

# Морфология и оптические спектры микрокристаллов иодатов металлов в пористых матрицах

© В.Ф. Агемян, И. Акаи\*, Т. Карасава\*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: avf@VA4678.spb.edu

\* Отделение физики, Осакий муниципальный университет, Сугимото, Осака 558, Япония

(Поступила в Редакцию 31 октября 2002 г.)

Микрокристаллы иодатов ртути, свинца, таллия и висмута выращены в порах стеклянных и полимерных матриц из растворов или методом возгонки в вакууме. С помощью электронного микроскопа получены изображения этих микрокристаллов в матрицах. По спектрам экситонного поглощения и люминесценции микрокристаллов установлено, что температурные области устойчивости различных структурных модификаций для объемных кристаллов и микрокристаллов некоторых иодатов сильно отличаются. Спектры поглощения и люминесценции неоднородно уширены вследствие значительной размерной дисперсии микрокристаллов, в них наблюдаются квантово-размерные эффекты. Спектры экситонного излучения свидетельствуют о том, что вследствие эффективного переноса возбуждения из матрицы взаимодействие экситонов в микрокристаллах становится актуальным при очень низких уровнях оптической накачки образца.

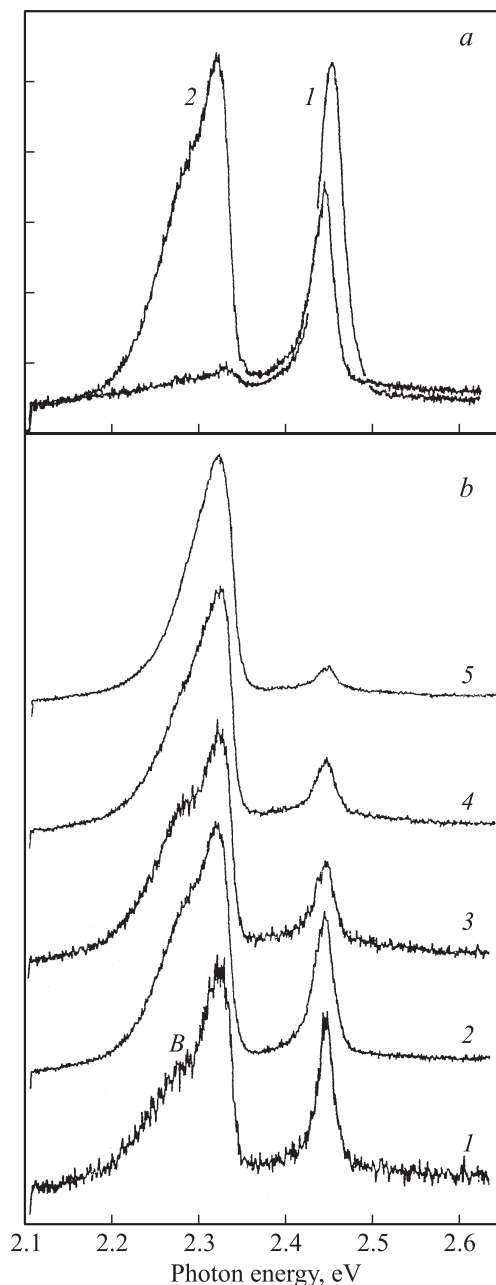
Работа поддержана грантом Минобразования России № E00-3.4-526.

В последнее десятилетие ведутся исследования свойств микрокристаллов галогенидов металлов, внедренных в цеолиты и другие пористые матрицы. В оптических спектрах галогенидов металлов сильно выражены экситонные эффекты, благодаря чему эти спектры чувствительны к изменению параметров пористых матриц, условиям внедрения микрокристаллов, а также к трансформациям, происходящим при старении образцов. Характерными свойствами галогенидов металлов являются их растворимость в некоторых жидкостях и низкая температура сублимации, что делает возможным выращивание микрокристаллов в матрицах, имеющих невысокие температуры плавления. К факторам, определяющим отличие оптических спектров микрокристаллов в матрицах от спектров объемных кристаллов, относятся квантово-размерный эффект, дисперсия размеров, большое влияние приповерхностных областей, а также связь между ограничением области роста и устойчивостью определенных кристаллических модификаций.

