

10,12,16

Фото- и термо-индуцированные эффекты в нанокompозите $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{Au}$ /полимер

© Т.Э. Зедоми¹, Л.В. Котова^{1,2,¶}, Д.Л. Федоров², О.С. Комарова², Ю.Э. Бурункова³,
В.Е. Тарасов³, В.П. Кочерешко¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Балтийский государственный технический университет „Военмех“ им. Д.Ф. Устинова,
Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный исследовательский университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: kotova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 15 октября 2025 г.

В окончательной редакции 15 октября 2025 г.

Принята к публикации 17 октября 2025 г.

В данной работе исследуются оптические свойства нанокompозитов, состоящих из нанокристаллов As_2S_3 с добавлением наночастиц Au, интегрированных в полимерную матрицу на основе акриловых мономеров. Целью исследования является анализ фото- и термоиндуцированных изменений спектров пропускания света в видимом и ближнем ИК-диапазонах, а также выявление механизмов, ответственных за эти эффекты. Экспериментальная методика включает синтез композитов путем смешивания растворов наночастиц As_2S_3 и Au с последующей полимеризацией, измерения спектров пропускания, а также анализ урбаховского края фундаментального поглощения. Ключевые результаты демонстрируют противоположные тенденции по сравнению с объемными пленками As_2S_3 : термопотемнение и сдвиг края поглощения в длинноволновую сторону после термического отжига (до 150 °C), а также обратный фотоиндуцированный сдвиг в коротковолновую сторону при облучении лазером с длиной волны 532 nm (мощность 20 W/cm²). Добавление Au усиливает эти эффекты за счет плазмонных взаимодействий. Полученные результаты открывают перспективы для применения таких композитов в оптоэлектронике, голографии и устройствах с управляемыми оптическими свойствами.

Ключевые слова: нанокompозиты, нанокристаллы, полимер, управляемые оптические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61980.277-25

1. Введение

Современные тенденции в материаловедении и нанотехнологиях направлены на поиск и исследование функциональных материалов, свойствами которых можно эффективно управлять внешними воздействиями, такими как свет, электрическое поле или температура. В этом контексте особый интерес представляют халькогенидные стеклообразные полупроводники [1], в частности трисульфид мышьяка (As_2S_3), благодаря их уникальным фотоиндуцированным эффектам [2]. Эти материалы демонстрируют значительные изменения оптических, электрических и структурных свойств под действием света, что делает их перспективными для применения в оптоэлектронике, фотонике, голографической записи и энергонезависимой памяти [3].

Исследование фотоиндуцированных процессов в халькогенидных стеклах важно не только для фундаментального понимания природы взаимодействия света с электронной системой кристалла в аморфных и нанокристаллических системах, но и для разработки новых функциональных материалов с управляемыми свойствами [4,5].

As_2S_3 относится к классу стеклообразных полупроводников, обладающих высокой чувствительностью к оптическому излучению. Наиболее изученными фотоиндуцированными явлениями в этом материале являются: увеличение оптического поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра при облучении светом с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны и фотоиндуцированный длинноволновый сдвиг края поглощения [6]; фотоупорядочение — перестройка локальной атомной структуры в направлении более упорядоченного состояния, сопровождающаяся изменением показателя преломления [7]; фотодиффузия — миграция атомов под действием света, приводящая к изменению химического состава и морфологии поверхности [8].

Эти эффекты обусловлены сложной комбинацией электронных и структурных процессов [9], включая: разрыв и перестройку химических связей (например, переход от пирамидальных As_2S_3 единиц к более слоистым структурам); генерацию и перераспределение дефектов (вакансии, междоузельные атомы, координационно-недостаточные центры); изменение электронной структуры, включая образование локализованных состояний в запрещенной зоне [10].

