

также надо учитывать при практическом использовании фоторефрактивных элементов.

- [1] A.Partovi, J.Millerd, E.M.Garmire, M.Ziari, W.H.Steier, S.B.Trivedi, M.V.Klein, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 846 (1990).
- [2] А.А.Борщ, М.С.Бродин, В.И.Волков, В.И.Руденко, *Квантовая электроника*. **25**, 69 (1998).
- [3] I.N.Agishev, A.L.Tolstik, V.N.Yakimovich, O.K.Khasanov, *Control of Laser Beam Characteristics and Nonlinear Methods for Wavefront Control*. Proc. SPIE, **4353**, 125 (2001).
- [4] K.Shcherbin, F.Ramaz, B.Farid, B.Briat, H.Bardeleben, *OSA TOPS "Advances in Photorefractive Materials, Effects, and Devices"*, **27**, 54 (1999).
- [5] W.Jantsch, G.Bruntaler, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 666 (1985).
- [6] R.B.Bylisma, P.M.Bridenbaugh, D.H.Olson, A.M.Glass, *Appl. Phys. Letts.* **51**, 889 (1987).
- [7] H.J.Hoffman. *J. Opt. Soc. Am B.* **3**, 253 (1986).

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ

Алексеевко А.А.¹, Гурин В.С.², Бойко А.А.¹, Судник Л.В.³
Юмашев К.В.⁴, Прокошин П.В.⁴, Золотовская С.А.⁴

¹Гомельский государственный технический университет, Гомель, 246746, Беларусь;
e-mail: alexeevko@gstu.gomel.by

²НИИ физико-химических проблем, БГУ, Минск, Беларусь; e-mail: gurin@bsu.by

³НИИ порошковой металлургии, Минск, Беларусь

⁴НИУ Международный лазерный центр, Минск, Беларусь

1. Введение

Развитие микро- и оптоэлектроники требует создания новых микроструктур и материалов, обладающих управляемыми оптическими характеристиками. В случае присутствия объектов нанометрового размера в таких системах приобретают значение квантово-размерные эффекты, обуславливающие ряд новых физических свойств материала [1,2]. Для оптических приложений удобными являются допированные стекла, представляющие собой диэлектрические матрицы, содержащие стабильные наноразмерные полупроводниковые частицы. При размерах частиц порядка десятков нанометров и менее, в особенности в тех случаях, когда размеры сопоставимы с боровским радиусом экситона в полупроводнике, размерные эффекты определяют природу отклика системы на оптическое воздействие, и наблюдается ряд явлений, несвойственных для макроскопических полупроводниковых материалов. Одним из возможных путей для создания оптических материалов с наночастицами полупроводников является синтез кварцевого золь-гель стекла, который позволяет производить допирование стекол веществами различной химической природы. Золь-гель технология открывает широкие возможности для формирования как чистых стекол, так и материалов, содержащих частицы металлов и их соединений.

В настоящей работе рассматривается процесс приготовления и основные свойства золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида

меди. Селениды (и другие халькогениды) меди не являются широко изучаемыми полупроводниками в виде наночастиц и обнаруживают ряд особенностей по сравнению с более традиционными полупроводниковыми материалами, например классов I-VIII, II-VI, III-V, которые связаны с более сложным химическим поведением селенида меди, наличием многих кристаллических модификаций, склонностью к нестехиометрии и т.д.

2. Приготовление стекол

Первой стадией процесса приготовления стекол является получение гидратированного золя диоксида кремния с дальнейшим его гелированием. Переход геля SiO_2 в ксерогель (высокопористую стабильную матрицу) осуществляется простым высушиванием либо термообработкой по установленному режиму. Введение допирующих компонентов, из которых формируются наночастицы, осуществляется либо смешиванием первичного золя с солями металлов либо путем пропитки пористого ксерогеля в растворе соли. При дальнейшей термообработке на воздухе, в инертной атмосфере, в водороде, сероводороде либо в парах селена происходит ряд химических превращений с участием соединений металлов, и могут быть получены частицы металлов (в настоящей работе меди), их оксиды, халькогениды. Детально соответствующие процедуры изложены в работах [3-6].

