

Оптические свойства ультрадисперсных частиц $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) в матрице силикатного стекла

© И.В. Боднар, В.С. Гурин⁺, А.П. Молочко, Н.П. Соловей, П.В. Прокошин*, К.В. Юмашев*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Белоруссия

⁺НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
220080 Минск, Белоруссия

*Международный лазерный центр при Белорусской государственной политехнической академии,
Минск, Белоруссия

(Получена 30 мая 2001 г. Принята к печати 11 июля 2001 г.)

Ультрадисперсные частицы состава $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) были сформированы в матрице силикатного стекла путем введения соответствующих готовых соединений в смесь SiO_2 и оксидов Ca, Na, K, Li. Первоначально образующиеся частицы среднего размера 10–15 нм увеличиваются в 2–3 раза при дополнительной термообработке стекол; спектры оптического поглощения заметно изменяются только в случае твердых растворов $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x = 0.8$ или 0.4), но не в случае бинарных соединений CdSe и CdTe. Все синтезированные стекла обнаруживают схожие полосы люминесценции в видимой области. Наблюдаемые закономерности интерпретируются в предположении разделения двух кристаллических модификаций (вюрцита и сфалерита) при термообработке стекол, активированных твердыми растворами.

1. Введение

Интерес к исследованию новых оптических материалов, содержащих ультрадисперсные частицы полупроводников, не ослабевает, несмотря на многие проведенные работы в этой области. Это обусловлено разнообразием оптических свойств, которые возникают вследствие присутствия наночастиц полупроводников, проявляющих размерно-зависимые физические свойства [1–5]. Оптические характеристики подобных материалов находятся в прямой зависимости от природы полупроводника, размера частиц, характера локализации их в стеклянной матрице и могут иметь характерные полосы в широкой области спектра: от ультрафиолетового до инфракрасного (ИК) диапазона [1,2,6–8].

Силикатные стекла, активированные соединениями $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, в частности халькогенидами кадмия, перекрывают видимую область спектра и используются для изготовления промышленных светофильтров. Кроме того, соответствующие соединения кадмия являются достаточно устойчивыми, инертными по отношению к стеклу, и их полупроводниковые свойства достаточно хорошо изучены. Несмотря на детальные исследования условий формирования полупроводниковых нанокристаллов этого класса в стеклах [3–5,9–14], полнота понимания их оптических свойств отсутствует вследствие многочисленных факторов, изменяющих состояние нанокристаллов и стеклянной матрицы. Среди халькогенидов кадмия наименее изученным является теллурид и твердые растворы на его основе. CdTe как по кристаллической структуре, так и по химическому поведению заметно отличается от CdSe и CdS, и от твердых растворов $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ следует ожидать поведения, отличного от поведения системы Cd–S–Se. Так, например, наиболее характерной при обычных условиях кристаллической решеткой CdTe является кубическая (сфалерит), в то

время как для CdS и CdSe более устойчива гексагональная (вюрцит) [15]. Квантово-размерные эффекты для CdTe выражены в наибольшей степени в рассматриваемом ряду халькогенидов в связи с большим борровским радиусом экситона ($a_B = 7.5$ нм для CdTe и $a_B = 5.4$ нм для CdSe [16]) и малыми эффективными массами электронов ($0.11m_e$ для CdTe и $0.13m_e$ для CdSe [15]). Указанные обстоятельства обуславливают актуальность исследований стекол, активированных наночастицами CdTe, CdSe и их твердых растворов. Следует указать также, что основным методом получения таких стекол является сплавление шихты, содержащей основу стеклообразной матрицы (оксиды кремния и щелочных металлов, другие стеклообразующие компоненты), с оксидом кадмия и селеном/теллуrom, а образование халькогенидов происходит в течение операции отжига в восстановительной атмосфере [17–24]. Используемый нами метод приготовления стекол, активированных $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, состоит во введении готовых соответствующих соединений в шихту, состав которой допускает их достаточную растворимость [25–27]. Такой метод оказался плодотворным при формировании стекол с тройными соединениями и их твердыми растворами CuMX_2 , где $X = \text{S, Se, Te}$, а M — элемент группы IIIa Периодической системы. В случае тройных соединений контролируемое осуществление химической реакции халькогенидов с оксидами металлов в процессе отжига затруднительно, так как оксиды меди и IIIa-металлов имеют заметно различающуюся реакционную способность.

Цель настоящей работы — исследование условий формирования в матрице силикатного стекла ультрадисперсных частиц полупроводниковой фазы $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ (при изменении величины x от 0 до 1), их микроструктуры и оптических свойств.

2. Экспериментальная часть

Исследуемые активированные материалы приготавливались на основе стеклянных матриц в системе $\text{SiO}_2\text{--CaO--M}_2\text{O}$ ($M = \text{Li, Na, K}$), которые отличаются высоким оптическим пропусканием в видимой и ИК областях спектра. Край их собственного поглощения расположен вблизи длины волны $\lambda = 300$ нм. Исследования, проведенные нами ранее [25–27] по синтезу стекол, легированных тройными полупроводниковыми соединениями $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ и их твердыми растворами, позволили оптимизировать состав стеклянных матриц, улучшить их технологические характеристики и снизить температуру синтеза до (1620 ± 10) К. Достаточно высокие температуры плавления соответствующих соединений (> 1623 К для CdSe и 1314 К для CdTe), их устойчивость и инертность по отношению к стеклу обосновывают возможность непосредственного введения CdSe и CdTe в стеклянные матрицы в диспергированном виде. Несмотря на полную прозрачность таких стеклянных матриц (без полупроводника) в видимой области спектра, их состав оказывает заметное влияние на оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов, локализованных в них. В частности, имеет существенное значение тип катиона щелочного металла, который оказывает различное поляризующее воздействие на вводимые компоненты. Частицы полупроводника имеют тенденцию концентрироваться на участках стеклянной матрицы, обогащенных ионами щелочных металлов [28], и можно предположить, что в случае стеклянной матрицы с тремя щелочными оксидами могут быть более благоприятные условия для зарождения и роста нанокристаллической фазы полупроводника.