В настоящей работе исследованы микрокристаллы иодатов таллия, ртути, свинца и висмута, выращенные в полимерной и стеклянной пористых матрицах, получены микрофотографии этих систем, оптические спектры микрокристаллов сопоставлены со спектрами объемных кристаллов. Микрофотографирование производилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5600 с разрешением 10 нм. Изученные системы обладают низкой электропроводностью, поэтому для проведения электронно-микроскопических исследований поверхность образцов покрывалась золотой пленкой толщиной в несколько нанометров.

## 1. Иодат ртути

Иодат ртути обладает яркой люминесценцией, подробное исследование ее структуры с высоким разрешением проведено в работе [1]. Кристалл  $\text{HgI}_2$ , состоящий из тяжелых элементов, используется как детектор ионизирующего излучения [2]; предпринимаются попытки применить для этих целей не только объемные кристаллы, но и гетероструктуры, содержащие слои твердых растворов на основе  $\text{HgI}_2$  [3]. В связи с этим становится актуальным изучение тонких пленок и микрокристаллов иодата ртути. Для объемных кристаллов  $\text{HgI}_2$  обычной является тетрагональная красная модификация (КМ), однако для микрокристаллов, выращенных в пористых стеклах с диаметром пор до 50 нм и в пористых полимерных матрицах, оказалась устойчивой орторомбическая оранжевая модификация (ОМ), которая со временем трансформируется в КМ [4,5]. Недавно аналогичное свойство было установлено для иодата меди: микрокристаллы  $\text{CuI}$ , внедренные в матрицу полиэтиленметакрилата, являются в основном гексагональными, тогда как объемные кристаллы имеют тетрагональную симметрию [6]. В настоящей работе изучены структурные свойства микрокристаллов  $\text{HgI}_2$  и их оптические спектры при различных уровнях возбуждения, а также изменение этих свойств с течением времени при различных температурах. Микрокристаллы выращены из насыщенных растворов иодата ртути в ацетоне внутри (и частично на поверхности) пористой полимерной матрицы. Поры в матрице образуются в результате ионной бомбардировки, их средний размер составляет около микрометра.



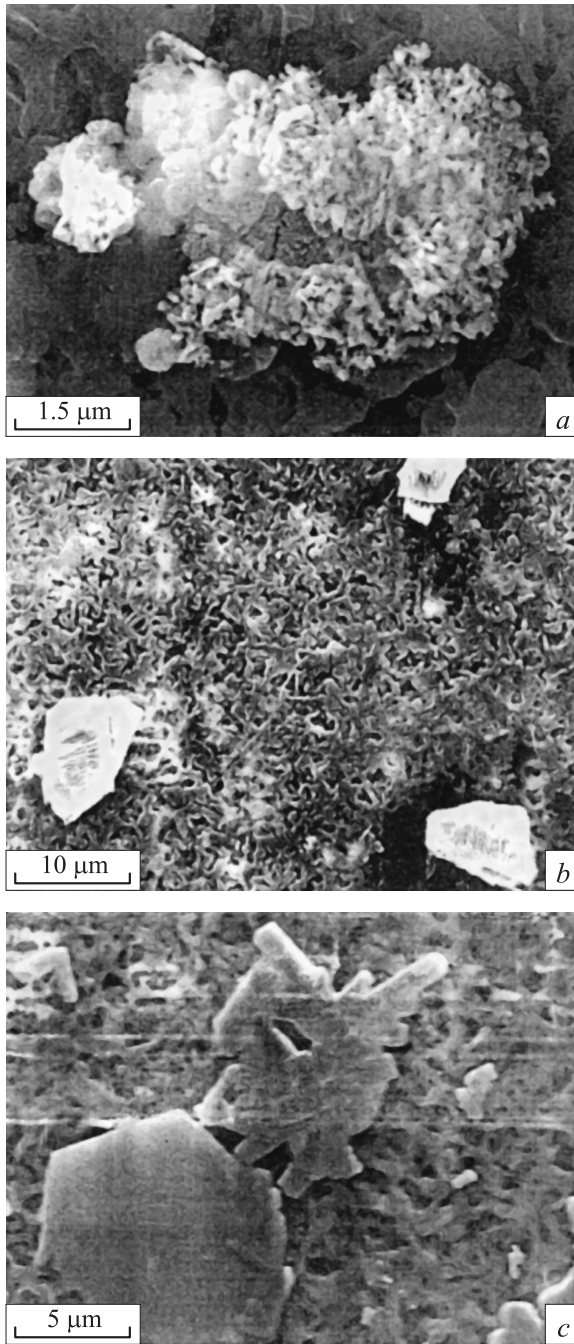
**Рис. 1.** Спектры экситонной люминесценции микрокристаллов  $\text{HgI}_2$ , выращенных в пористых полимерных матрицах. Полосы 2.32 и 2.45 eV соответствуют красной и оранжевой модификациям,  $T = 4$  К. *a* — трансформация спектра при старении образца: 1 — свежий образец; 2 — образец, выдержанный при комнатной температуре в течение недели. *b* — спектры выдержанного образца при различных уровнях возбуждения  $W_0$  импульсами азотного лазера (энергия квантов возбуждения 3.68 eV). Величина  $W_0$  возрастает от  $10^{-1}$  (1) до  $10^2$   $\text{W}/\text{cm}^2$  (5). *B* — полоса, обусловленная экситон-экситонным взаимодействием.