В отличие от объемного стеклообразного As_2S_3 , его нанокристаллические аналоги демонстрируют ряд преимуществ: квантово-размерные эффекты приводят к изменению ширины запрещенной зоны и плотности состояний, что влияет на спектральную зависимость фотоиндуцированных процессов. Большая удельная поверхность способствует усиленному взаимодействию с излучением и ускоренной диффузии атомов. Контролируемая морфология (размер, форма, кристалличность) позволяет тонко настраивать фотоотклик материала [11].

Экспериментально установлено, что уменьшение размера нанокристаллов As_2S_3 до 5–20 nm приводит к значительному увеличению скорости фотоиндуцированных изменений по сравнению с массивными образцами [12]. Это связано как с повышенной концентрацией поверхностных дефектов, так и с изменением механизмов релаксации возбужденных состояний.

Особый интерес представляют наноконкомпозиты As_2S_3 с металлическими наночастицами, где плазмонные эффекты могут усиливать взаимодействие этих нанокристаллов со светом [13].

В данной статье исследовались оптические свойства полимерного композита с наночастицами сульфида мышьяка [14], изучены спектры пропускания поляризованного света в наноконкомпозитах из нанокристаллов As_2S_3 с добавлением Au в полимерной матрице. Измерены параметры поляризации света прошедшего через пленки такого композита при комнатной температуре, после отжига при температуре до 140 °C и при последующем после отжига облучении. Наблюдался эффект изменения оптических свойств наночастиц трисульфида мышьяка в полимерной матрице — увеличение поглощения и сдвиг края поглощения в длинноволновую сторону после отжига, а также фотоиндуцированный сдвиг края поглощения в коротковолновую сторону и уменьшение поглощения, который противоположен тенденциям, известным для толстых пленок стеклообразного As_2S_3 .

2. Эксперимент

Процесс получения композита, включает в себя несколько этапов. Сначала в условиях полной темноты и без доступа кислорода, при комнатной температуре, осуществляется растворение халькогенидного стекла As_2S_3 (0.1 g) в смеси диэтиламина (3 ml) с низкомолекулярными гидроксиламинами (4 mass.%). После этого к полученному раствору добавляют наночастицы золота, и смесь выдерживается при 35 °C до постоянной массы. Следующий шаг: в раствор добавляются жидкие акриловые мономеры. Используются 2 феноксиэтилакрилат и диуретан диметакрилат, содержащий две метакриловые группы и как минимум две уретановые группы. Смесь перемешивают в течение 5 h для гомогенизации. Далее в смесь вводится инициатор полимеризации — бис(циклопентадиенил) бис(2,6-дифтор-3-(1-пиррил) фенил)титан. После добавления инициатора смесь переме-

шивают в течение одного часа. После завершения всех этих этапов, полученная композиция должна храниться в темноте при температуре 25 °C.

В результате смешивания растворов As_2S_3 и Au происходит взаимодействие между двумя типами наночастиц. Это взаимодействие можно объяснить процессом вытеснения ионами мышьяка, содержащимися в As_2S_3 , поверхностных лигандов, которые находятся на наночастицах золота. Такие лиганды, как глутатион, дитиотреитол или цистеин, могут быть вытеснены ионами мышьяка [15].

При растворении As_2S_3 в пропилаmine, происходит замещение атома сульфида на алкиламино группу, которая присутствует в пропилаmine. В этом процессе дополнительный водород, находящийся в алкиламмониевой группе мышьяка, отщепляется, и образуется группа $R-NH^{3+}$. Эта группа затем связывается с группой $C-S-$, расположенной на поверхности Au. Это увеличивает количество отрицательно заряженных связей S на поверхности Au, которые позже ковалентно связываются с Au. В результате этих химических взаимодействий формируются пирамидальные кластеры As_2S_3 , которые располагаются вокруг наночастиц золота [16]. Смесь мономеров является матрицей, в которой равномерно распределяются наночастицы. Аминогруппы мономеров диуретан диметакрилата (UDMA) и фенильное кольцо мономера 2-феноксиэтилакрилата активно взаимодействуют с наночастицами As_2S_3 , изменяя их поверхность. Это взаимодействие улучшает совместимость неорганических наночастиц с органической акриловой матрицей. Кроме того, присутствие мономера UDMA в растворе способствует образованию полимерной сетки, что, в свою очередь, увеличивает долговечность и стабильность этих структур.