Кристаллические соединения $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ были синтезированы из элементов в однозонной вертикальной печи с последующим длительным (150–300 ч) термическим отжигом для гомогенизации. Кристаллическая структура синтезированных кристаллов была идентифицирована рентгенографически. На рис. 1 приведен набор дифрактограмм для используемых соединений в сравнении с литературными данными для некоторых модификаций CdTe , CdSe и Te (незначительные количества последнего отмечаются в теллурсодержащих препаратах). Примечательно, что превращение гексагональной модификации (вюрцит), более характерной для CdSe , в кубическую (сфалерит), происходит только при соотношении $[\text{Te}]/[\text{Se}] \geq 4$.

Варка стекол с добавлением указанных полупроводниковых соединений, вводимых в количестве 0.75 вес%, осуществлялась в корундовых тиглях в газопламенной печи в восстановительных условиях. Для предотвращения окисления полупроводниковых соединений в шихту вводили активированный уголь (2 вес%). Температура синтеза в зависимости от состава стекла составляла (1620 ± 20) К с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Расплавы после синтеза резко охлаждались и подвергались отжигу с последующим

инерционным охлаждением. Температура отжига выбиралась исходя из температуры размягчения стекол — 693 К.

Рентгенографическое исследование порошкообразных полупроводников выполнялось на дифрактометре YZG4A на CuK_α -излучении с Ni-фильтром ($\lambda = 0.154$ нм).

Исследование микроструктуры осуществлялось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе УЭМБ-100ЛМ путем просмотра "угольных реплик с извлечением", снимаемых с поверхности свежетравленных образцов стекол, на которые напылялась угольная пленка толщиной 10–20 нм. Оптические спектры стекол снимались для полированных образцов толщиной 0.25–0.5 мм на спектрофотометрах SpecordM40 и CARY-17D, спектры люминесценции — на флюориметре Fluoromax-2.

3. Результаты и обсуждение

Появление характерной окраски стекол в результате введения в шихту указанных полупроводниковых соединений уже являлось свидетельством формирования активированных стекол используемым методом, однако присутствие соединений в таком малом количестве не приводило к изменениям в обычных для стекол рентгенограммах, содержащих только лишь широкое гало от аморфной стеклянной матрицы.

Данные ПЭМ (рис. 2) однозначно свидетельствуют об образовании частиц твердой фазы внутри стеклянной матрицы, которые обуславливают изменение оптических характеристик. Наблюдаемые частицы имеют средние размеры в интервале 10–15 нм, которые мало зависят от состава твердого раствора $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$. Частицы локализуются в характерных ликвационных областях, которые наблюдаются обычно в стеклах при наличии образований другого химического состава.

В результате дополнительной термообработки стекол при 550 и 600°С (оптические характеристики при этом несколько изменяются, см. далее) размер частиц возрастает в среднем в 2–3 раза, а концентрация практически не изменяется. Это связано с особенностями формирования наночастиц в стеклянной матрице указанным методом. В процессе охлаждения расплава происходит непрерывное зародышеобразование с одновременным ростом нанокристаллов, приводящее к резкому уменьшению фактора пересыщения. Такой тип роста характерен для стадии коалесценции частиц [30,31]. В связи с этим вокруг растущего зародыша нанокристалла образуется обедненная зона, где пересыщение мало, вероятность возникновения новых зародышей резко падает, и процесс роста прекращается. Частицы достигают определенного размера. Расчеты, проведенные в работе [32], показывают, что при переходе от стадии роста к коалесценции в этих условиях средний радиус частиц стабилизируется.

