

## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ GaSe, СФОРМИРОВАННЫХ В ОБЪЕМЕ СТЕКЛЯННОЙ МАТРИЦЫ

М.Б.МУРАДОВ, Я.М.ЕЛЧИЕВ, Н.Г.ДАРВИШОВ, Г.М.ЭЙВАЗОВА,  
Г.М.МИРЗАЛИЕВА, М.А.МАХМУДОВА

*Бакинский Государственный Университет  
AZ 1073, Баку, ул.З.Халилова 23*

Методом кристаллизации в матрице были получены наночастицы селенида галлия в объеме стеклянной матрицы. Рентгеноструктурными исследованиями было показано, что в стеклянной матрице формируются наночастицы селенида галлия со структурой  $\delta$ -GaSe, спектры фотолюминесценции которых (при длине волны возбуждения 510нм) имеют полуширину линии  $\sim 0,23$ eV с максимумом излучения 710нм.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы уделяется большое внимание разработке технологии получения и изучения физических свойств наночастиц слоистого полупроводника селенида галлия [1-5]. Ограничение размеров частиц приводит к очень интересным физическим явлениям. С уменьшением размеров частиц качественно меняются физические свойства материалов. Уменьшение размеров частиц увеличивает соотношение площади поверхности(S) к объему частиц(V) и увеличивает вклад поверхностных атомов в физические и термодинамические свойства наночастиц. Например, уменьшение размеров наночастиц CdSe с 10нм до 1нм увеличивает долю поверхностных атомов практически от 20% до 100% [6]. Увеличение соотношения (S/V) при уменьшении размеров частиц увеличивает вклад поверхностной энергии в свободную энергию. В результате этого материалы, которые нестабильны в объемном состоянии, могут оказаться стабильными в виде наночастицы [7]. Полупроводниковые наночастицы являются перспективными материалами в вычислительной технике, медицине и приборостроении [6]. Одной из важных задач вычислительной техники является увеличение быстродействия системы, которую можно решить с помощью наноматериалов, обладающих высокими нелинейно-оптическими свойствами[6]. Такие материалы могут позволить создать вычислительные системы, работающие в терагерцевых областях. Поэтому представляет повышенный интерес разработка новых технологий и материалов для высокоскоростной вычислительной техники. Одними из таких материалов могут стать композитные материалы на основе наночастиц слоистого полупроводника GaSe, который обладает высокими нелинейно-оптическими свойствами. Как известно, с уменьшением размеров наночастиц вследствие квантово-размерного эффекта увеличивается ширина запрещенной зоны материала [8-9]. Однако, возможны ситуации, при которых с уменьшением размеров частиц ширина запрещенной зоны наноматериалов уменьшается. Такая ситуация, описанная в работе[10], реализуется для нанотрубок GaSe. Показано, что такие системы являются устойчивыми. Возможность изменения ширины запрещенной зоны GaSe в широком интервале делает этот материал интересным объектом научных исследований.

### ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ GaSe

Сущность технологии состоит в том, что материал наночастицы (или его компоненты) и матрицы помещаются в кварцевую ампулу или в корундовый

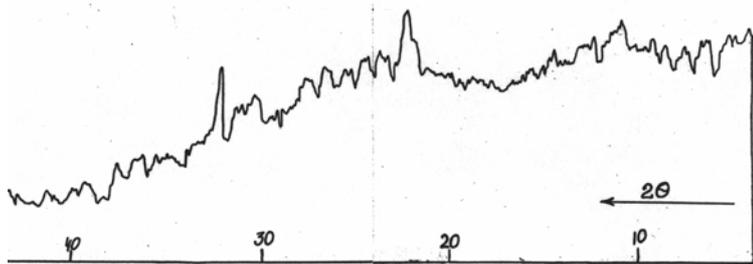
тигель. Температура плавления матрицы должна быть ниже чем, температура плавления материала наночастицы. Смесь нагревают до образования однородной массы, выше температуры плавления материала наночастицы. При этом компоненты(анионы и катионы) наночастицы растворяются в расплаве материала матрицы и образуют однородную смесь. После этого смесь охлаждают по определенной программе. При охлаждении смеси в системе образуется пересыщение по компонентам полупроводника. Одновременно начинается образование зародышей и формирование наночастиц. Процесс формирования наночастиц в объеме расплава матрицы сопровождается образованием зародышей различных размеров и протеканием процесса кристаллизации. При этом энергетически выгодно поглощение малых частиц большими. В результате этого формируются центры кристаллизации наночастиц. Формирование этих центров в объеме расплава матрицы уменьшает фактор пересыщения вокруг нанокристалла. В связи с этим уменьшается вероятность образования новых зародышей вокруг наночастиц. Размеры образуемых микрокристаллитов зависят от времени выдержки смеси при такой температуре. После этого смесь охлаждают до комнатной температуры по определенной программе.