Метод получения наночастиц сульфида мышьяка посредством их растворения в диэтилаmine вместе с гидроксиламином позволяет осуществлять полимеризационные реакции, что, в свою очередь, придает наноконкомпозиту обратимые фоточувствительные характеристики и нелинейные оптические свойства. Полученные пленки, длительное время сохраняет свои оптические характеристики [17].

Исследовались два вида образцов: изготовленные как описано выше, и подвергнувшиеся отжигу при температуре 140 °C (рис. 1, *a, b*).

Спектры пропускания полученных образцов измерялись в области энергий 1.5–3.0 eV. Свет галогенной лампы проходя через диафрагму и линейный поляризатор падал на образец. Размер светового пятна на образце составлял порядка 1 mm². После прохождения через образец свет проходил через систему поляризаторов и/или фазовую пластинку ($\lambda/4$) и фокусировался на щель спектрографа. Для измерения спектра использовался спектрограф с фокусным расстоянием 0.5 М оснащенный ПЗС детектором. Спектральное разрешение всей системы составляло порядка 2 Å. Измерения проводились сразу после изготовления образцов и после отжига при

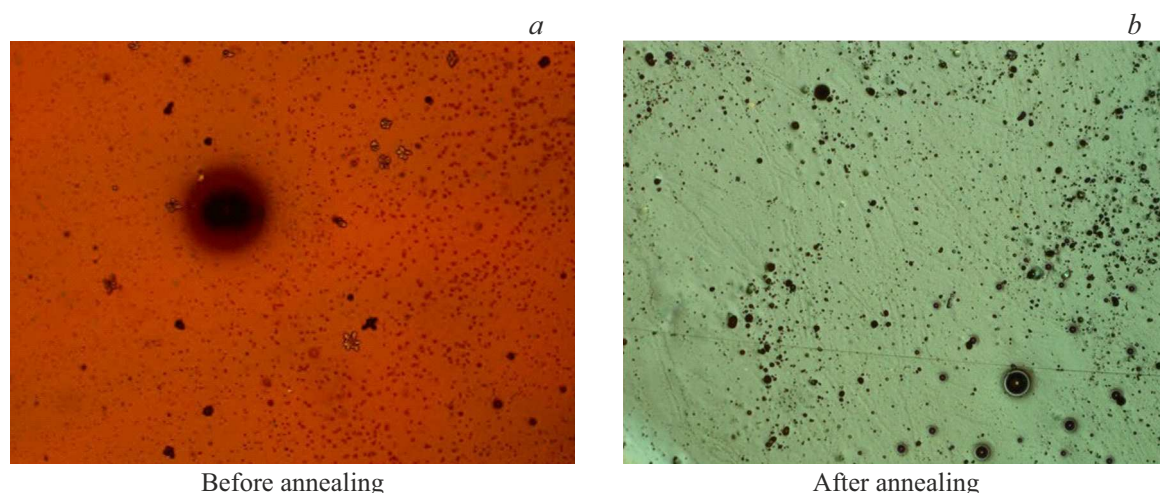


Рис. 1. Изображение поверхности образцов нанокompозита $As_2S_3 + Au$ /полимер. *a)* до отжига, *b)* после отжига.

температуре $140^\circ C$ в течение 60 min. Кроме этого, измерялось воздействие на образец лазерного излучения с длиной волны 532 nm и плотностью мощности $20 W/cm^2$.

