

## Нелинейные свойства фототропных сред на основе наночастиц селенидов меди $Cu_xSe$ в кварцевом стекле

© С.А. Золотовская<sup>¶</sup>, Н.Н. Поснов, П.В. Прокошин, К.В. Юмашев, В.С. Гурин\*, А.А. Алексеенко<sup>+</sup>

НИУ Международный лазерный центр,  
220013 Минск, Белоруссия

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

<sup>+</sup> Гомельский государственный университет,  
246699 Гомель, Белоруссия

(Получена 30 октября 2003 г. Принята к печати 26 ноября 2003 г.)

Исследованы энергетические и кинетические характеристики просветления кварцевых золь-гель-стекол, содержащих наночастицы селенида меди различной стехиометрии. Установлена зависимость нелинейно-оптических свойств образцов стекол от химического состава частиц селенида меди, определяющего появление и спектральное положение дополнительной полосы поглощения в ближней инфракрасной области спектра. Со сдвигом максимума полосы поглощения в низкоэнергетическую область спектра время релаксации просветления увеличивается, а пиковое поперечное сечение поглощения уменьшается.

### 1. Введение

Полупроводниковые наночастицы, внедренные в диэлектрическую матрицу, интенсивно исследуются в настоящее время [1,2], поскольку обладают разнообразными квантово-размерными эффектами, которые, в частности, проявляются в особенностях оптического отклика наночастиц и обуславливают их практическое применение в качестве оптических материалов с новыми свойствами [3–6]. Характер квантово-размерных эффектов определяется наряду размером наночастиц и их химической природой, а также кристаллической структурой, особенностями состояния поверхности и степенью организации в материале. Спектроскопические свойства полупроводниковых соединений типа  $A^I B^{VIII}$  (например, халькогениды Cu и Ag),  $A^{II} B^{VI}$  (CdS, CdSe),  $A^{III} B^V$  (CaAs, InP),  $A^{IV} B^{VI}$  (PbS, PbSe) в виде наночастиц в значительной степени изучены к настоящему времени. Частицы данных соединений при размерах, для которых имеет место формирование кристаллической решетки, обычно образуют нанокристаллические фазы постоянного состава со структурой, подобной монокристаллу. Некоторые другие полупроводники, в частности халькогениды меди и серебра, имеют более сложные кристаллические структуры, химический состав их не всегда отвечает строгим правилам стехиометрии [7–12]. Для наночастиц таких соединений не только размерный фактор приобретает определяющее значение в изменении размерно-зависимых свойств, но и стехиометрия, состояние поверхности, наличие собственных дефектов и примесей. Одним из подобных полупроводников является селенид меди  $Cu_xSe$ , который существует в виде целого ряда стабильных и метастабильных фаз при нормальных условиях. При этом коэффициент стехиометрии  $x$  изменяется от 1 до 2. Существуют также

такие нестехиометрические фазы, для которых  $x < 1$  и  $x > 2$  [13–15]. При изменении  $x$  существенно изменяется величина запрещенной зоны  $E_g$  (от 1.8 до 1.1 эВ для  $x$  от 2 до 1 соответственно) [16–20], причем точное определение параметров зонной структуры неоднозначно по данным разных авторов. Различная стехиометрия селенида меди сопровождается изменением кристаллической структуры. Кроме того, при изменении температуры фазы с разной стехиометрией претерпевают ряд фазовых переходов. В виде наночастиц селенид меди почти не исследовался, имеются указания на синтез  $Cu_xSe$ ,  $1 \leq x \leq 2$ , сонохимическим методом в водной среде [21],  $Cu_{2-x}Se$  — в неводной среде [22],  $Cu_{2-x}Se$  — методом микроволнового активирования [23]. Данные по зонной структуре и оптическим свойствам в указанных работах не приводятся. В то же время селенид меди интенсивно исследовался в виде тонкопленочных структур [13] как перспективный материал для фотоэлектрических устройств, однако характеристики изолированных частиц могут существенно отличаться от пленок. Ранее была показана возможность формирования  $Cu_xSe$  в кварцевых (пленочных и монокристаллических) матрицах, получаемых золь-гель-методом из кремнийорганических прекурсоров. Было показано [24–26], что оптические свойства наночастиц селенидов меди в определенной степени уникальны по сравнению с указанными выше полупроводниковыми соединениями, традиционно используемыми при исследованиях квантово-размерных эффектов. Наряду с межзонными переходами в спектрах имеется интенсивная полоса поглощения в ближней инфракрасной (ИК) области, связываемая, предположительно, с формированием внутризонных уровней за счет поверхностного окисления наночастиц. При этом наночастицы  $Cu_xSe$  в диэлектрических матрицах (стекло, прозрачный полимер) обладают фототропными свойствами, т. е. имеет место эффект изменения начального оптического поглощения вплоть до насыщения,