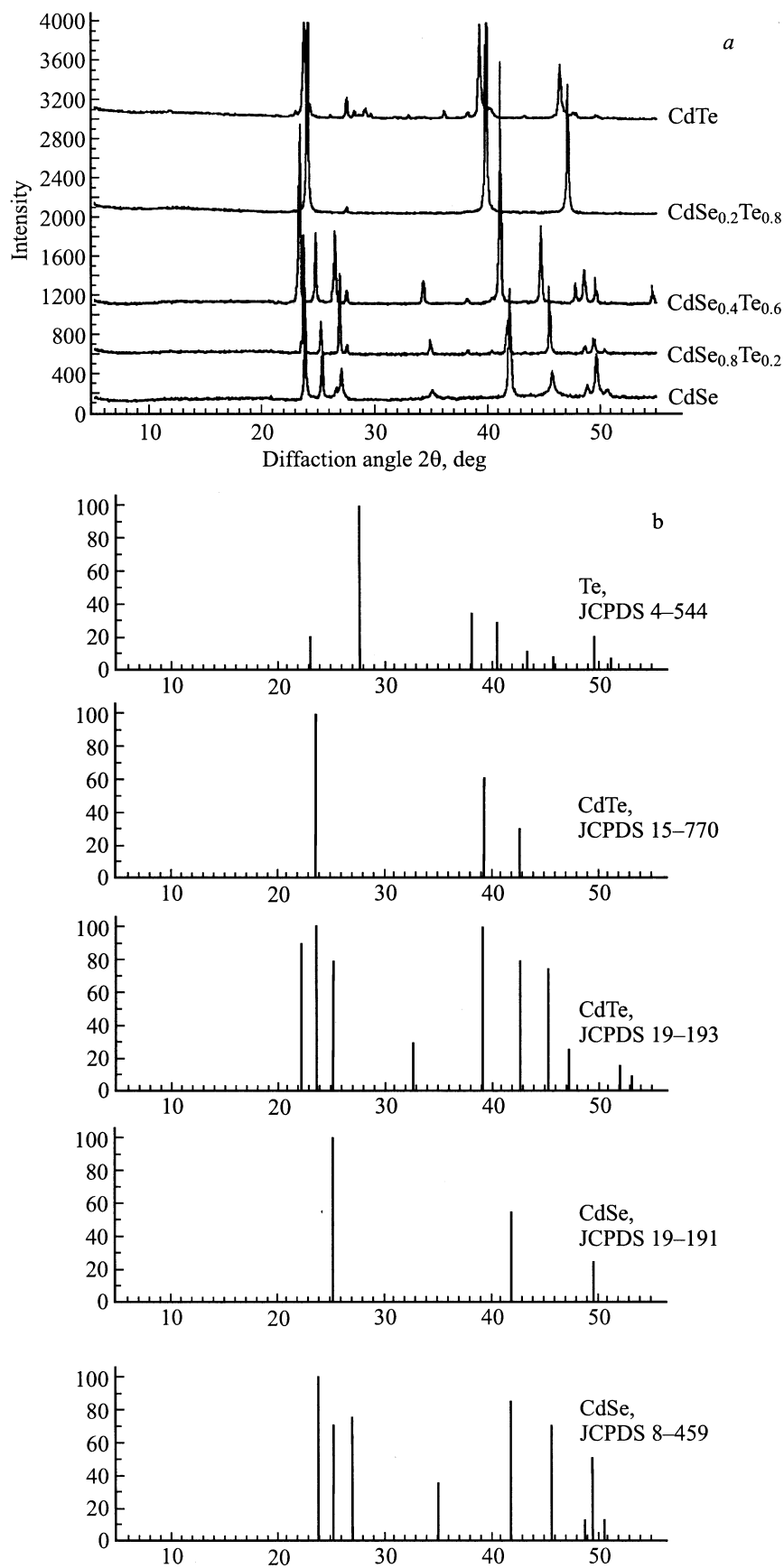


Рис. 1. Набор рентгенограмм кристаллических соединений ряда $CdSe_xTe_{1-x}$ с различным x , используемых для синтеза активированных стекол, (а) в сравнении со штрих-рентгенограммами данных JCPDS [29] (b).

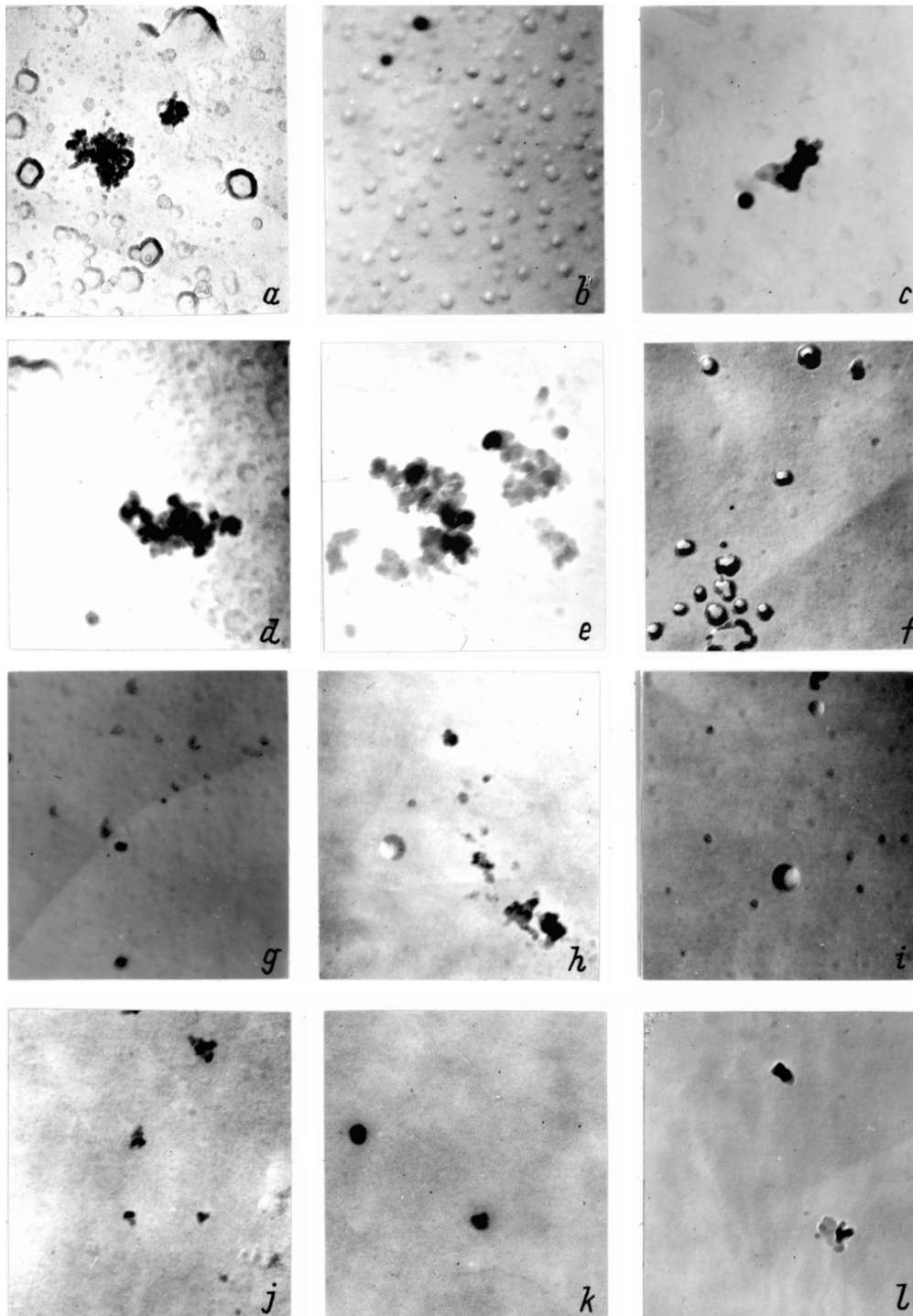


Рис. 2. Микрофотографии частиц, сформированных в образцах стекол, активированных $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ с различным x без дополнительной термообработки (*a, d, g, j*) и после термообработки (в течение 6 ч) при температурах 550 (*b, e, h, k*) и 600°C (*c, f, i, l*). (*a-c*) — CdSe ; (*d-f*) — $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$; (*g-i*) — $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ (*j-l*) — CdTe . Увеличение 40 000×.