3. Структурные характеристики стекол

Эволюция микроструктуры ксерогелей до состояния стекла исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Микрофотографии свежесколотой поверхности ксерогелей, прогретых при 600 и 1100^oC (рис. 1), показывают заметные изменения в размере глобулярных образований SiO_2 -матрицы, а при дальнейшем повышении температуры (1200^oC) микроструктура в РЭМ исчезает совсем, и материал становится стеклообразным. Рентгенографическое исследование как для пористых ксерогелей, так и для спеченных стекол указывает только на аморфную структуру, а кристаллических фаз SiO_2 не наблюдается.

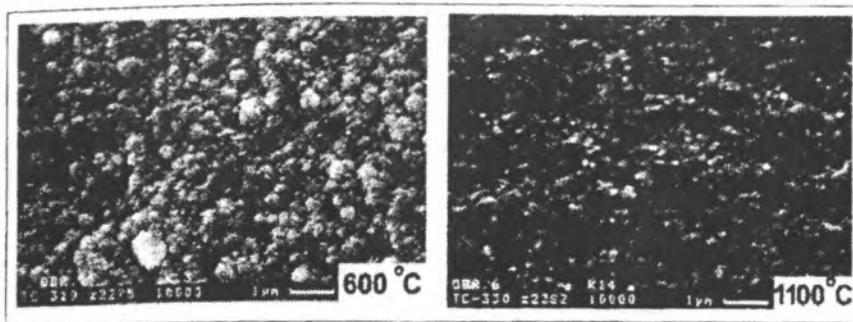


Рис. 1 Микрофотографии поверхности сколов ксерогелей, прогретых при разных температурах на воздухе

В процессе нагревания ксерогеля плотность его увеличивается довольно незначительно до температур 1000°C , оставаясь меньше 1 г/см^3 , а далее резко возрастает, и в состоянии стекла достигает значения около 2 г/см^3 .

Процесс спекания допированных соединениями меди ксерогелей на воздухе до состояния стекла приводит к формированию наночастиц оксида меди (преимущественно Cu_2O по измерениям их фотолюминесценции). Типичные микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показаны на рис. 2.



Рис. 2 Микрофотографии частиц оксида меди в кварцевом золь-гель стекле

При спекания в атмосфере водорода легированных солями меди ксерогелей или при термообработке в водороде (при температурах 500°C и выше, достаточной для протекания реакции восстановления)

спекенных на воздухе легированных стекол имеет место формирование коллоидных частиц металлической меди (рис. 3), которые в оптических спектрах проявляются как характерный пик в области 550-600 нм, и такие стекла имеют ярко-красную окраску. Частицы имеют форму близкую к

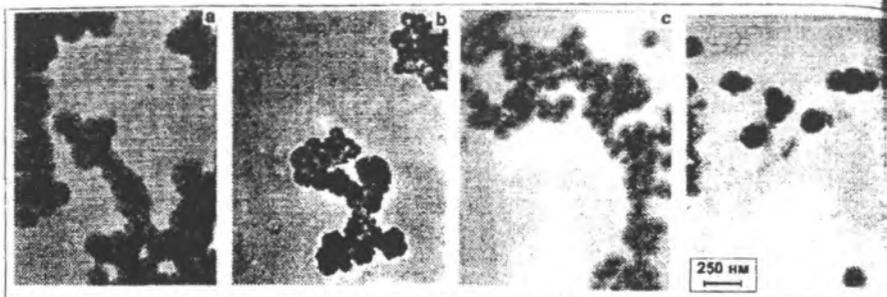


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии наночастиц соединений меди, полученных в золь-гель стекле, сформированном на основе ксерогеля, пропитанного в растворе нитрата меди концентрацией 3 ммоль/л (a,c,d) и 1 ммоль/л (b). Другие условия обработки: (a) прогрев ксерогеля в водороде (600°C , 1ч) и спекание на воздухе (1200°C); (b) спекание ксерогеля в водороде (1200°C); (c) прогрев ксерогеля в водороде (600°C , 1ч), затем в H_2S (400°C , 1ч) и спекание (1200°C) в замкнутом объеме; (d) прогрев ксерогеля в водороде (600°C , 1ч), затем спекание (1200°C) в парах селена в замкнутом объеме.