В спектрах наблюдалось явление реверсивного оптического пропускания. А именно: после отжига пленки при температуре $140^\circ C$ в течение одного часа происходит смещение края оптического поглощения в сторону низких энергий и увеличение поглощения. Уменьшение времени отжига приводило к уменьшению сдвига и к более слабому влиянию на поглощение. После облучения пленок светом с энергией кванта 2.32 eV, основной край оптического поглощения смещается обратно к более высоким энергиям (рис. 2). Было обнаружено, что обратимость этого эффекта зависит не от самой интенсивности засветки, но от дозы облучения. Этот эффект обратимости был многократно воспроизводимым на образцах, содержащих 0.01% на объем золота.

В образцах, содержащих только частицы трисульфида мышьяка, но не содержащих частиц золота, фотоиндуцированная обратимость сдвига и поглощения была заметно меньше.

Как видно из рис. 2, *a* в образце, не содержащем частиц золота термо-индуцированный сдвиг края поглощения составлял порядка 400 meV, при начальном положении края 2.53 eV. Обратный, фотоиндуцированный сдвиг не превышал 40 meV.

В образце, содержащем 0.01 объемный процент золота (рис. 2, *b, c*) до всех внешних воздействий, край поглощения наблюдался на длине волны 450 nm (2.75 eV), что на 200 meV больше ширины запрещенной зоны кристаллического As_2S_3 при комнатной температуре. После отжига в течении часа при температуре $140^\circ C$ край поглощения смещался к длине волны 500 nm (2.48 eV). После дополнительного лазерного облучения с энергией кванта 2.32 eV с плотностью мощности $20 W/cm^2$ в течении часа край поглощения возвращался практически в его первоначальное положение.

Из рис. 2, *c* видно, что помимо изменения ширины запрещенной зоны имеет место изменение пропускания света в области „прозрачности“ образца при этом изменяется и наклон кривой пропускания. Похожие явления наблюдалось в различных халькогенидных стеклах и известны как „photo-darking“ [18,19]. Однако в отличие от ранее описанных явлений в объемных материалах, для наночастиц сульфида мышьяка в полимерной матрице, наблюдался коротковолновый фотоиндуцированный сдвиг, а в результате отжига образца, край поглощения сдвигался в длинноволновую сторону. Поскольку сама полимерная матрица не показывала таких изменений, что было экспериментально проверено, то их следует связать с изменениями свойств халькогенидных включений.

Образцы демонстрируют стабильное сохранение изменённых оптических характеристик на протяжении длительного периода времени (нескольких суток). Данное свойство обуславливает их перспективность для практического применения в различных оптических системах.

3. Обсуждение результатов

Халькогенидные стекла As_2S_3 представляют собой частично упорядоченный полупроводник. Ширина запрещенной зоны объемного As_2S_3 в кристаллическом состоянии составляет 2.56 eV. В стеклообразной фазе она меняется от 2.1 до 2.5 eV в зависимости от способа приготовления образца. В наших образцах трисульфида мышьяка в полимерной матрице использовались наночастицы стеклообразного As_2S_3 , в которых из-за размерного квантования край поглощения был сдвинут в коротковолновую сторону. Оценка толщины нанокристаллов (с эффективной массой электрона $0.3-0.5m_0$) [20] дает толщину нанокристаллов в один — два монослоя. Образцы наночастицы имеют сильный разброс по размерам и по кристаллической