Таким образом, в процессе дополнительной термообработки, вероятно, не происходит образования новых частиц, и результирующая концентрация их практически совпадает с концентрацией, сформированной в процессах высокотемпературного синтеза и охлаждения расплава. При этом можно заметить, что собственно процесс фор-

мирования ультрадисперсных частиц при данном методе получения активированных стекол включает диспергирование кристаллического материала, его расплавление и растворение в стекле при высокой температуре с последующей кристаллизацией при охлаждении. Учитывая указанные выше температуры плавления CdSe и CdTe ,

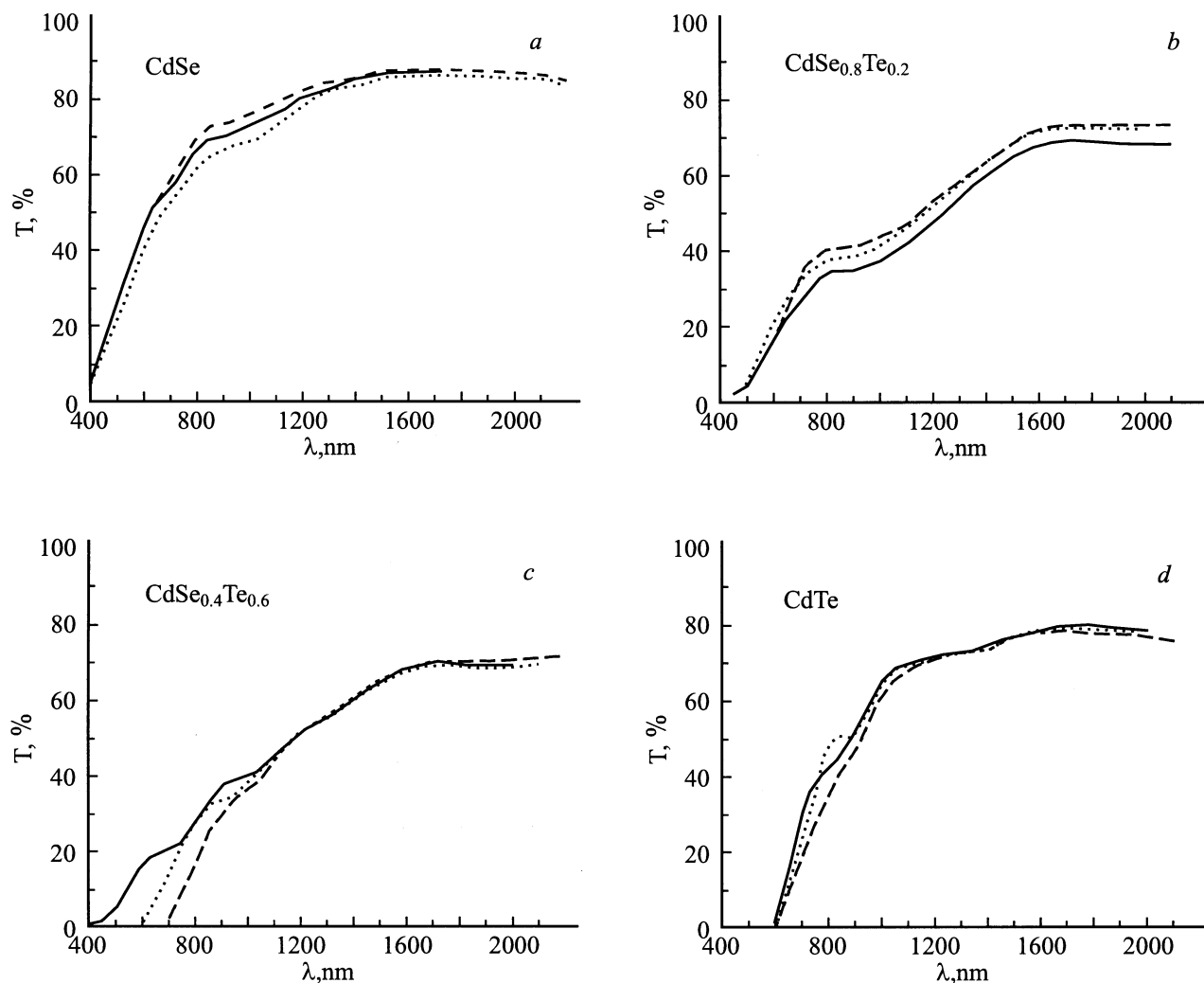


Рис. 3. Спектры пропускания T в длинноволновой части спектра стекол, активированных $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ с различным x , без дополнительной термообработки (сплошная линия) и после термообработки (в течение 6 ч) при температурах 550 (штриховая) и 600°C (точечная): *a* — CdSe , *b* — $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$, *c* — $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, *d* — CdTe . Толщина образцов стекол — 0.5 мм.

можно полагать, что твердая фаза частиц присутствует в процессе охлаждения расплава, и частицы наименьших размеров успевают вырасти, вследствие чего мы не наблюдаем фракции частиц размером менее 10 нм. Эффект от термообработки для исследуемых активированных стекол также невелик, так как внутри стеклянной матрицы отсутствует материал для дальнейшего роста частиц, в отличие от традиционных методов формирования частиц состава CdS – CdSe – CdTe в стеклах, когда оксид кадмия в матрице имеется после первичного сплавления и реагирует с халькогенидом при дополнительной термообработке. Таким образом, стекла исследуемого типа более стабильны, сохраняют свою микроструктуру, и можно ожидать проявления большей стабильности оптических свойств.

Спектры поглощения серии исследуемых стекол непосредственно после варки и после дополнительной термообработки при 550–600°C показаны на рис. 3 (в шкале пропускания T для ближней ИК области) и на рис. 4

(в шкале оптической плотности D для видимой области спектра). Такое раздельное представление спектров для двух областей длин волн необходимо в связи с тем, что оптическая плотность при одинаковой толщине стекла в исследуемом спектральном диапазоне различается в несколько раз, и поэтому для выявления структуры спектра поглощения использовались образцы стекол разной толщины (0.5 и 0.25 мм для данных на рис. 3 и 4 соответственно).