<sup>¶</sup> E-mail: zolotovskaya@rambler.ru  
Tel/Fax: +375172326286

с характерным временем восстановления начального поглощения.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств фототропных сред — кварцевых стекол, — приготовленных методом золь–гель-технологии, содержащих наночастицы селенида меди ( $Cu_xSe$ ). Изучены энергетические и кинетические характеристики просветления для стекол с наночастицами различного состава в ближней ИК области спектра и предложен возможный механизм объяснения наблюдаемых оптических свойств.

## 2. Приготовление образцов

Приготовление образцов кварцевых стекол, содержащих наночастицы  $Cu_xSe$ , включает последовательность операций, модифицированных для известного золь–гель-метода на основе гидролиза тетраэтилортосиликата (ТЭОС) с целью формирования наночастиц указанного состава [27–29]. Основные моменты методики состоят в следующем. Золь поликремниевой кислоты получается путем смешивания ТЭОС, этилового спирта, воды и небольшой добавки  $HCl$ , которая служит катализатором гидролиза. Твердый наполнитель в виде частиц  $SiO_2$  диаметром 20–50 нм (аэросил) вводится в золь, получается однородная смесь, которая переходит в состояние геля при нейтрализации золя водным раствором аммиака (0.1 мол/л) до  $pH \approx 6$ , и гели сохраняются в пластиковых формах заданной геометрии. После сушки на воздухе гели подвергаются отжигу при разных температурах (600–1100°C), что является одним из способов контроля их пористости перед введением легирующих компонентов в виде солей меди. В результате получают пористые ксерогели, состоящие из  $SiO_2$  (с небольшим количеством остаточных гидроксильных групп). Введение меди в ксерогели производится их пропиткой в спиртовом растворе  $Cu(NO_3)_2$  с концентрацией  $(3–10) \cdot 10^{-3}$  мол/л. После высушивания на воздухе образцы подвергаются термообработке в токе водорода при 600°C в течение 1 ч и помещаются в кварцевые ампулы, содержащие расчетное количество элементарного селена для создания внутри ампулы парциального давления селена около 1 атм при максимальной температуре (1200°C). Ампулы запаиваются и прогреваются по отработанному режиму подъема температуры до 1200°C. В результате получают образцы стекол, окрашенные наночастицами селенидов меди  $Cu_xSe$ . Для оптических исследований в рамках данной работы, были выбраны 5 образцов, различающихся температурными режимами обработки ксерогелей и концентрацией меди. Состав образующихся наночастиц, близкий к селениду меди  $Cu_2Se$ , был подтвержден ранее методом обратного резерфордовского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения [27,29]. Присутствие селенида меди в виде наночастиц в стеклах после окончательной стадии спекания подтверждается также методом ПЭМ (прибор УЭМ-100ЛМ), проведен-

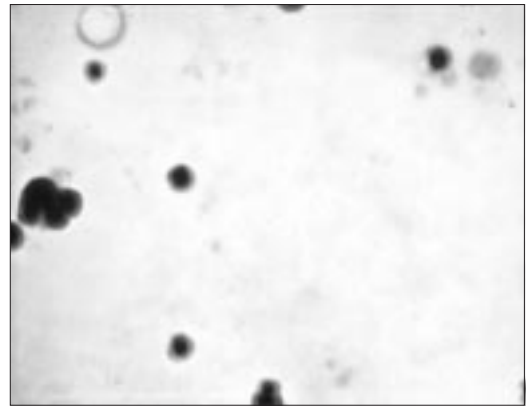


Рис. 1. Типичная микрофотография наночастиц, сформированных в исследуемых стеклах. Увеличение 20 000.