Два пика люминесценции экситонов около 2.32 и 2.45 eV соответствуют КМ и ОМ иодата ртути (рис. 1, *a*). Из спектров видно, что в свежем образце КМ практически отсутствует. В образце, хранившемся

неделю при комнатной температуре, излучение КМ уже значительно сильнее, чем излучение ОМ, однако полной трансформации ОМ в КМ не достигается. Переход к КМ связан с диффузией вещества и укрупнением кристаллов; мы полагаем, что остаточная ОМ соответствует изначально сравнительно крупным и потому более стабильным микрокристаллам ОМ. Важная роль термоактивированной диффузии вещества для структурного перехода подтверждается тем, что в случае хранения образца при 77 К ОМ не преобразуется в КМ и цвет образца не меняется. Увеличение концентрации вещества в матрице способствует образованию кристаллов КМ, так что при нескольких циклах введения насыщенного раствора с его последующим испарением в образце изначально преобладает КМ. Этот результат подчеркивает связь между размерами кристалла и устойчивостью определенного типа кристаллической решетки.

Кроме перераспределения интенсивностей между полосами излучения ОМ и КМ со временем наблюдается длинноволновый сдвиг пиков обеих экситонных полос (рис. 1, *a*). В свежем образце микрокристаллы  $\text{HgI}_2$  обладают значительной размерной дисперсией, и по этой причине квантово-размерный эффект, актуальный для малых микрокристаллов, вносит существенный вклад в неоднородное уширение полос излучения. Поскольку при старении образца микрокристаллы КМ укрупняются, а из микрокристаллов ОМ дольше всего существует относительно крупные, высокоэнергетические области полос люминесценции ослабляются. Эти представления согласуются с изменениями в спектрах, где наряду с увеличением вклада КМ и сдвигом максимумов обеих экситонных полос (на 0.015 eV для КМ и 0.025 eV для ОМ) в сторону низких энергий наблюдается их сужение. Для энергетического сдвига нижнего экситонного уровня можно использовать известное выражение для случая слабого размерного квантования  $\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2MR^2$ , где  $M$  — трансляционная масса экситона,  $R$  — радиус микрокристалла. В этом случае средние радиусы микрокристаллов иодата ртути в свежем образце оцениваются как 5 nm для КМ и 3 nm для ОМ. На микрофотографиях видно, что в свежем образце сравнительно крупные микрокристаллы ОМ окружены облаками, состоящими из мелких микрокристаллов (рис. 2, *a*), а в образце, выдержанном в течение нескольких дней при комнатной температуре, образуются крупные микрокристаллы КМ (рис. 2, *b*). Таким образом, микрофотографии системы согласуются с трансформацией ее спектров люминесценции и поглощения по мере старения образца.