сферической форму и размеры в интервале 10-100 нм, что в значительной степени определяется количеством меди, содержащейся в матрице и регулируется концентрацией допанта на соответствующей стадии их приготовления.

Химическая природа процессов, приводящих к формированию рассматриваемого ряда соединений меди на разных стадиях обработки ксерогелей и стекол, в целом понятна, однако, подлежат исследованию особенности состояния наночастиц оксидов, сульфидов и селенидов меди в связи с тем, что эти соединения могут существовать в виде разнообразных фаз переменного состава, и большое значение имеют как размер частиц, так и их локализация в матрице SiO_2 , внутри которой также протекает ряд химических процессов на разных стадиях приготовления допированных стекол. Вследствие высокой пористости ксерогелей, сохраняющейся при их термообработке вплоть до $1000\text{-}1100^{\circ}\text{C}$, при спекании на воздухе происходит образование оксидов меди, которые в водороде восстанавливаются до металла. При этом размеры частиц существенно изменяются.

Сульфиды меди формируются при взаимодействии сероводорода с оксидами, и стехиометрия конечного продукта Cu_xS зависит от температурно-временных параметров процесса [3-6]. Такой процесс сульфидирования может протекать только с пористыми ксерогелями, а матрица спеченного стекла препятствует реакции с частицами оксидов меди. Частицы Cu_xS формируются при спекании ксерогеля до стекла из сульфида, находящегося в порах, в условиях, предотвращающих его окисление, и их размер определяется возможностью роста в спекаемой матрице. Высокая температура этого процесса и обуславливает образование довольно крупных частиц (обычно более 10 нм).

Селениды меди не могут быть получены аналогично сульфидам вследствие неустойчивости селеноводорода, и для формирования наночастиц Cu_xSe использована реакция металлической меди с парами селена, которая также протекает на стадии высокопористого ксерогеля. Температура плавления селенидов меди ниже, чем температура спекания матрицы, поэтому процесс образования частиц Cu_xSe внутри спекаемой SiO_2 -матрицы можно представить как конденсация из расплава, следствием чего является близкая к сферической форма частиц, и эффективный рост частиц до десятков нанометров. Частицы меньшего размера получают при снижении концентрации меди, вводимой на той или иной стадии золь-гель процесса.

4. Оптические свойства стекол с наночастицами селенида меди

Спектры поглощения стекол, содержащих наночастицы селенида меди, сформированных как при различных концентрациях введенной меди, так и при варьирования технологических параметров процесса (табл. 1), приведены на рис. 4. Они имеют две основных особенности: край фундаментального поглощения полупроводника в области 500-600 нм и

Таблица 1.

Технологические параметры формирования золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди

Номер образца (соотв. кривым рис. 4)	Концентрация $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в спиртовом растворе для пропитки ксерогелей, ммоль/л	Температура обработки ксерогеля с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в водороде, $^{\circ}\text{C}$	Парциальное давление паров Se при финишном спекании, ат
1	1,8	900	1
2	6	700	
3	6	500	
4	6	600	
5	1	500	
6	0,5	600	
7	3	600	

интенсивную полосу в ближней ИК-области. Положение края соответствует незначительному высокоэнергетическому смещению за счет размерного эффекта с учетом того, что ширина запрещенной зоны монокристаллического Cu_2Se составляет $\sim 1,2$ эВ и несколько повышается при переходе к селениду CuSe и другим промежуточным составам [7]. Появление интен-

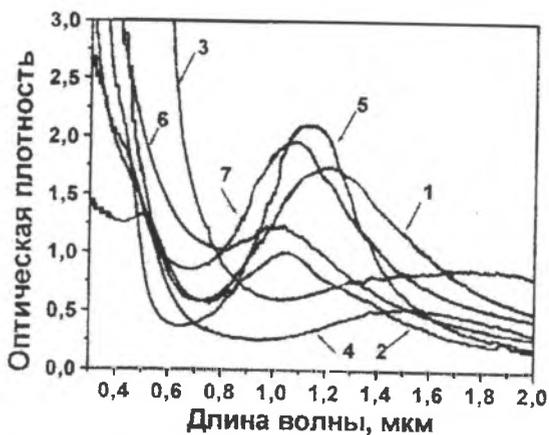


Рис. 4. Влияние технологических режимов формирования золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди на вид их спектров поглощения.