ном путем просмотра угольных реплик непосредственно со свежесколотых поверхностей исследуемых стекол. Частицы имеют форму, близкую к сферической, а их диаметр попадает в интервал 20–50 нм для всех исследуемых образцов стекол, что иллюстрируется типичным изображением на рис. 1.

## 3. Методика оптического эксперимента

Кинетика просветления измеряется методом пикосекундного возбуждения–зондирования с помощью абсорбционного спектрометра на базе лазера с пассивной синхронизацией мод. В качестве возбуждающего излучения служат импульсы основной гармоники (длина волны 1.08 мкм) излучения лазера на  $YAlO_3:Nd^{3+}$  с длительностью  $\sim 15$  пс. Плотность энергии возбуждения на образце составляет  $\sim 14$  мДж/см<sup>2</sup>. В зависимости от изучаемого образца зондирование осуществляется на длине волны 1.08 или 1.29 мкм (вторая гармоника вынужденного комбинационного рассеяния в кристалле  $KGd(WO_4)_2$  при накачке излучением с длиной волны 1.08 мкм). Наведенное изменение оптического поглощения определяется как

$$\Delta OD = -\lg \frac{T(t_d)}{T_0},$$

где  $T(t_d)$  и  $T_0$  — пропускание возбужденного и невозбужденного образца соответственно.

Эффект насыщения поглощения изучается с помощью однолучевой методики по зависимости коэффициента поглощения образцов на длине волны 1.54 мкм от интенсивности падающих импульсов. В качестве источника возбуждения служит лазер на эрбиевом стекле с пассивной модуляцией добротности, генерирующий импульсы длительностью 80 нс. В качестве пассивного затвора в лазере используется кристалл  $MgAl_2O_4:Co^{2+}$  [30].

#### 4. Результаты исследований и их обсуждение

Спектры линейного поглощения для серии исследуемых образцов стекол, содержащих наночастицы селенидов меди, приведены на рис. 2. Образцы различаются положением полосы поглощения в ближней ИК области, в то время как общий вид спектров сходен для всей серии образцов: наряду с указанной полосой в видимой области имеется характерный для полупроводниковых материалов край поглощения, по которому были определены значения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ). Положения максимума полосы поглощения следующие:  $E_{\max} = 1.23$  (образец 1), 1.17 (2), 1.07 (3), 1.03 (4) и 0.89 эВ (5) (см. таблицу). Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  были определены в предположении непрямых разрешенных переходов по зависимостям коэффициента поглощения от энергии фотона в виде  $\alpha\hbar\omega = f[(\hbar\omega - E_g)^2]$  [31].

Можно заметить, что для ряда исследуемых образцов имеется систематическое изменение величины  $E_{\max}$ , но нет его корреляции со значениями  $E_g$ , хотя для ряда селенидов меди разной стехиометрии изменение  $E_g$  наблюдается при увеличении соотношения Cu/Se [16–20]. Следовательно, отличие исследуемых образцов, которое обуславливает положение максимума поглощения, состоит не в изменении стехиометрии селенида меди, а в положении уровней энергии внутри запрещенной зоны (уровень А в схеме на вставке к рис. 2). Такие уровни могут быть образованы при участии состояний, образованных дефектами или примесями, в частности, состояниями на поверхности наночастиц, учитывая тот известный факт, что по сравнению с массивным кристаллическим либо аморфным материалом доля поверхностных атомов значительно возрастает для частиц нанометрового диапазона. В халькогенидах меди особенности химических свойств могут определять появление дополнительных состояний вследствие склонности меди к образованию соединений разной стехиометрии с разным валентным состоянием. Другими словами, возможен внутренний перенос электронов без изменения общего зарядового состояния частиц, что и выражается на энергетической диаграмме полупроводника как процесс с участием уровней внутри запрещенной зоны. При движении по ряду

Спектральные и кинетические характеристики образцов золь-гель-стекол с наночастицами  $\text{Cu}_x\text{Se}$

