. *Физика и химия стекла*, **27**, 419 (2001).
- [32] L.I. Soliman. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **32**, 166 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation and optical properties of $\text{CuInSe}_x\text{Te}_{2(1-x)}$ nanoparticles in the silicate glass matrix

I.V. Bodnar', N.P. Solovej, V.S. Gurin, A.P. Molochko*

Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belorussia

* Physico-Chemical Research Institute,
Belorussian State University,
220080 Minsk, Belarussia

Abstract The glasses with nanoparticles of $\text{CuInSe}_x\text{Te}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) semiconductor compounds were prepared by a high-temperature melt of the mixtures of glass-forming components and corresponding bulk compounds. Nanoparticles of an average size of 15–30 nm have been formed in the glasses, and features of the particles are similar for materials with various x . Optical absorption of the glasses are studied in the visible and near-IR range (the fundamental absorption edge). A secondary heat treatment of the glasses was examined also. The nature of optical changes due to variation of the compounds composition ($[\text{Se}]/[\text{Te}]$ ratio) is associated with possible transformations of crystal structures in nanoparticles.