Обратимся к зависимости спектров излучения от уровня возбуждения импульсным лазером на молекулярном азоте (энергия квантов 3.68 eV) при  $T = 2$  К (рис. 1, *b*). В образце с преобладанием КМ соотношение интегральных интенсивностей полос КМ и ОМ изменяется в несколько раз при увеличении уровня возбуждения  $W_0$  от  $10^{-1}$  до  $10^2$   $\text{W}/\text{cm}^2$ . С ростом уровня возбуждения максимумы полос излучения КМ и ОМ сдвигаются в сторону меньших энергий соответственно



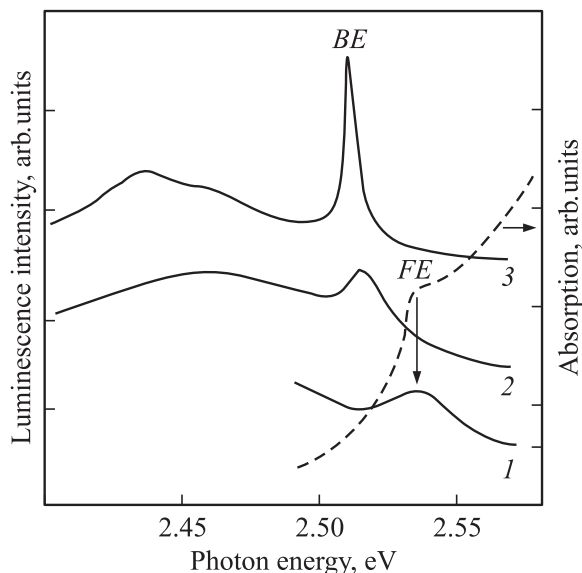
**Рис. 2.** Микрофотографии пористой полимерной матрицы с микрокристаллами  $\text{HgI}_2$  и  $\text{PbI}_2$ . *a* — свежий образец с иодатом ртути (облака мелких микрокристаллов оранжевой модификации); *b* — тот же образец, выдержанный в течение недели при комнатной температуре (крупные микрокристаллы красной модификации); *c* — образец с гексагональными пластинками иодата свинца.

на 0.015 и 0.010 eV. Эти особенности можно объяснить насыщением излучения микрокристаллов малого размера для обеих модификаций и насыщением излучения всех микрокристаллов ОМ. Нелинейные свойства люминесценции микрокристаллов  $\text{HgI}_2$  проявляются при

значениях  $W_0$ , на несколько порядков меньших по сравнению с данными для объемных кристаллов [7]. Это различие определяется эффективным переносом возбуждения из матрицы в микрокристаллы  $\text{HgI}_2$ , что подтверждается ослаблением люминесценции матрицы по мере увеличения концентрации в ней иодата ртути. Уже при  $W_0 = 10^{-1} \text{ W/cm}^2$  на низкоэнергетическом крыле экситонной полосы КМ появляется полоса  $B$ , обусловленная межэкситонным взаимодействием (би-экситоны, неупругое рассеяние типа экситон-экситон и носитель-экситон). Значительно более сильное проявление нелинейности в излучении микрокристаллов КМ по сравнению с характерным для ОМ мы связываем с существованием в матрице локальных уровней, расположенных выше экстремумов электронных зон КМ, но ниже экстремумов зон ОМ. Именно через такие уровни могут поступать носители из матрицы в микрокристаллы КМ.

## 2. Иодат свинца

Существует много работ, посвященных исследованию оптических спектров микрокристаллов иодата свинца в различных матрицах и металлоорганических наноструктур на его основе (см. например, [8–12]). Поскольку кристалл  $\text{PbI}_2$  является слоистым, для микрокристаллов следует использовать модель микродиска; в этом случае квантово-размерный сдвиг энергетических уровней в основном определяется толщиной микрокристалла, а не его сравнительно большими латеральными размерами. При выращивании микрокристаллов из насыщенного при  $60^\circ\text{C}$  водного раствора, в щелочно-боросиликатном стекле со средним диаметром пор 6 nm сдвиги нижнего экситонного уровня в сторону больших энергий относительно его положения в объемном кристалле составляют для различных образцов 0.06–0.08 eV, что соответствует характерному геометрическому размеру нанокристаллов около 2 nm. Если считать, что этот размер соответствует направлению, перпендикулярному слоям кристалла, то толщина микродиска составляет 6–8 элементарных слоев  $\text{PbI}_2$ . Эта оценка делается в предположении, что микрокристаллы относятся к обычному для объемных кристаллов политипу  $2H$ . Однако при ограничении объема, в котором происходит рост кристалла, порядок наложения слоев пакетов может измениться. Если в пористых матрицах для микрокристаллов  $\text{PbI}_2$  реализуется политип  $4H$ , то энергетический сдвиг экситонного уровня будет обусловлен, по крайней мере частично, различием в ширине запрещенных зон, которая в  $4H$ -политипе несколько больше. В спектре люминесценции свежего образца существует только излучение свободного экситона, однако уже при повторной регистрации наблюдается полная релаксация экситона в связанное состояние (рис. 3). Это является результатом фотоиндуцированного образования или перезарядки дефектов.