В данном случае наночастицы GaSe в объеме стеклянной матрицы сформированы следующим образом. Стекло и компоненты наночастицы(Ga и Se) помещали в кварцевую ампулу. Металлический Ga и Se в стехиометрическом весовом соотношении смешивали с хорошо помолотым стеклом и помещали в кварцевую ампулу. Компоненты наноматериала составляли 5% в весовом соотношении с матрицей. Кварцевую ампулу откачивали с помощью форвакуумного насоса и отпаивали. После этого ампулу помещали в муфельную печь и нагревали до температуры 1200<sup>0</sup>С. Время нагрева составляло порядка 90 минут. При этом образовывалась однородная смесь. Компоненты Ga и Se реагировали в объеме и полностью растворялись в расплаве стекла. После этого однородный расплав охлаждали по специальной программе. Расплав выдерживали при температуре 850<sup>0</sup>С в течении 60 минут, потом расплав охлаждался до комнатной температуры. Полученный композитный материал являлся пористым. Пластинки изготовленные из этого материала, подвергались термическому отжигу при температуре 570<sup>0</sup>С в течении 60 часов. В результате этого процесса устранялась неоднородность композитного материала.

Структура наночастиц GaSe определялась с помощью рентгеноструктурного анализа(ДРОН-2.0). Стекло, в объеме которого были сформированы наночастицы селенида галлия, молоты в ступке. После этого снимали рентгенограммы порошков (Рис.1). Результаты анализа показаны в Таблице 1. Как видно из Таблицы1, наблюдаемые значения межплоскостных расстояний существенно не отличаются от стандартных значений.

Таблица1.

№	Наблюдаемые значения d(Å)	Стандартные значения d (Å)	I	hkl
1	7,993	7,988	40	004
2	3,998	3,994	100	008
3	3,234	3,232	36	101
4	2,899	2,90	42	105
5	2,776	2,779	94	106
6	2,5226	2,527	12	108
7	2,3989	2,392	30	109
8	1,874	1,8697	15	1014



**Рис.1.**  
Рентгенограмма образца  
GaSe:стекло.

Значение межплоскостных расстояний соответствует фазе  $\delta$ -GaSe. Размеры наночастиц  $\delta$ -GaSe были найдены из соотношения[11]:

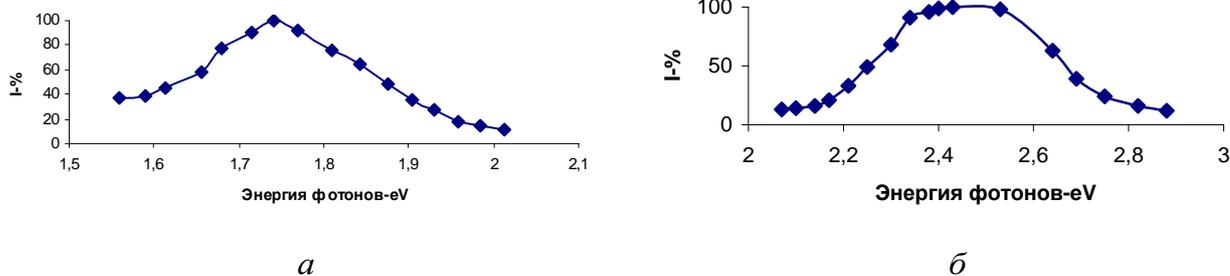
$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $\beta$ -полуширина интенсивности дифракционной линии измеренной в радианах,  $\lambda=1.5406\text{Å}$  -длина волны Cu K $\alpha$ ,  $\theta$ -угол дифракции. Среднее значение размеров частиц GaSe, рассчитанное из уравнения (1), составляет 15.6nm. Такое малое значение для размеров наночастиц селенида галлия объясняется тем, что время выдержки в процессе кристаллизации выбрано малым. Вследствие этого был затруднен процесс укрупнения (коалесценции) наночастиц. Кроме этого, по-видимому, высокая температура(850 °C) мешает росту частиц в направлении Ван-дер-Ваальсовых связей.

#### ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ GaSe

Оптические свойства наночастиц селенида галлия, сформированные в объеме метанола подробно исследованы в работе [1]. Размер частиц в этих опытах изменялся от 2nm до 6nm. Средний размер частиц составлял 4,0nm. Полуширина линии излучения зависела от длины волны возбуждения и изменялась в пределах (0,16÷0,7)eV. После хроматографического разделения частиц по размерам средний размер составлял ~2,5nm. В этом случае полуширина линии излучения по сравнению с предыдущими образцами уменьшалась 1,5 раза.

Нами были исследованы спектры излучения(Рис.2а) и возбуждения(Рис.2б) в наночастицах GaSe: стекло при температуре 90К. При возбуждении фотонами с  $\lambda=510\text{nm}$  обнаруживается не очень широкая полоса с полушириной, равной 0.23eV и с максимумом излучения при 710nm (1.75eV). Спектры возбуждения наночастиц имеют очень широкую полосу с полушириной  $\Delta E=0.42\text{eV}$ , а максимум располагается в области 2.42eV.