Выраженных полос поглощения в образцах с наночастицами CdSe и $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ до термообработки нет (рис. 3, *a, b*; рис. 4, *a, b*): спектры — пологие, с обычным для стекол монотонным повышением поглощения в сторону более коротких длин волн. После термообработки образцов $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ (но не CdSe) появляется максимум около $\lambda = 555$ нм (рис. 4, *b*). Схожие по форме и положению максимумы в образцах CdTe и $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ имеются и до, и после термообработки (рис. 4, *c, d*), и наблюдается также заметное различие в ходе кривых пропускания в

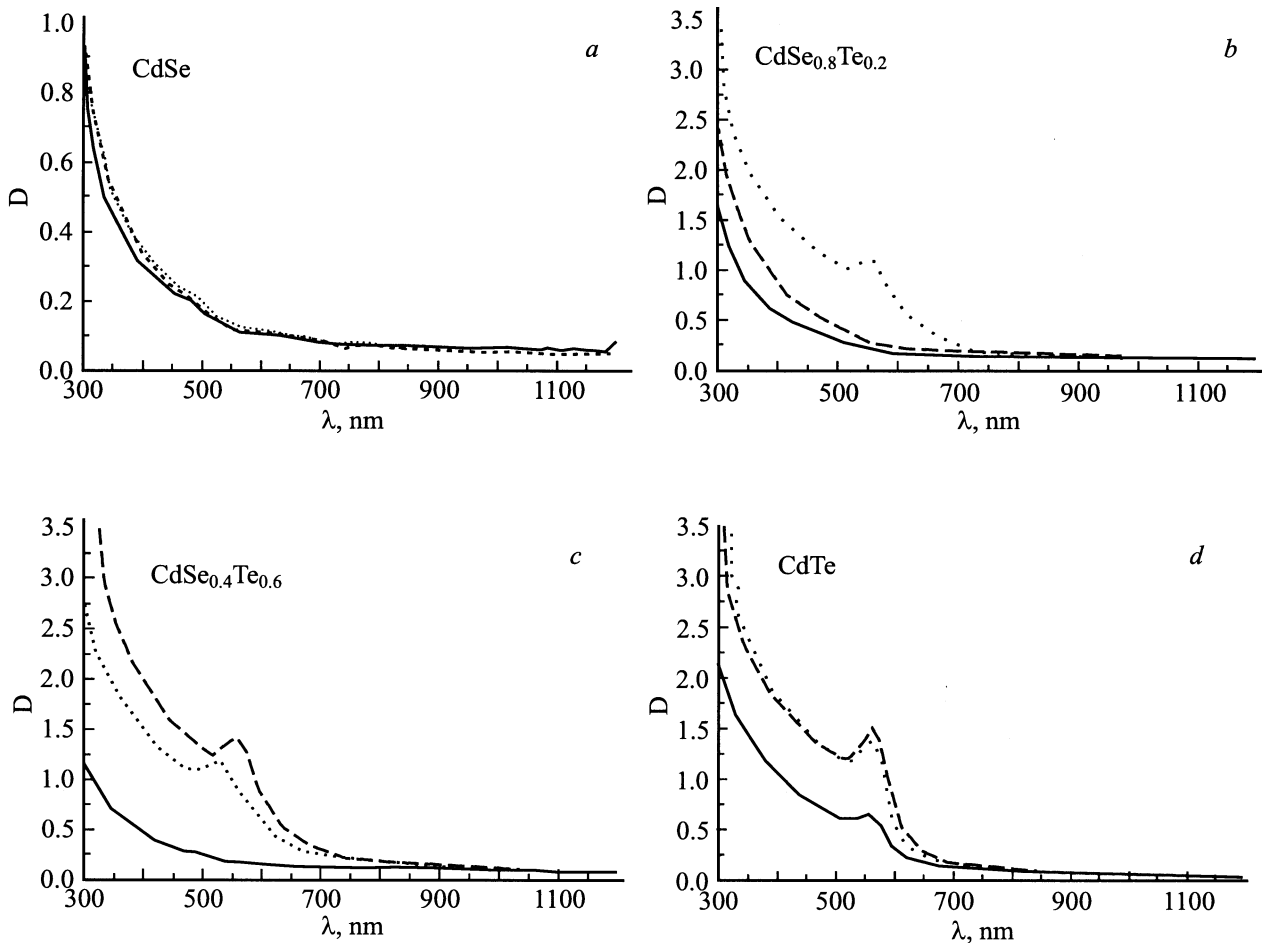
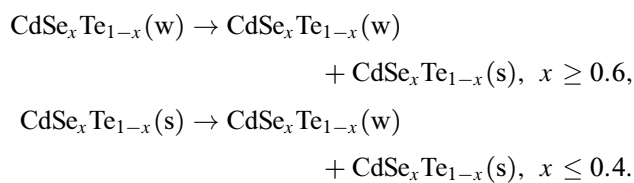


Рис. 4. Спектры поглощения (оптической плотности D) стекол, активированных полупроводниками $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ с различным x , без дополнительной термообработки (сплошная линия) и после термообработки (в течение 6 ч) при температурах 550 (штриховая) и 660°C (точечная): a — CdSe , b — $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$, c — $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, d — CdTe . Толщина образцов стекол — 0,2 мм.

ИК области для этих образцов (рис. 3, c, d). Указанный максимум обычно наблюдается в стеклах с наночастицами CdTe [19–24] и может быть отнесен к первому ($1s-1s$) переходу экситона, смещенному в сторону больших энергий за счет квантово-размерного эффекта. Однако это смещение довольно значительно для частиц наблюдаемого размера (как минимум 1 нм), превышающего боровский радиус в CdTe . Поэтому можно предположить, что за значительное высокоэнергетическое смещение ответственны другие характеристики частиц, наряду с их размером. Одной из таких характеристик является кристаллическая структура, которая для частиц CdSe и $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ (до термообработки) отличается от структуры $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ и CdTe и не обеспечивает формирования максимума экситонного поглощения. Структура сфалерита, которая ожидается для последних, приводит к более выраженному квантово-размерному эффекту. Другой характеристикой частиц, непосредственное экспериментальное определение которой затруднительно, может быть наличие дефектности в частицах (отличие от правильной стехиометрии $\text{Cd}:X=1:1$).

