

Оптические свойства полимерной матрицы, содержащей микрокристаллы иодистой ртути

© В.Ф. Агемян, А.Ю. Серов, Ю.А. Степанов

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 6 марта 2000 г.)

В полимерной матрице с диаметром пор 200 nm выращены микрокристаллы иодистой ртути. Спектры поглощения и люминесценции свидетельствуют о том, что в матрице образуются микрокристаллы двух модификаций — красной и оранжевой. Исследована температурная зависимость спектров излучения и эволюция спектров поглощения и излучения в процессе старения образцов, которая определяется переходом оранжевой модификации в красную и укрупнением микрокристаллов

Иодат ртути HgI_2 , оптические спектры которого изучаются на протяжении многих лет, имеет ярко выраженный экситонный спектр [1–3]. HgI_2 является одним из лучших материалов для изготовления детекторов рентгеновского и гамма-излучений [4,5]. Недавно была продемонстрирована возможность применения для таких целей гетероструктур, в которых используются твердые растворы на основе HgI_2 [6]. Это усиливает интерес к системам, содержащим пространственно ограниченные кристаллы иодата ртути. В последнее время были проведены исследования иодатов ртути и иодатов других металлов в матрицах [7–9]. Эти исследования имеют два аспекта — наблюдение квантоворазмерных эффектов в микрокристаллах и изучение влияния матрицы на симметрию кристаллической решетки. В ряде случаев оказалось, что ограничение пространства способствует образованию метастабильных модификаций, реализующихся в массивных образцах лишь при выполнении строго определенных параметров роста. Введенные в полиметилметакрилат микрокристаллы CuI имеют преимущественно гексагональную модификацию вместо обычной тетрагональной, а иодат ртути в стеклах с радиусом пор до 50 nm содержит наряду с обычной тетрагональной красной модификацией (КМ) тетрагональную оранжевую модификацию (ОМ) [10].

1. Методика

В работе изучены спектры поглощения и люминесценции HgI_2 в полимерной матрице с большим диаметром пор — около 200 nm. Образцы изготавливались методом заполнения при комнатной температуре пор матрицы насыщенный раствором HgI_2 в ацетоне с последующим испарением ацетона, в результате чего в порах образуются микрокристаллы иодата ртути. Для получения образцов с высокой концентрацией микрокристаллов процедура повторялась несколько раз. В нашей работе основные измерения проведены на образце, прошедшем шесть таких циклов. Люминесценция возбуждалась лазером на молекулярном азоте с длительностью импульсов 5 ns, спектры регистрировались как в непрерывном режиме, так и в режиме временного разрешения в наносекундном

масштабе. Средняя мощность лазера не превышала нескольких mW, благодаря чему роль фотоиндуцированных процессов в фазовых трансформациях и образовании дефектов, по-видимому, была незначительной. Изменения в спектрах поглощения и излучения регистрировались по мере старения образцов на протяжении нескольких месяцев, начиная с момента их изготовления.

2. Результаты и их обсуждение

В спектре поглощения микрокристаллов HgI_2 наблюдаются два края поглощения около 2.33 и 2.47 eV (рис. 1). Первая особенность соответствует межзонному переходу $M_7^- - M_6^-$ в КМ HgI_2 . Вторая особенность может быть связана либо со вторым межзонным переходом $M_6^- - M_6^-$ в КМ [11], либо с основным межзонным переходом в ОМ HgI_2 . Поскольку в матрицах с иодатом ртути наблюдаются две области люминесценции, привязанные к двум краям поглощения, край 2.47 eV следует приписать ОМ HgI_2 . На рис. 2, видно, что в свежих образцах полосы люминесценции КМ и ОМ близки по интенсивности, но по мере старения образцов метастабильная ОМ, как и в образцах на основе пористых стекол [9], переходит в КМ, так что соответствующая полоса излучения через три месяца ослабляется в несколько раз.