**Рис.2**  
Спектры излучения (а) и возбуждения (б) наночастиц GaSe.

Наблюдаемый нами широкий спектр возбуждения свидетельствует о широком интервале распределения частиц по размерам. Вследствие этого ширина запрещенной зоны в зависимости от размеров меняется в широком диапазоне согласно[8]:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2}, \quad (2)$$

$\hbar$ -постоянная Планка,  $d$ -размер частиц,  $m^*$ -эффективная приведенная масса электрона,  $\pi=3,14$  постоянная. Вследствие этого край фундаментального поглощения в наночастицах размазывается.

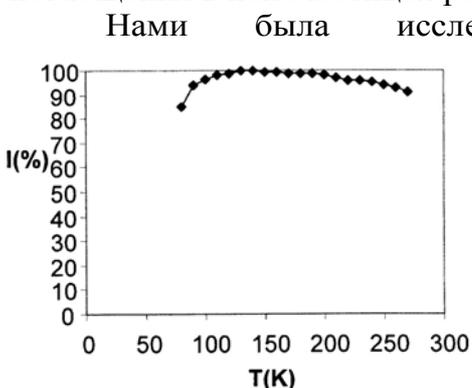


Рис.3. Температурная зависимость фотолюминесценции наночастиц GaSe.

Рис.3.

Температурная зависимость фотолюминесценции наночастиц GaSe.

Как видно из рисунка, в температурном интервале (80÷120)К интенсивность излучения увеличивается на 15%, а в интервале температур (120÷200)К изменение интенсивности незначительно (менее 2%). Дальнейшее увеличение температуры не приводит к значительному уменьшению интенсивности фотолюминесценции (~7%). Это можно объяснить тем, что излучательные центры в наночастицах GaSe лежат далеко от краев зон.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом кристаллизации в матрице были сформированы наночастицы селенида галлия в объеме стеклянной матрицы. Рентгеноструктурным анализом было показано, что в стеклянной матрице формируются наночастицы со структурой  $\delta$ -GaSe. Широкое значение полуширины спектров возбуждения объяснено распределением размеров частиц в большом диапазоне. Показано, что интенсивность максимума излучения фотолюминесценции слабо зависит от температуры.

1. V.Chikan, D.F.Kelly, *Nano letters*, **2** (2002) 141.
2. V.Chikan, D.F.Kelly, *J.of Chemical Physics*, **117** (2002) 8944.
3. V.Chikan, D.F.Kelly, *Nano letters*, **2** (2002) 1015.
4. H.Tu, S.Vang, V.Chikan, D.F.Kelly, *J.Phys.Chem. B*, **108** (2004) 4701.
5. K.Allakhverdiev, J.Hagen, Z.Salaeva, *Z.Phys. Status Solidi*, **163** (1997) 121.
6. X.Chen, Y.Lou, C.Burda, *Int.J.of Nanotechnology*, **1** №1/2 (2004) 105.
7. H.Nabika, M.Mizuhata, A.Kajinami, S.Deki, K.Akamatsu, *J. of Electroanalytical Chemistry* 559 (2003) 9.
8. М.Б.Мурадов, А.А. Агасиев, *Письма в ЖТФ*, **17** вып.13 (1991) 54.
9. М.В.Муратов, Proc. of 2-nd International Conf. On lasers and their application. Tehran (1993) 179.
10. M.Cote, M.L.Cohen, D.J.Chadi, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 4277.
11. H.M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Science*, **202** (2002) 47.

**ŞÜŞƏ MATRISDƏ FORMALAŞDIRILMIŞ GaSe NANOHISSƏCIKLƏRİNİN  
BƏZİ FİZİKİ XASSƏLƏRİ**

**M.B.MURADOV, Y.M.YOLÇIYEV, N.Q.DƏRVIŞOV, G.M.EYVAZOVA,  
G.M.MIRZƏLIYEVA, M.A.MAHMUDOVA**

Matrisdə kristallaşma metodu ilə şüşə matrisdə GaSe nanohissəcikləri alınmışdır. Rentgen struktur analizi vasitəsilə müəyyən edilmişdir ki, şüşə matrisdə  $\delta$ -GaSe strukturlu nanohissəciklər formalaşır. Alınmış nümunələrdə fotoluminensensiya spektrinin yarıməni (510nm dalğa uzunluğu ilə həyəcanlandırdıqda)  $\sim 0,23\text{eV}$ , şüalanma spektrinin maksimumu isə 710nm diapazonundadır.

**SOME PHYSICAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES GaSe, FORMED  
IN VOLUME OF GLASS MATRIX**

**M.B.MURADOV, Y.M.YOLCHIYEV, N.G.DARVISHOV,  
G.M.EYVAZOVA, G.M.MIRZALIYEVA, M.A.MAHMUDOVA**

Nanoparticles of GaSe in volume of glass matrix have been received by crystallization in a matrix. It has been shown that in a glass matrix were formed nanoparticles GaSe with structure of  $\delta$ -GaSe, which had half-width  $\sim 0,23\text{eV}$  with a maximum of radiation 710nm in the spectra of photoluminescence (length of a wave of excitation 510nm).

Редактор: С.Мехтиева