**Рис. 3.** Люминесценция (сплошные линии) и поглощение (штриховая линия) микрокристаллов  $\text{PbI}_2$  в пористой стеклянной матрице. 1 — спектр свежего образца при  $T = 77$  К; 2, 3 — спектры того же образца после релаксации при  $T = 77$  и 4 К. FE — свободный экситон, BE — связанный экситон.

При кристаллизации  $\text{PbI}_2$  из водного раствора в полимерной пористой матрице заметного квантово-размерного сдвига максимума экситонной люминесценции не наблюдается, однако в спектре присутствует высокоэнергетический хвост, соответствующий излучению, превосходящему по энергии ширину запрещенной зоны  $2H$ -политипа объемного кристалла. Микрофотография этой системы свидетельствует о том, что латеральные размеры микрокристаллов значительно превосходят их толщину (рис. 2, *c*).

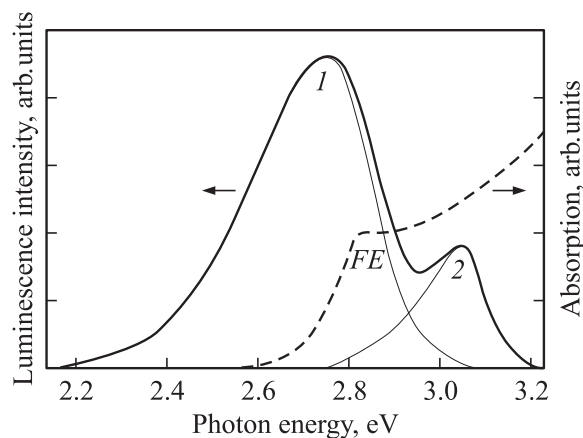
### 3. Иодат таллия

Интересным свойством галогенидов таллия является очень большая величина низкочастотной диэлектрической проницаемости. При стандартных условиях иодат таллия имеет орторомбическую структуру, которая трансформируется в кубическую типа  $\text{CsCl}$  при  $170^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении (для достижения такого структурного перехода при комнатной температуре требуется давление около 5 kbar).

Мы вырастили микрокристаллы иодистого таллия в пористом щелочно-боросиликатном стекле из насыщенного при  $60^\circ\text{C}$  водного раствора ТП с помощью нескольких циклов погружения матрицы в раствор и ее последующего обезвоживания. В местах выхода пор на поверхность матрицы образуются микрокристаллы с размером, превышающим диаметр пор. Согласно работе [13], в спектре поглощения орторомбического ТП экситонный пик прямого межзонного перехода имеет