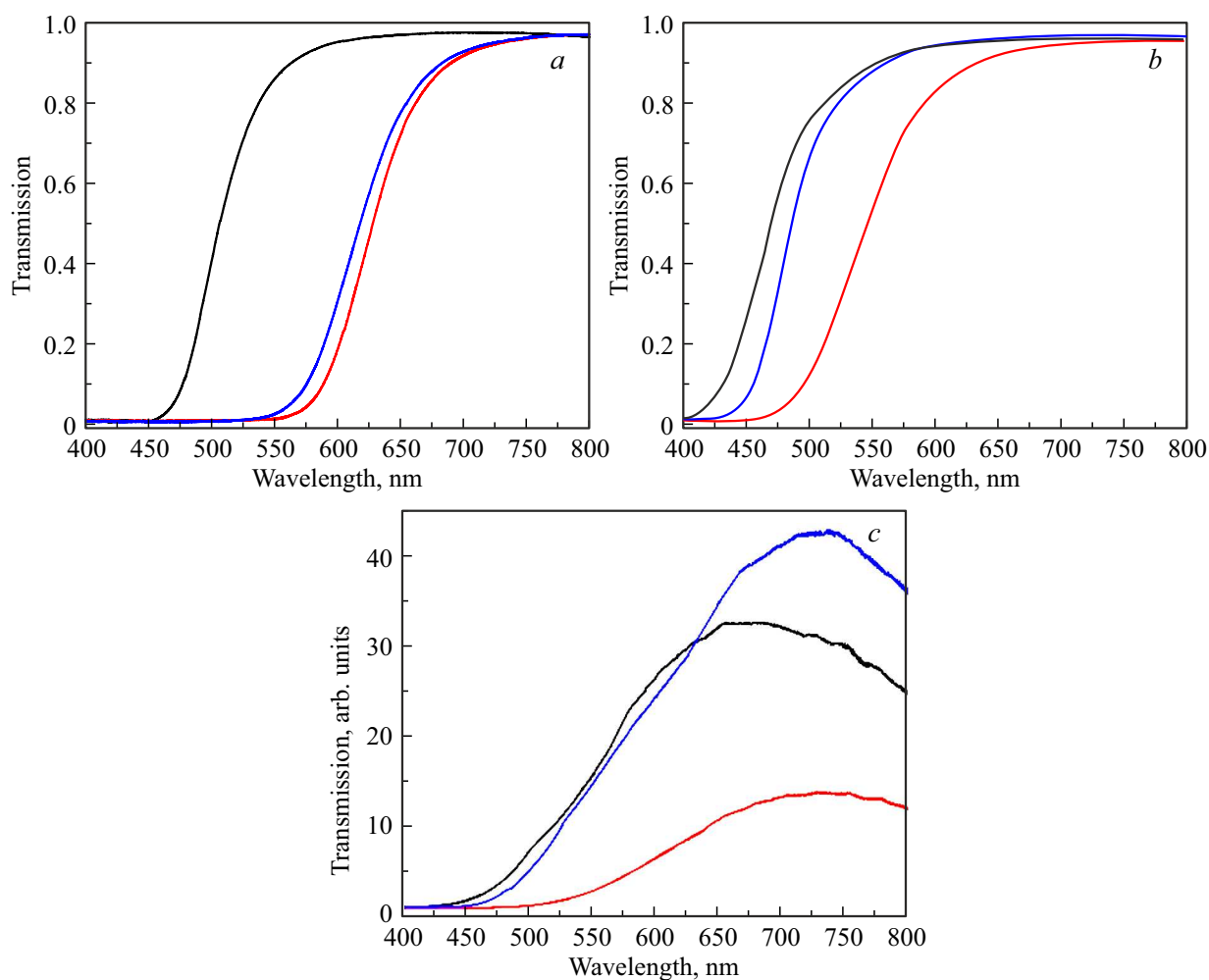


Рис. 2. Спектры пропускания образцов *a)* As₂S₃ не содержащий частиц Au нормированный на максимум пропускания; *b)* As₂S₃+Au нормированный на максимум пропускания; *c)* As₂S₃+Au в абсолютных единицах. Черные кривые — до всех воздействий; красные кривые после отжига в течении часа при температуре 140 °C; синие кривые после облучения с энергией кванта 2.32 eV и плотностью мощности 20 W/cm².

структуре. В результате край поглощения композита сильно размыт. Размытие края поглощения отражает наличие экспоненциального хвоста плотности локализованных состояний, связанного с дисперсией наночастиц по размерам, пространственной ориентации и свойствам.