Образец	$E_{\max}$ , эВ	$E_g$ , эВ	$\tau$ , нс	$I_S$ , МВт/см <sup>2</sup> ( $\hbar\omega = 0.8$ эВ)	$\alpha_B/\alpha_0$ ( $\hbar\omega = 0.8$ эВ)	$\sigma_{\max}$ , $10^{-17}$ см <sup>2</sup>
1	1.23	2.0	0.3	—	—	15.06*
2	1.17	1.4	0.15	5.5	0.89	17.60
3	1.07	1.8	0.24	—	—	—
4	1.03	2.0	0.95	5	0.56	3.0
5	0.89	1.8	1.24	7	0.35	0.87

Примечание. \* Значение получено из данных по насыщению поглощения при  $\hbar\omega = 1.17$  эВ [26].

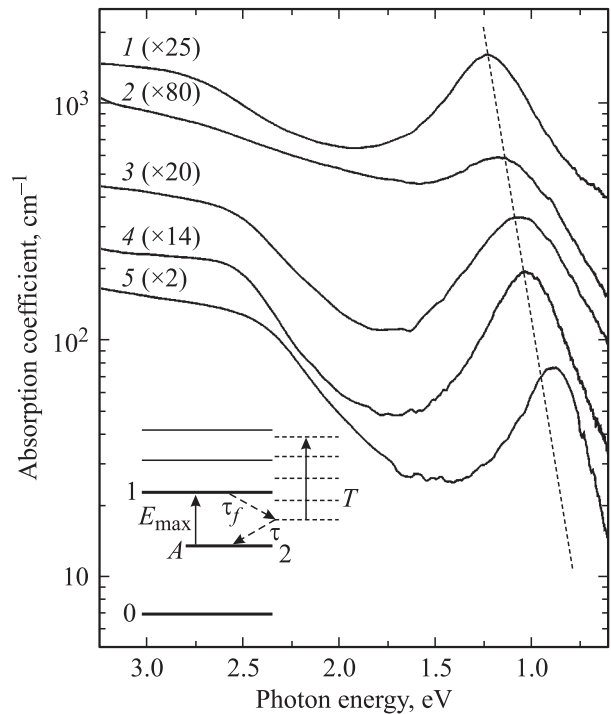


Рис. 2. Спектры поглощения для исследуемых образцов кварцевых стекол. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. На вставке — диаграмма энергетических уровней наночастиц  $\text{Cu}_x\text{Se}$ .

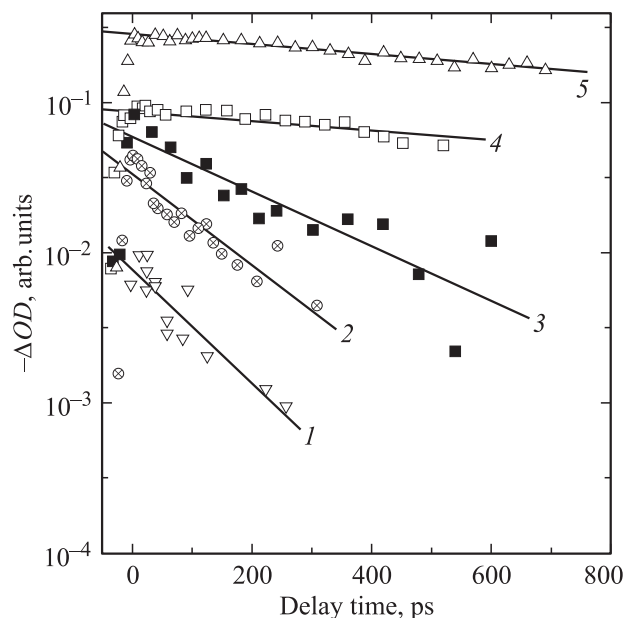


Рис. 3. Кинетика наведенного изменения поглощения  $\Delta OD$  в образцах кварцевых стекол, содержащих наночастицы  $\text{Cu}_x\text{Se}$ . Параметры возбуждающего излучения: энергия фотона 1.15 эВ, длительность импульса 15 пс. Энергия фотона зондирующего излучения: 1.38 эВ для образца 1; 1.15 эВ для образцов 2, 3 и 5; 0.96 эВ для образца 4. Точки — экспериментальные данные, прямые — результат моделирования. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

исследуемых образцов от 1 к 5 внутризонный уровень, по всей видимости, приближается к дну зоны проводимости (схема на рис. 2), что и обуславливает вариации в оптических свойствах образцов: снижение энергии поглощения и увеличение времени релаксации.