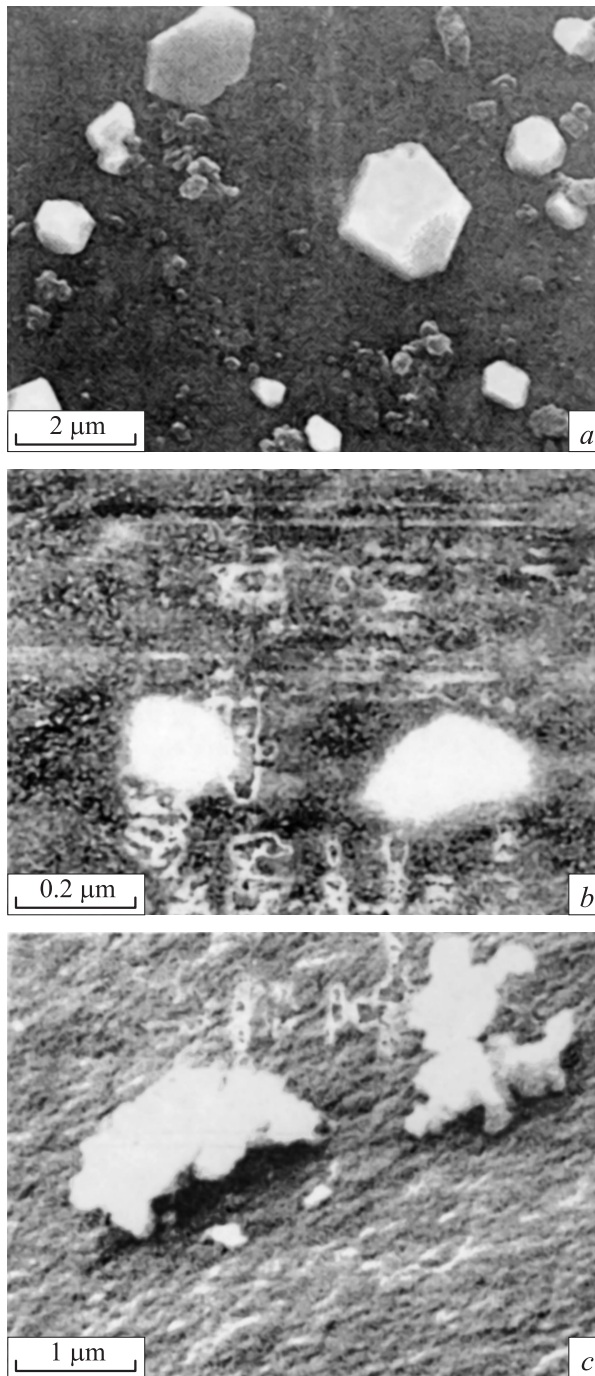
при  $T = 2$  К энергию 2.867 eV, непрямой край начинается на 0.1 eV ниже [14]. Резкий прямой край поглощения исследованной нами системы расположен при  $T = 77$  К около 2.85 eV (рис. 4), что свидетельствует об орторомбической симметрии микрокристаллов, поскольку в кубическом ТП энергия пика прямого экситона составляет 2.7 eV. Орторомбическая симметрия ТП подтверждается формой микрокристаллов, образующихся на поверхности матрицы (рис. 5, *a*).

Максимум полосы люминесценции микрокристаллов ТП сдвинут относительно прямого края на 0.1 eV, так что он находится в области непрямого края поглощения. Следует отметить, что вследствие очень близкого расположения прямого и непрямого краев сила осциллятора непрямого перехода в орторомбическом кристалле ТП относительно велика. Высокоэнергетическая область полосы излучения ТП перекрывается с полосой люминесценции матрицы (рис. 4), что затрудняет анализ ее формы, однако очевидно, что хвост излучения микрокристаллов находится значительно выше по энергии, чем экситонный пик спектра объемных кристаллов. Таким образом, и в этой системе проявляется излучение микрокристаллов малых размеров, уровни энергии которых смещены в область высоких энергий вследствие квантово-размерного эффекта. По нашим оценкам радиус экситона в ТП составляет 5–6 nm, что позволяет сделать вывод о присутствии в матрице микрокристаллов с размерами в несколько нанометров. Существенно, что нагревание образцов почти до точки плавления ТП ( $440^\circ\text{C}$ ) не приводит к переходу микрокристаллов в кубическую фазу, в то время как в объемном кристалле такой структурный переход происходит при температуре намного более низкой. Этот результат свидетельствует о расширении области устойчивости низкосимметричной модификации микрокристаллов, характерном также для иодатов ртути и меди.



**Рис. 4.** Спектры поглощения (штриховая линия) и люминесценции (сплошная линия) полимерной матрицы, содержащей микрокристаллы ТП при  $T = 77$  К. 1 — излучение микрокристаллов ТП, 2 — излучение матрицы.





**Рис. 5.** Микрофотографии пористой стеклянной матрицы с микрокристаллами  $\text{PbI}_2$  и  $\text{BiI}_3$ . *a* — микрокристаллы иодата таллия; *b* — микрокристаллы иодата висмута в объеме матрицы; *c* — дендритная структура иодата висмута на поверхности матрицы.