Чтобы определить ширину хвоста неупорядоченных состояний в наших образцах мы воспользовались правилом Урбаха [21], согласно которому коэффициент поглощения вблизи края поглощения частично упорядоченного вещества описывается формулой:

$$\alpha(\omega) = a_0 \exp(E_0 - \hbar\omega/E_U)$$

где $\alpha(\omega)$ — коэффициент оптического поглощения, E_U — величина размытия края поглощения, E_0 — энергия края поглощения.

Эта зависимость представлена на рис. 3. Для размытия края поглощения образца, содержащего наночастицы золота (As₂S₃+Au) получаем величину размытия края

поглощения 0.612 eV до отжига и 0.810 eV после отжига. Для размытия края поглощения состава без золота (чистый As₂S₃) — 0.674 eV до отжига и 0.727 eV после отжига. Таким образом, отжиг вызывает увеличение неупорядоченности (ширина хвоста растет), а последующая засветка к ее уменьшению.

Очевидно, отжиг и засветка не может повлиять на разброс наночастиц по размерам и влияет только на их свойства. Термоиндуцированный сдвиг края поглощения в длинноволновую сторону сопровождающийся термopotемнением и фотоиндуцированный, обратный сдвиг в коротковолновую сторону связаны с электронными переходами в наночастицах трисульфида мышьяка и последующей структурной перестройкой.

Надежно установлено, что As₂S₃ имеет аморфную структуру, состоящую из слоёв (или цепей) атомов As и S, связанных ковалентно. В этой структуре много дефектов: оборванные связи и „неспаренные“ электроны (например, на атомах S).

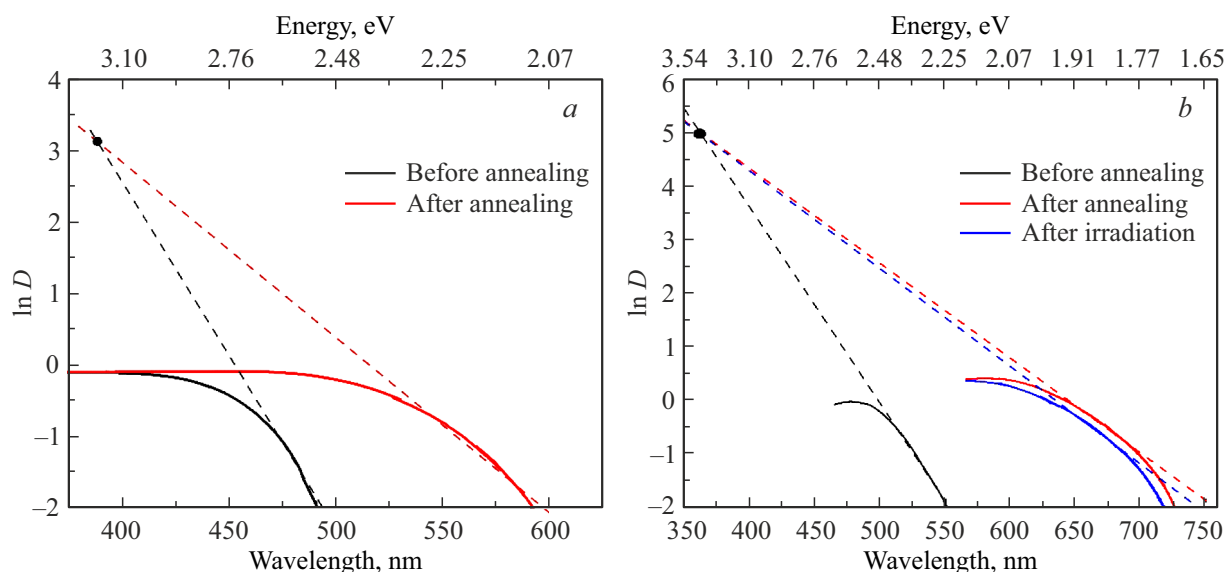


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента поглощения от длины волны. а) Композит с золотыми наночастицами, б) композит без золотых наночастиц.