Кроме люминесценции HgI_2 , в образцах наблюдается широкая полоса излучения капроновой матрицы с максимумом 2.9 eV. Эта полоса развивается и затухает медленнее, чем люминесценция микрокристаллов, поэтому наиболее четкие спектры HgI_2 удается получить при регистрации люминесценции в период нарастания возбуждающего лазерного импульса. Зарегистрированные в таком режиме спектры свидетельствуют о том, что при нагревании образцов излучение неравновесном ОМ ослабляется значительно быстрее, чем излучение КМ (рис. 3). Если при 80 K в свежих образцах интенсивность излучения обеих модификаций приблизительно одинакова, то при 120 K наблюдается лишь излучение КМ. При повторном охлаждении до 80 K спектр возвращается к своему прежнему виду. Причиной быстрого температур-

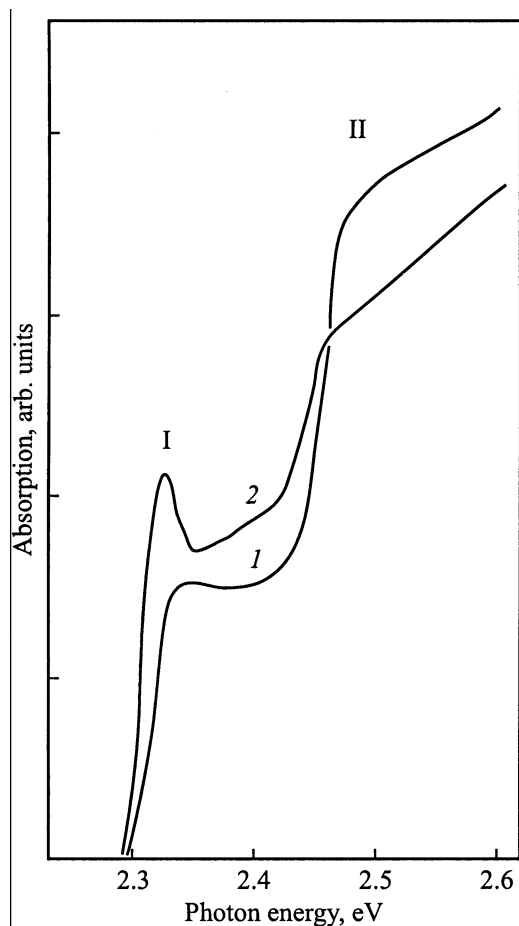


Рис. 1. Спектр поглощения полимерной матрицы, содержащей красную (I) и оранжевую (II) модификации иодата ртути. I — свежий образец, 2 — тот же образец после хранения на воздухе в течение 2.5 месяцев. $T = 80$ К.

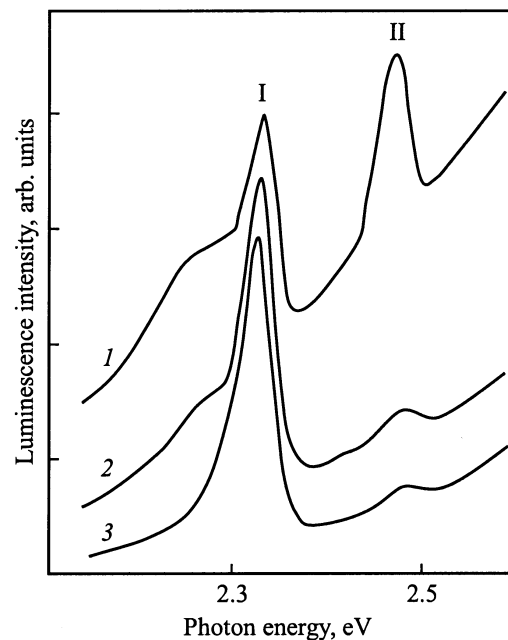


Рис. 2. Изменение спектра люминесценции полимерной матрицы, содержащей микрокристаллы иодата ртути, в процессе старения образца: свежий образец (I) и тот же образец после хранения на воздухе в течение 1 (2) и 2.5 месяцев (3). I и II — излучение свободных экситонов в красной и оранжевой модификациях HgI_2 . $T = 80$ К.

ного тушения экситонного излучения ОМ HgI_2 является более сильное электрон-фононное взаимодействие в неравновесной ОМ HgI_2 .