Кинетика просветления исследуемых образцов стекол представлена на рис. 3. Кинетика релаксации наведенного просветления носит одноэкспоненциальный характер и может быть представлена в виде

$$\Delta OD(t_d) = \Delta OD(0) \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где  $\tau$  — характерное время релаксации. Величина  $\tau$  в зависимости от образца находится в пределах от 0.15 до 1.24 нс (см. таблицу). Если проследить связь величины времени релаксации с положением максимума поглощения  $E_{max}$ , то можно заметить, что большему времени релаксации соответствует максимум в более низкоэнергетической области (рис. 4), что можно связать с расположением внутризонного уровня ближе к дну зоны проводимости (схема на рис. 2).

На рис. 5 показаны зависимости коэффициента поглощения исследуемых стекол от интенсивности падающего излучения. Для всех образцов наблюдается уменьшение поглощения (просветление). При этом остаточное поглощение  $\alpha_B$  в просветленном состоянии, нормированное на начальное поглощение  $\alpha_0$  на измеряемой длине волны, составляет от 0.35 до 0.89. Сплошные кривые на рис. 5 представляют собой моделирование экспериментальных данных в рамках модели быстрорелаксирующего поглотителя [32], согласно которой коэффициент поглощения описывается выражением

$$\alpha(I_0) = \frac{\alpha_0 - \alpha_B}{1 + \frac{I_0}{I_S}} + \alpha_B, \quad (2)$$

где  $I_S$  — интенсивность насыщения поглощения. Значения  $\alpha_B/\alpha_0$  и  $I_S$ , при которых наблюдается наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными данными, приведены в таблице. Остаточное поглощение может быть связано с эффектом поглощения из возбужденных состояний [33].

Совокупность полученных данных по насыщению поглощения наночастиц  $Cu_xSe$  в стекле позволяет проследить зависимость величины остаточного поглощения  $\alpha_B$  в просветленном состоянии от спектрального положения возбуждающего излучения  $\hbar\omega = \hbar\omega_{pump}$  по отношению к положению максимума просветляемой полосы  $E_{max}$  (рис. 6). Остаточное поглощение минимально в спектральной области, соответствующей максимуму полосы поглощения, и возрастает при отстройке от него длины волны возбуждения. На рис. 6 приведены также соответствующие данные, полученные в работе [26] для образца 1 при другой энергии фотона возбуждающего излучения  $\hbar\omega_{pump} = 1.17$  эВ. Эти данные согласуются с результатами настоящей работы и укладываются в ту же закономерность поведения  $\alpha_B(\hbar\omega_{pump})/\alpha_0(\hbar\omega_{pump})$  в зависимости от  $E_{max} - \hbar\omega_{pump}$ .

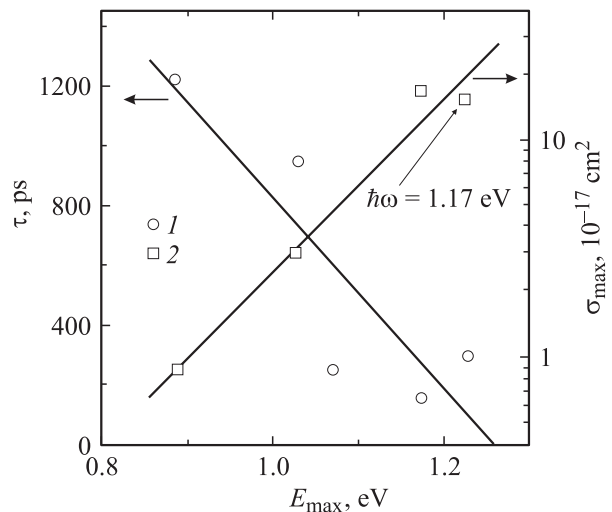


Рис. 4. Зависимости времени релаксации просветления  $\tau$  (1) и пиковых значений поперечного сечения поглощения  $\sigma_{max}$  (2) от положения максимума полосы поглощения  $E_{max}$  для образцов кварцевых стекол, содержащих наночастицы  $Cu_xSe$ .