Следует заметить, что наибольший эффект от термообработки проявляется в спектрах твердых растворов $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ и (особенно) $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$. Другими словами, максимумы поглощения, присутствующие изначально в спектрах образцов с наночастицами CdTe , при термообработке только лишь увеличиваются, а в образцах с твердыми растворами они проявляются и достигают величины, близкой к таковой для CdTe . Сдвиг максимума при термообработке достигает 100 нм в сторону больших длин волн для $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, но в случае CdTe сдвиг практически отсутствует. При переходе от образцов с большим содержанием селена ($\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$) к образцам без селена (CdTe) смещение составляет не более 10 нм. Это смещение весьма мало по сравнению с тем, которое можно ожидать исходя из значений ширины запрещенной зоны E_g для массивных CdSe и CdTe (1,7 и 1,5 эВ соответственно, т. е. сдвиг края поглощения должен составлять ~ 100 нм). Между тем по положению этих максимумов можно заключить, что имеет место заметный квантово-размерный эффект, обуславливающий высокоэнергетический сдвиг ($\sim 0,5$ эВ) края поглощения для частиц

$CdTe$ по сравнению с краем поглощения массивного полупроводника. Тот факт, что образцы разного стехиометрического состава имеют довольно близкое положение максимумов поглощения, может быть объяснен в предположении, что во всех случаях за присутствие максимумов ответственны частицы либо $CdTe$, либо твердого раствора $CdSe_xTe_{1-x}$ с кристаллической структурой, подобной структуре $CdTe$, поскольку в образцах с частицами $CdSe$ максимумы отсутствуют вообще. Тогда в случае твердых растворов может происходить нарушение их начальной стехиометрии и изменение кристаллической структуры. Для серии кристаллических образцов $CdSe_xTe_{1-x}$ было показано выше (рис. 1), что изменение стехиометрии сопровождается переходом между решетками вюрцита (w) ($CdSe$ и твердые растворы с большим содержанием селена) и сфалерита (s) ($CdTe$ и твердые растворы с большим содержанием теллура). Следовательно, можно предположить протекание процессов типа



При этом фаза со структурой вюрцита дает вклад в спектр поглощения только как пологий спад поглощения (рис. 4, *a*), а складывающееся с ним поглощение от фазы сфалерита формирует наблюдаемый максимум во всех остальных случаях (рис. 4, *b-d*). Спектры образцов с наночастицами $CdTe$ содержат вклад только от одной сфалеритной фазы, с чем и связаны их малые изменения в процессе термообработки. С другой стороны, для наночастиц твердых растворов термообработка способствует протеканию процессов разделения фаз, что и обуславливает усложнение вида спектров образцов с твердыми растворами при термообработке как в видимой, так и в ИК областях и, в частности, появление максимума в области длин волн $\lambda = 550-600$ нм.

В качестве возможной причины процесса изменения стехиометрии и кристаллической структуры твердого раствора может выступать тот факт, что избыточная поверхностная энергия наночастиц может по-разному влиять на устойчивость различных кристаллических модификаций, и в результате $CdSe$ и $CdTe$ становятся уже не свободно смешивающимися соединениями. Так, в отличие от $CdSe-CdS$, в системе $CdSe-CdTe$ [33] имеется узкая двухфазная область, в которой в макроскопическом состоянии существуют две отдельные фазы с кристаллической решеткой вюрцита и сфалерита. Однако при уменьшении размера частиц различие энергий кристаллических решеток может увеличиваться за счет вклада поверхностной энергии, и двухфазная система вюрцит-сфалерит может оказаться более термодинамически выгодной в более широком диапазоне соотношений компонентов.

Дополнительную информацию о состоянии наночастиц полупроводниковой фазы, присутствующих в стеклах, дало измерение спектров фотолюминесценции при возбуждении светом различных длин волн из области поглощения полупроводниковых соединений (рис. 5). Результаты измерений приведены здесь для образцов до термообработки. Имеются две достаточно интенсивные полосы люминесценции во всех образцах (сигнал люминесценции таких же стекол, не содержащих полупроводника, незначителен по сравнению с сигналом от исследуемых образцов, и поэтому не требуется его вычитание): с максимумом в области $\lambda = 530-550$ нм при длине волны возбуждения $\lambda_{ex} = 350$ нм (рис. 5, *a*), изменяющимся в зависимости от состава соединения, и с неизменным для всех образцов максимумом $\lambda = 765-770$ нм при возбуждении более длинноволновым светом — $\lambda_{ex} = 400$ (рис. 5, *b*) и 570 нм (рис. 5, *c*). Кажущееся расщепление максимума на рис. 5, *a* для образца $CdTe$ связано с перепоглощением сигнала люминесценции, так как именно на эту область приходится максимум поглощения этого образца. На рис. 5 для удобства сравнения приведены нормированные спектры, смещенные по вертикали на произвольную величину. Однако следует заметить, что при незначительном различии образцов стекол, используемых в измерениях, по размерам и толщине интенсивность люминесценции стекол, содержащих $CdSe$, имеющих малое поглощение во всей исследуемой области длин волн, не менее интенсивна, чем для других типов стекол с выраженными максимумами в спектрах поглощения в видимой области. Из этого следует, что наблюдаемые сигналы люминесценции не связаны напрямую с описанным выше поглощением в области $\lambda = 550-600$ нм, и релаксация межзонного или экситонного возбуждения, соответствующего этому максимуму, происходит безызлучательно. Сходство спектров излучения образцов, различающихся типом халькогена X полупроводника CdX , может свидетельствовать о том, что наблюдаемые полосы люминесценции связаны с дефектами, формирующимися преимущественно при участии ионов кадмия. Имеются по крайней мере два типа таких дефектов, представляющих собой ловушки разной глубины, которые ответственны за появление двух полос: более широкой с максимумом при $\lambda \approx 550$ нм, возбуждаемой коротковолновым светом (рис. 5, *a*), и более узкой с максимумом при $\lambda \approx 770$ нм, возбуждаемой в одинаковой степени светом с длинами волн $\lambda = 400$ и 570 нм (рис. 5, *b,c*). Такого рода дефекты могут образовываться при используемом способе синтеза активированных стекол за счет частичного разложения (весьма малого, не нарушающего соответствующий фазовый состав бинарного соединения или твердого раствора) халькогенита вследствие высокой летучести Se или Te. Другими словами, могут иметь место вакансии ионов Se^{2-} или Te^{2-} , избыточные межузельные ионы кадмия или поверхностные дефекты, также связанные с избыточными ионами Cd^{2+} . Обсуждаемое выше аномально большое энергетическое