Совпадение максимумов поглощения и люминесценции свидетельствует о том, что в спектрах обеих модификаций HgI_2 при $T = 80$ К преобладает излучение свободных экситонов, в КМ проявляются также экситонно-примесные комплексы (ЭПК) со сравнительно небольшой энергией связи. Отсутствие характерных для HgI_2 полос, относящихся к переходам типа примесь-зона и донор-акцептор, можно объяснить в случае непрерывного режима регистрации высоким уровнем возбуждения в импульсе, когда важным фактором является насыщение люминесценции примесного происхождения. В режиме временной регистрации межпримесные переходы должны подавляться в еще большей степени вследствие их медленной кинетики. Отметим, однако, что свободные экситоны и мелкие ЭПК преобладают и при слабом непрерывном возбуждении, что указывает на довольно высокое качество микрокристаллов обеих модификаций, полученных кристаллизацией из раствора. На рис. 1

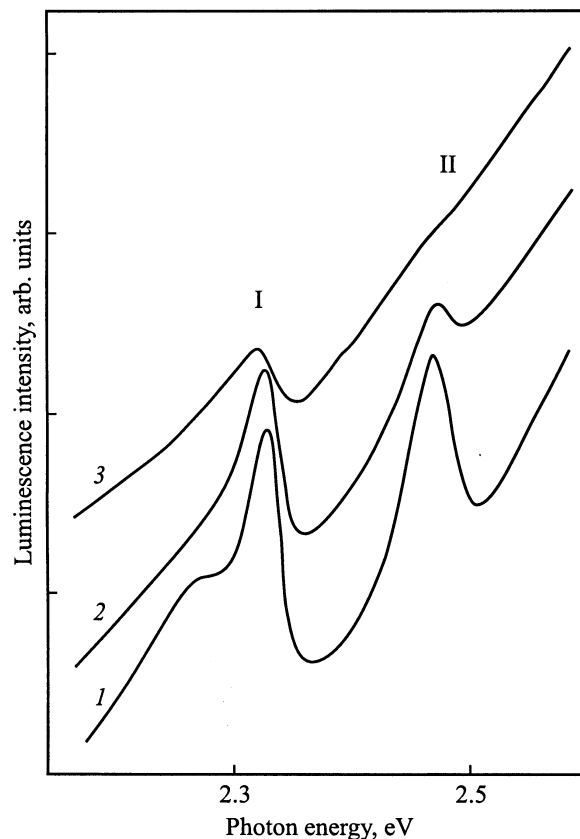


Рис. 3. Температурная зависимость люминесценции полимерной матрицы, содержащей микрокристаллы иодата ртути (свежий образец). I и II — экситонная люминесценция красной и оранжевой модификаций, $T = 80$ (1), 100 (2) и 120 (3) К.

видно, что по мере старения образца экситонный пик поглощения КМ усиливается и сужается, тогда как край поглощения ОМ ослабляется. Изменения в спектре отражают превращение ОМ иодата ртути в КМ, а также улучшение качества микрокристаллов КМ, вероятно, в процессе их укрупнения. В люминесценции при старении образца происходит сужение линии люминесценции свободных экситонов КМ, сопровождающееся ослаблением излучения ЭПК (рис. 2).

Поры в использованных нами полимерных матрицах столь велики, что размеры микрокристаллов заметно превышают экситонный радиус HgI_2 . Вследствие этого энергетические сдвиги, связанные с квантово-размерным эффектом, в наших образцах не наблюдаются.

В заключение отметим, что результаты нашей работы, как и данные работы [9], свидетельствуют о том, что при росте кристаллов иодатов металлов пространственные ограничения способствуют образованию неравновесных фаз, которые в отсутствие таких ограничений при прочих аналогичных условиях не реализуются.

Список литературы

- [1] T. Goto, Y. Nishina. *Solid State Commun.* **25**, 173 (1978).
- [2] X.J. Bao, T.E. Schlesinger, R.B. James, C. Ortale, L. van den Berg. *J. Appl. Phys.* **68**, 2951 (1990).
- [3] И.Х. Акопян, Б.В. Бондаренко, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Т.А. Павлова. *ФТТ* **39**, 67 (1997).
- [4] M. Piehotka. *Mater. Sci. Eng. Rep. (Switzerland)* **R18**, 1 (1997).
- [5] R. Farrell, F. Olschner, K. Shah, M.R. Squillante. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **A387**, 194 (1997).
- [6] N.V. Sochinskii, V. Munos, J.M. Perez, J. Carabe, A. Morales. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2023 (1998).
- [7] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 2943 (1992).
- [8] В.Ф. Агекян. *ФТТ* **40**, 1724 (1998).
- [9] И.Х. Акопян, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Б.И. Вензель. *ФТТ* **39**, 468 (1997).
- [10] K. Kanzaki, I. Imai. *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 1003 (1972).