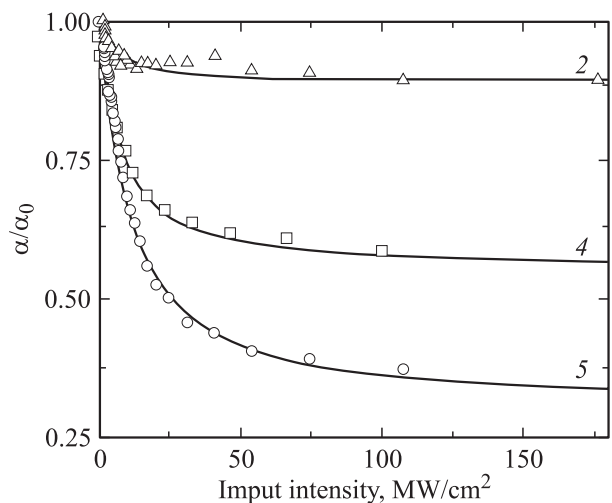
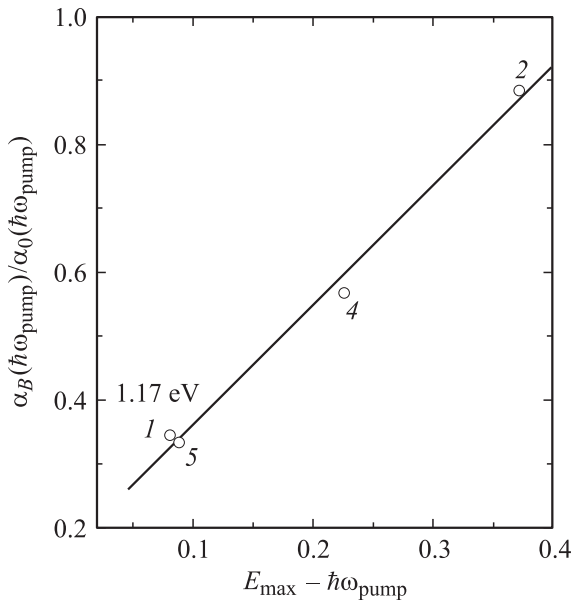


Рис. 5. Зависимости коэффициента поглощения образцов кварцевых стекол, содержащих наночастицы  $Cu_xSe$ , от интенсивности падающих импульсов с энергией фотонов  $\hbar\omega = 0.8$  эВ и длительностью 80 нс. Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — результат моделирования. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Используя полученные значения интенсивностей насыщения поглощения  $I_S$  и времена релаксации  $\tau$ , были рассчитаны поперечные сечения поглощения  $\sigma$  для энергий фотона  $\hbar\omega_{pump}$  с помощью известного выражения  $\sigma = \hbar\omega_{pump}/2I_S\tau$ . С помощью соотношения

$$\frac{\alpha_0^{max}}{\alpha(\hbar\omega_{pump})} = \frac{\sigma_{max}}{\sigma(\hbar\omega_{pump})}, \quad (3)$$

где  $\alpha_0^{max}$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы, были определены пиковые значения сечений поглощения  $\sigma_{max}$  для полосы в низкоэнергетической



**Рис. 6.** Зависимость величины остаточного поглощения в просветленном состоянии  $\alpha_B/\alpha_0$  от спектрального положения возбуждающего излучения  $E_{\max} - \hbar\omega_{\text{pump}}$ . Номера у экспериментальных точек соответствуют номерам образцов в таблице. Для образцов 2, 4, 5  $\hbar\omega = \hbar\omega_{\text{pump}} = 0.8$  эВ, для образца 1 — 1.17 эВ (указано на рисунке).