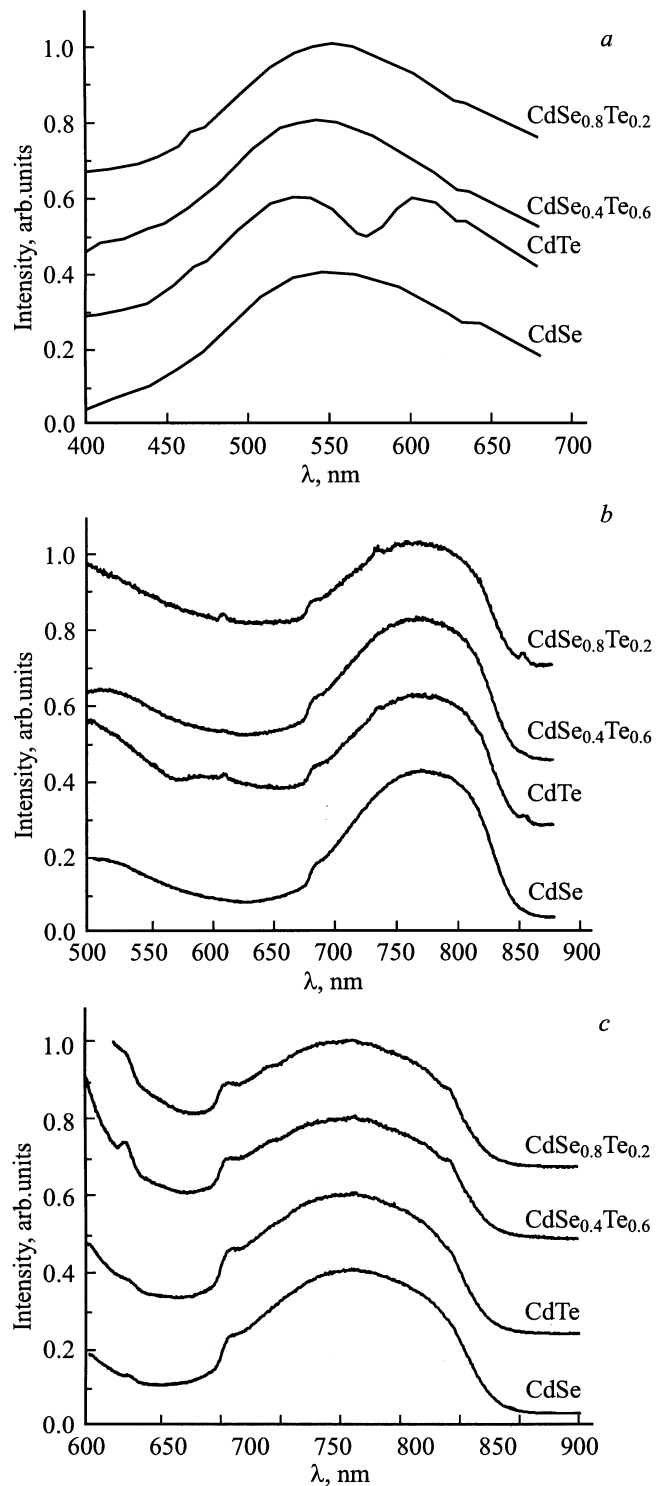


Рис. 5. Спектры люминесценции стекол, активированных $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ с различным x , без дополнительной термообработки при возбуждении светом с различными длинами волн λ_{ex} , нм: a — 350, b — 400, c — 570. Толщина образцов стекол — 0.2 мм.

смещение максимумов экситонного поглощения может быть тогда объяснено с учетом данного предположения об избыточных ионах кадмия. Повышенная дефектность такого рода может вызвать более резкую зависимость

энергии состояний от размера (аналогично, например, влиянию акцепторных примесей в GaAs [34]) и большее смещение экситонных линий поглощения. Другими словами, самолегирование CdTe и твердых растворов $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ после термообработки стекол может явиться причиной более сильного проявления квантово-размерного эффекта.

Полосы люминесценции, близкие по положению в спектре к наблюдаемым нами, отмечались для наночастиц CdTe в цеолитах (563 и 750 нм) [35], причем также без более коротковолновых максимумов, во многих случаях характерных для экситонной люминесценции квантово-размерных частиц. Кроме того, подобная длинноволновая полоса также неоднократно наблюдалась для наночастиц CdTe. Однако в случае частиц, попадающих в режим "сильного квантования", положение таких полос, ассоциированных с люминесценцией, происходящей с участием ловушек (например, поверхностных атомов), варьируется в зависимости от размера частиц [36–38].

4. Заключение

1. Разработан метод синтеза силикатных стекол, активированных соединениями $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$), приводящий к формированию в объеме стекла полупроводниковой фазы со средними размерами частиц 10–15 нм. Принципиальным отличием метода является введение готовых соединений в смесь стеклообразующих веществ.

2. Результаты исследования спектров поглощения в видимой области ряда активированных стекол и их изменения при термообработке позволяют предположить, что конечным продуктом синтеза стекол, активированных твердыми растворами $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, являются частицы, состоящие из смешанных фаз со структурой вюрцита и сфалерита. Индивидуальные фазы твердых растворов, полученные непосредственно в результате варки стекла, после термообработки становятся смешанными. В случае бинарных соединений CdSe и CdTe в процессе термообработки только лишь несколько возрастает средний размер частиц без существенного смещения полос поглощения.

3. Полученные стекла характеризуются достаточно выраженными полосами люминесценции с максимумами при 550 и 770 нм, положение которых практически не зависит от природы полупроводникового соединения, используемого для активирования стекол. Полосы люминесценции интерпретируются как результат существования ловушек, образованных избыточными ионами кадмия.

Авторы выражают благодарность Л.С. Ивашкевич и А.С. Ляхову за запись рентгенограмм и А.В. Капарихе за помощь в проведении электронно-микроскопического эксперимента.