При фотовозбуждении с энергией фотонов выше ширины запрещенной зоны генерируются электронно-дырочные пары. Эти пары не рекомбинируют сразу, а захватываются на дефектах. Захват электронов на дефектах приводит к локальным структурным перестройкам: изменение типов связей (например, от S–S к As–S или наоборот), формирование новых дефектов (например, пары с чередующейся валентностью As^3/As и S^2/S). Этот эффект метастабилен, поэтому аморфная структура „застывает“ в новом состоянии. В наноматериалах этот эффект усиливается из-за механических напряжений и размерного квантования.

Состояние стеклообразного вещества, его энергетическая структура и степень стеклования зависят от способа его приготовления. При очень медленном охлаждении расплава получается кристаллическое вещество, если скорость охлаждения большая, при охлаждении получится метастабильное стеклообразное состояние. В зависимости от условий приготовления будет получаться стеклообразное вещество с разной степенью неупорядоченности и разной энергией устойчивого состояния в конфигурационных координатах.

В нашем случае, нанокристаллы As_2S_3 образовывались из растворенного стеклообразного As_2S_3 . При растворении стекла в первую очередь растворялись наименее устойчивые кластеры с малой энергией связи. Нерастворенными оставались кластеры с большей энергией связи. После затвердевания в полимерной матрице оказывалось, что полученные нанокристаллы находятся не в состоянии с минимальной энергией, а в метастабильных устойчивых состояниях [22].

Температурный отжиг приводит к тому, что нанокластеры As_2S_3 , находящиеся в метастабильных состояниях с большей энергией, релаксируют в другие метастабиль-

ные состояния с меньшей энергией. При этом, если начальное состояние соответствует достаточно большой энергии, растет разброс состояний нанокластеров по энергиям. Одновременно уменьшается эффективная ширина запрещенной зоны.

Добавление наночастиц золота при его химическом взаимодействии с As_2S_3 может приводить к увеличению разнообразия метастабильных конфигураций в нанокластерах $As_2S_3 + Au$, а при отсутствии химического взаимодействия может способствовать фото индуцированным переходам с участием наноплазмонов.

В объемных образцах халькогенидных стеклах подобные фото- и термо-индуцированные явления изучаются уже более 40 лет, однако единой модели, описывающей все наблюдаемые особенности до сих пор не создано. Исследование нанобъектов (тонких пленок и наночастиц) только недавно началось, и эффект противоположных тенденций изменения оптических свойств пока не исследовался подробно. Не известны также и механизмы влияния наночастиц золота на эти фото- и термо-эффекты.

4. Заключение

В данной работе исследованы спектры пропускания света в нанокompозитах на основе нанокристаллов As_2S_3 с добавлением 0.01% Au в полимерной матрице. Изучались пленки композита: (а) после приготовления без внешних воздействий, (б) после термоотжига в течение часа при температуре до 140 °C и (с) после последующего интенсивного облучения с энергией кванта 2.32 eV плотностью мощности 20 W/cm² в течение часа.

Ключевые результаты демонстрируют изменения оптических свойств под влиянием отжига и облучения: тер-

моиндуцированный сдвиг края поглощения в длинноволновую область с увеличением поглощения (термозатемнение, thermodarkening), а также фотоиндуцированный сдвиг в обратную сторону с уменьшением поглощения (фото-прозрачность, photo transparency). Эти эффекты противоположны тем, что наблюдаются в толстых пленках трисульфида мышьяка. Введение наночастиц золота в композит с наночастицами As_2S_3 значительно усиливает оба типа изменений оптических свойств.

Все наблюдаемые явления объясняются структурной неустойчивостью решетки халькогенидного стекла As_2S_3 , что подчеркивает потенциал нанокомпозитов для приложений в оптической памяти и сенсорике. Данные результаты способствуют пониманию метастабильных переходов в халькогенидах и требуют дальнейших исследований для оптимизации свойств таких материалов. Полученные результаты будут способствовать разработке оптических переключающих устройств, элементов оптической памяти и сенсоров, где обратимые изменения поглощения под влиянием света и тепла могут использоваться для хранения данных или детектирования внешних воздействий [23].