области (см. таблицу). Для исследуемых наночастиц  $\text{Cu}_x\text{Se}$  в стекле со сдвигом полосы поглощения в сторону больших энергий фотонов импульсов накачки происходит увеличение пикового сечения поглощения, соответствующего этой полосе (рис. 4), и оно значительно выше для образцов с наиболее коротковолновым положением максимума поглощения. Можно предположить, что уровни энергии (схема на рис. 2), ответственные за более коротковолновый максимум, и которым соответствуют большие величины сечения поглощения, имеют иную природу по сравнению с уровнями, для которых сечение на порядок меньше. Разделение внутризонных уровней на два типа подтверждается также значительным различием во времени релаксации: первый —  $\tau \approx 1$  нс при более низких значениях  $\sigma_{\max}$  и второй —  $\tau < 400$  пс при высоких величинах  $\sigma_{\max}$  (рис. 4, таблица).

Предполагаемые уровни энергии образованы за счет химических изменений наночастиц селенида меди (поверхностных либо связанных с дефектами — с изменением валентного состояния атомов меди), и их дискретность может быть согласована с той или иной химической моделью. Следует отметить, что размерно-зависимые изменения в энергетическом положении уровней показывали бы непрерывность в изменении свойств. Таким образом, наночастицы селенида меди близкого стехиометрического состава и близкими значениями  $E_g$  могут отличаться особенностями химического состояния, контролирующего положение внутризонного уровня, приводящими к появлению дополнительного поглощения в низкоэнергетической области.

## 5. Заключение

Кварцевые стекла с наночастицами селенида меди приготовлены по золь-гель-технологии и исследованы характеристики их линейного оптического поглощения в видимой и ближней ИК области. Изучены энергетические и кинетические характеристики просветления стекол, содержащих наночастицы селенида меди  $\text{Cu}_x\text{Se}$  различной стехиометрии, при возбуждении импульсами с энергией квантов, обеспечивающей эффективное поглощение за счет полосы в низкоэнергетической части спектра. Стекла характеризуются различным положением максимума поглощения в низкоэнергетической области, и характерное время релаксации просветления, соответствующего насыщению поглощения в данной полосе, увеличивается от 0.15 до 1.24 нс при вариации максимума от 1.23 до 0.89 эВ соответственно, а пиковое поперечное сечение поглощения уменьшается от  $1.7 \cdot 10^{-17}$  до  $8.7 \cdot 10^{-18}$   $\text{см}^2$ . Наблюдаемые особенности связываются с появлением внутризонных уровней разной химической природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы фундаментальных исследований „Разработка научных основ синтеза и изучение свойств неорганических материалов и дисперсных систем“ Министерства образования Республики Белоруссия.

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

## Список литературы

- [1] S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* (Cambridge, Cambridge University Press, 1998).
- [2] A.D. Yoffe. *Adv. Phys.*, **42**, 173 (1993); A.D. Yoffe. *Adv. Phys.*, **50**, 1 (2001).
- [3] *Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, ed. by A.S. Edelstein, R.C. Cammarata (Bristol, Institute of Physics Publ., 1996).
- [4] C.N.R. Rao. *J. Mater. Chem.*, **9**(1), 1 (1999).
- [5] U. Woggon. *Optical properties of semiconductor quantum dots* (Berlin, Springer, 1998).
- [6] Г.Т. Петровский, А.А. Жилин, В.С. Шашкин, А.А. Онущенко. *Оптический журн.*, **65**(12), 29 (1998).
- [7] В.В. Горбачев. *Полупроводниковые соединения  $A_2B^VI$*  (М., Металлургия, 1980).
- [8] А.А. Бабицына, Т.А. Емельянова, М.А. Черницына, В.Т. Калинин. *Журн. неорг. хим.*, **20**(11), 3093 (1975).
- [9] R.M. Murray, R.D. Heyding. *Canad. J. Chem.*, **53**, 878 (1975); *Canad. J. Chem.*, **54**, 841 (1976).
- [10] R.D. Heyding. *Canad. J. Chem.*, **44**, 1233 (1966).
- [11] Z. Vucic, O. Milat, V. Horvatic, Z. Ogorelec. *Phys. Rev. B*, **24**, 5398 (1981).
- [12] Z. Ogorelec, B. Celustka. *J. Phys. Chem. Sol.*, **30**, 149 (1969).
- [13] K.L. Chopra, S.R. Das. *Thin Film Solar Cells* (N.Y.–London, Plenum Press, 1983).
- [14] H. Ueda, M. Nohara, K. Kitazawa, K. Takagi, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Yagi. *Phys. Rev. B*, **65**(15), 155 104 (2002).