Список литературы

- [1] U. Woggon. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* (Springer, Berlin, 1996).
- [2] S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [3] A.P. Alivisatos. *J. Phys. Chem.*, **100** (31), 13 226 (1996).
- [4] A. Eychmüller. *J. Phys. Chem. B*, **104** (28), 6514 (2000).
- [5] V.I. Klimov. *J. Phys. Chem. B*, **104** (26), 6112 (2000).
- [6] Г.Т. Петровский, А.А. Жилин, В.С. Шашкин, А.А. Онущенко. *Оптич. журн.*, **65** (12), 29 (1998).
- [7] L.L. Beecroft, Ch.K. Ober. *Chem. Mater.*, **9** (6), 1302 (1997).
- [8] N.R. Kulish, V.P. Kunets, M.P. Lisitsa. *Opt. Eng.*, **34** (4), 1054 (1995).
- [9] Ю.В. Вандышев, В.С. Днепровский, В.И. Климов. *ЖЭТФ*, **101** (1), 270 (1992).
- [10] M. Müller, U. Woggon. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**(9), 1446 (1996).
- [11] А.А. Онущенко, Э.Л. Раабен. *Физика и химия стекла*, **23** (1), 122 (1997).
- [12] А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **56** (2), 20 (1992).
- [13] С.Г. Конников, А.А. Липовский, Н.В. Никифоров, А.А. Ситникова, М.Ф. Харченко. *ФТП*, **29** (8), 1473 (1995).
- [14] 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** (8), 1505 (1999).
- [15] *Физика и химия соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$* , под ред. С.Л. Медведева (М., Мир, 1970).
- [16] A.D. Yoffe. *Adv. Phys.*, **42** (2), 173 (1993).
- [17] L.-Ch. Li, M.J. Kim, S.H. Risbud, R.W. Carpenter. *Phil. Mag. B.*, **63** (3), 769 (1991).
- [18] B.G. Potter, Jr., J.H. Simmons. *J. Appl. Phys.*, **68** (3), 1218 (1990).
- [19] V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H.M. Gibbs, X. Jiajin, K. Kang, S.W. Koch, L.C. Liu, S.H. Risbud, N. Peyghambarian. *Phys. Rev. B*, **42** (12), 7450 (1990).
- [20] C.R.M. de Oliveira, A.M. de Paula, F.O. Plentz Filho, J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, O.A. Alves, E.A. Mendes, J.M.M. Rios, H.L. Fragnito, C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar. *Appl. Phys. Lett.*, **66** (4), 439 (1995).
- [21] L.C. Barbosa, V.C.S. Reynoso, A.M. de Paula, C.R.M. de Oliveira, O.A. Alves, A.F. Craievich, R.E. Marotti, C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar. *J. Non-Cryst. Sol.*, **219**, 205 (1997).
- [22] P. Lefebvre, T. Richard, J. Allegre, H. Mathieu, A. Pradel, J.-L. Marc, L. Boudes, W. Granier, M. Ribes. *Superlatt. Microstruct.*, **15** (4), 447 (1994).
- [23] M.L. Redigolo, W.A. Arellano, L.C. Barbosa, C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar, A.M. de Paula. *Semicond. Sci. Technol.*, **14** (1), 58 (1999).
- [24] Y. Liu, V.C.S. Reynoso, L.C. Barbosa, R.F.C. Rojas, H.L. Fragnito, C.L. Cesar, O.A. Alves. *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 635 (1995).
- [25] И.В. Боднар, А.П. Молочко, Н.П. Соловей. *Неорг. матер.*, **29** (9), 1226 (1993).
- [26] И.В. Боднар, А.П. Молочко, Н.П. Соловей. *Неорг. матер.*, **31** (8), 1030 (1995).
- [27] И.В. Боднар, А.П. Молочко, Н.П. Соловей. *Неорг. матер.*, **33** (1), 23 (1997).
- [28] С.А. Кутолин, А.И. Нейч. *Физическая химия цветного стекла* (М., Стройиздат, 1988).
- [29] *Powder Diffraction File* (JCPDS Int. Centre for Diffractional Data, Swarthmore, 1989).
- [30] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ*, **58** (2), 479 (1958).
- [31] A.I. Ekimov, A.A. Efros, A.A. Onushchenko. *Sol. St. Commun.*, **56** (11), 921 (1985).
- [32] А.А. Онущенко, Г.Т. Петровский, М.П. Шепилов. *Докл. РАН*, **340** (2), 178 (1995).
- [33] *Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводников твердых растворов соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$* , под ред. И.Б. Мизещкой и др. (Киев, Наук. думка, 1986).
- [34] G.T. Einevoll, Y.-Ch. Chang. *Phys. Rev. B*, **40** (14), 9623 (1989).
- [35] E.S. Brigham, C.S. Weisbecker, W.E. Rudzinski, Th.E. Malouk. *Chem. Mater.*, **8** (8), 2121 (1996).
- [36] M. Nogami, K. Nagasaka, T. Suzuki. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1), 220 (1992).
- [37] A.M. Kapitonov, A.P. Stupak, S.V. Gaponenko, E.P. Petrov, A.L. Rogach, A. Eychmüller. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101** (11), 1668 (1997).
- [38] T. Rajh, O.I. Micic, A.J. Nozik. *J. Phys. Chem.*, **97** (46), 11 999 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of ultra-dispersion particles of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) in matrix of a silicate glass

I.V. Bondar, V.S. Gurin⁺, A.P. Molochko, N.P. Solovey, P.V. Prokoshin*, K.V. Yumashev*

Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

⁺ Scientific-Research Institute
of Physical and Chemical Problems
of Belorussian State University,
220080 Minsk, Belarus

* International Laser Center,
Belorussian State Polytechnical Academy,
Minsk, Belarus

Abstract Ultrafine $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) particles were produced within the silicate glass matrix via addition of corresponding compounds into a mixture of SiO_2 and oxides of Ca, Na, K, Li. As-grown particles with the mean size of 10–15 nm increase by 2–3 times under the heat treatment of the glasses. Optical absorption spectra change noticeably only in the case of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x = 0.8$ or 0.4) solid solutions rather than in the case of individual binary CdSe and CdTe. All the glasses reveal the similar luminescence bands in the visible range. The data obtained are interpreted in an assumption that a separation of the two crystalline forms (wurtzite and sphalerite) under the heating of glasses activated by solid solutions takes place.