сивной полосы поглощения в ближней ИК-области с максимумом 1,0-1,3 мкм является специфической особенностью стекол, содержащих халькогениды меди и не наблюдается в случае наночастиц других полупроводников, являясь следствием присутствия фазы селенида меди в высокодисперсном виде,

когда значительный вклад в поглощение света вносят поверхностные состояния частиц. Условия обработки в водороде и концентрация меди являются взаимно конкурирующими процессами, влияющими вместе на интенсивность и ширину максимума при 1,0-1,3 мкм.

Из проведенных данных можно заключить, что при одинаковой температуре обработки в водороде изменение концентрации меди в легирующем растворе (образцы №4, 6, 7) может вызывать как снижение интенсивности максимума поглощения (№6), так и уменьшение его интенсивности и резкое смещение его в более красную область (№ 4). В то же время, и при одинаковой концентрации меди, но разной температуре ее восстановления в водороде (образцы №3-5) изменения вида спектров также весьма значительны. Для образца №1 наблюдается смещение максимума поглощения по сравнению с образцами №6,7, и это можно ассоциировать с уменьшением соотношения Se/Cu в образующихся частицах. Таким образом, выбор режима формирования наночастиц позволяет регулировать положение полосы поглощения и использовать стекла для разработки оптических элементов с выраженным нелинейно-оптическим откликом, максимальным на той или иной длине волны. Для образцов стекол, легированных селенидом меди, была установлена возможность их функционирования в качестве пассивных затворов в лазерах с непрерывной диодной накачкой, работающих в диапазоне длин волн 1.0-1.3 мкм, эффективность модуляции добротности составляла до 10% [8].

5. Выводы

1. Разработана технология приготовления кварцевых золь-гель стекол, допирование которых возможно различными соединениями металлов.
2. Исследован характер структурообразования SiO_2 -ксерогелей в процессе термообработки, сопровождающейся превращением пористого ксерогеля в аморфное стекло и формирование наночастиц меди, оксидов меди и халькогенидов меди в них.

3. Изучены оптические свойства стекол, содержащих наночастицы указанных соединений меди и на примере селенидов меди показаны возможности регулирования положения и интенсивности полосы поглощения в ближней ИК-области, которая имеет значение для разработки нелинейно-оптических элементов.

Работа выполнена в рамках междувузовских программ «Лазерные материалы, системы и технологии нового поколения, физические основы создания и применения» и «НАНОЭЛЕКТРОНИКА» Министерства образования РБ.

Список литературы

- [1] S.V. Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals* (Cambridge University Press, Cambridge. 1998).
- [2] *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследований* / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса (М., Мир, 292с., 2002).
- [3] V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, I.M. Melnichenko, E.N. Poddenezhny, A.A. Alexeenko, K.V. Yumashev, *J. Non-Cryst. Solids*, **232/234**, 162 (1998).
- [4] V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko, I.M. Melnichenko, V.P. Mikhailov, K.V. Yumashev, M.A. Malyarevich, *Functional Materials* **6**, 464 (1999).
- [5] V.S. Gurin, A.A. Alexeenko, V.B. Prakapenka, D.L. Kovalenko, K.V. Yumashev, P.V. Prokoshin, *Mater. Sci.* **20**, 29 (2002).
- [6] V.S. Gurin, V.B. Prakapenka, D.L. Kovalenko, A.A. Alexeenko, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 961 (2003).
- [7] В.В. Горбачев. *Полупроводниковые соединения $A_2^{II}B^{VI}$* (М., Металлургия, 1980).
- [8] K.V. Yumashev, N.N. Posnov, I.A. Denisov, P.V. Prokoshin, V.P. Mikhailov, V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 572 (2000).