- [15] Y. Cheng, T.J. Emge, J.G. Brennan. *Inorg. Chem.*, **35** (25), 7339 (1996).
- [16] В.В. Горбачев. *Неорг. матер.*, **28** (12), 2310 (1992).
- [17] Г.П. Сорокин, Ю.М. Папшев, П.Т. Оуш. *ФТТ*, **7** (7), 2244 (1965).
- [18] G.B. Abdullaev, A.N. Aliyarova, G.A. Asadov. *Phys. St. Sol.* **21**, 461 (1967).
- [19] K.C. Sharma, R.P. Sharma, J.C. Garg. *Indian J. Pure, Appl. Phys.*, **28**, 590 (1990).
- [20] Б. Венгалис, Л. Валацка, Н. Шикторов, А. Юкна. *Лит. физ. сб.*, **27** (5), 561 (1987).
- [21] Sh. Xu, H. Wang, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen. *J. Cryst. Growth*, **234**, 263 (2002).
- [22] W. Wang, Y. Geng, P. Yan, F. Liu, Y. Xie, Y. Qian. *J. Amer. Chem. Soc.*, **121**, 4062 (1999).
- [23] J. Zhy, O. Oalchik, S. Chen, A. Gedanken. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7344 (2000).
- [24] K.V. Yumashev, A.M. Malyarevich, P.V. Prokoshin, N.N. Posnov, V.P. Mikhailov, V.S. Gurin, M.V. Artemyev. *Appl. Phys. B*, **65**, 545 (1997).
- [25] K.V. Yumashev, N.N. Posnov, I.A. Denisov, P.V. Prokoshin, V.P. Mikhailov. *JOSA B*, **17**, 572 (2000).
- [26] K.V. Yumashev, V.S. Gurin, P.V. Prokoshin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko. *Phys. St. Sol. B*, **224**, 815 (2001).
- [27] V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko, Sh. Wang, K.V. Yumashev, P.V. Prokoshin. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 493 (2001).
- [28] V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko, Sh. Wang, P.V. Prokoshin. *MSE C*, **15**, 93 (2001).
- [29] V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko, A.V. Frantskevich. *J. Mater. Chem.*, **11**, 149 (2001).
- [30] K.V. Yumashev, I.A. Denisov, N.N. Posnov, P.V. Prokoshin, V.P. Mikhailov. *Appl. Phys. B*, **70**, 179 (2000).
- [31] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [32] W. Rudolph, H. Weber. *Opt. Commun.*, **34**, 491 (1980).
- [33] G. Tamulaitis, V. Gulbinas, G. Kodis, A. Dementjev, L. Valkunas. *J. Appl. Phys.*, **88**, 178 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

## Nonlinear properties of the phototropic media based on copper selenide nanoparticles in the silica glasses

S.A. Zolotovskaya, N.N. Posnov, P.V. Prokoshin,  
K.V. Yumashev, V.S. Gurin\*, A.A. Alexeenko<sup>+</sup>

International Laser Centre,  
220012 Minsk, Belarussia

\* Physicochemical Research Institute,  
Belorussian State University,

220080 Minsk, Belarussia

<sup>+</sup> Gomel State Technical University,  
246699 Gomel, Belarussia

**Abstract** Energetic and kinetic characteristics of the bleaching effect are studied in the quartz sol-gel glasses doped with nanoparticles of copper selenide of various stoichiometry. A dependence of non-linear optical properties of the glasses on chemical composition of copper selenide nanoparticles was established. Chemical composition determines the appearance and a spectral position of the additional absorption band in the IR range. The relaxation time increases and the peaked cross section decreases with the red shift of the maximum of this band.