Финансирование работы

Работа В.П.К., Л.В.К. и Т.Э.З. выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 24-22-20059) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с договором № 24-22-20059 от 22 мая 2024 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.A. Popescu. *Non-Crystalline Chalcogenides*. (Springer Dordrecht, 2000).
- [2] K. Shimakawa, A. Kolobov, S.R. Elliott. *Advances in Physics*, **44** (6), 475–588 (1995).
- [3] A. Zakery, S. R. Elliott. *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and Their Applications*. (Springer, Berlin, 2007).
- [4] M. Wuttig, N. Yamada. *Nature Mater* **6**, 824–832 (2007).
- [5] M.S. Nisar, X. Yang, L. Lu, J. Chen, L. Zhou. *Photonics*, **8**, 205 (2021).
- [6] A.V. Kolobov, K. Tanaka. *Chapter 2 — Photoinduced phenomena in amorphous chalcogenides: From phenomenology to nanoscale*, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices **5**, 47–90 (2001).
- [7] A. V. Kolobov, J. Tominaga. *Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena*, Springer Series in Materials Science (164), Springer, (2012).
- [8] K. Tanaka. *C.R. Chimie* **5**, 805–811 (2002).
- [9] K. Tanaka. *Semiconductors* **32** (8), 964–969 (1998).
- [10] A.V. Kolobov, V.G. Kuznetsov, M. Krbal, S.V. Zalotnov. *Materials* **16**, 6602 (2023).
- [11] C. Mihai, F. Jipa, G. Socol, A.E. Kiss, M. Zamfirescu, A. Velea. *Materials*, **17**, 798 (2024).
- [12] I.Z. Indutnyi, V.I. Mynko, M.V. Sopinsky, S.V. Mamykin. *Thin Solid Films* **824**, 140705 (2025).
- [13] S. Charnovych, N. Dmitruk, N. Yurkovich, M. Shplyak, S. Kokenyesi. *Thin Solid Films* **548**, 419–424 (2013).
- [14] J. Burunkova, S. Molnár, V. Sitnikova, D. Shaimadiyeva, G. Alkhalil, R. Bohdan, J. Bakó, F. Kolotaev, A. Bonyar, Skökényesi. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **30**, 9742–9750 (2019).
- [15] J. Duan, B. Liu, J. Liu. *Analyst* **145**, 5166–5173 (2020).
- [16] G. Alkhalil, J. Burunkova, A. Csik, B. Donczó, M. Szarka, P. Petrik, S. Kökényesi, N. Saadaldin. *Journal of Non-Crystalline Solids* **610**, 122324 (2023).
- [17] Ю.Э. Бурункова, Д.С. Свяжина, Р.О. Олехнович, Дж. Альхалил. „Жидкая композиция для фотополимеризационно-способной пленки для оптической записи, состав и способ получения“ // Патент России № 2747130C1. 28.04.2021 Бюл. № 13
- [18] K. Tanaka. *Photo-induced phenomena in chalcogenide glasses*, In J.-L. Adam & X. Zhang (Eds.), *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*, Woodhead Publishing (2014).
- [19] A.V. Kolobov, K. Tanaka. *Photoinduced phenomenalous chalcogenides: from phenomenology to nanoscale*, Ch. 2 in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, edited by H.S. Nalwa **5**: Chalcogenide Glasses and Sol-Gel Materials (2000).
- [20] A.V. Kolobov. *Photo-induced metastability in amorphous chalcogenides*, Weinheim: Wiley-VCH (2003).
- [21] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*, МИР, Москва (1974).
- [22] G. Alkhalil, J.A. Burunkova, V.E. Tarasov, D. Bogliarka, M. Szarka, S. Kokenyesi. *Journal of Non-Crystalline Solids* **642**, 123162 (2024).

Редактор В.В. Емцев