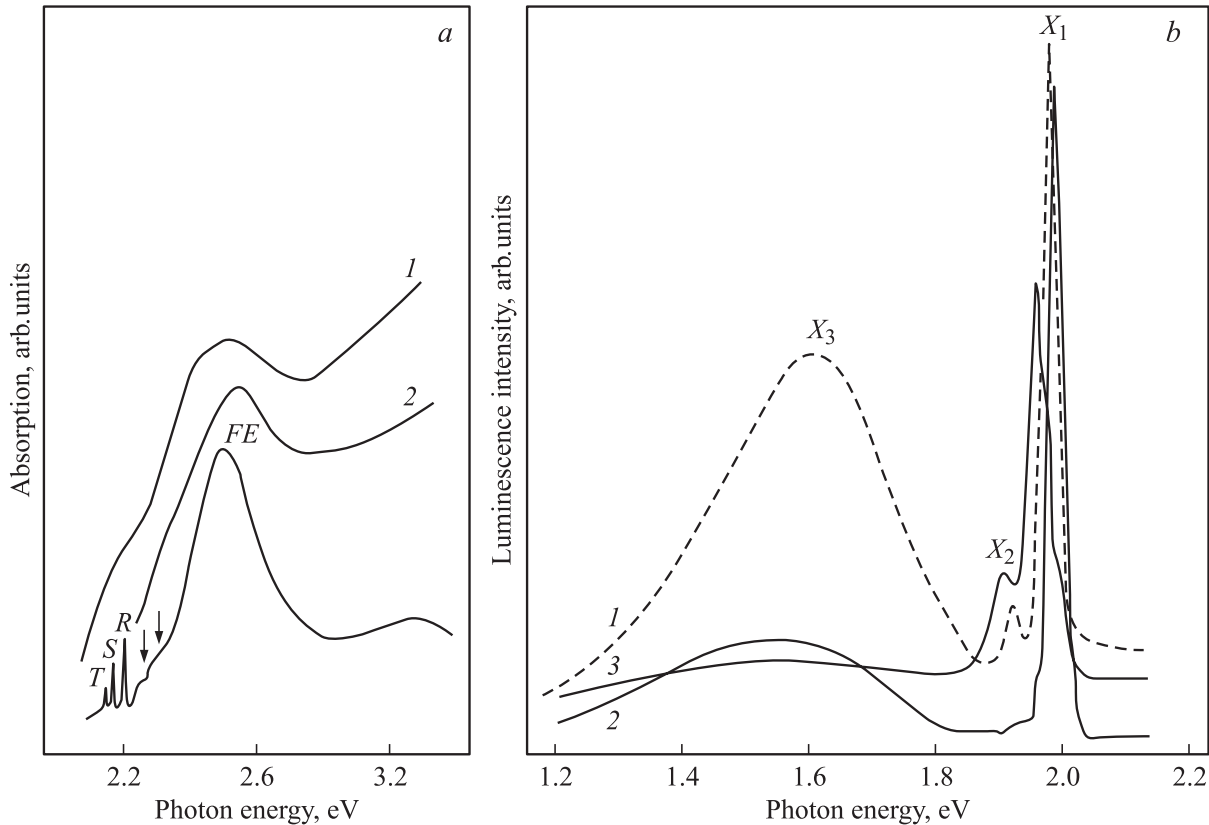
#### 4. Иодат висмута

Пластинки пористого стекла и монокристаллы  $\text{BiI}_3$  помещались в вакуумированную ампулу и нагревались до 300–400°C, так что в условиях термической возгонки в порах росли микрокристаллы (рис. 5, *b*). После окончания роста матрицы с микрокристаллами охлаждались ли-

бо постепенно, либо резко. В последнем случае спектры микрокристаллов оказывались более размытыми вследствие сильных деформаций. На поверхности стеклянной матрицы точками роста являются в основном выходы пор, около которых формируется дендритная микрокристаллическая структура (рис. 5, *c*). Микрокристаллы  $\text{BiI}_3$  удается вырастить и в полимерной матрице из раствора в соляной кислоте.

В стеклах с большими порами спектр поглощения микрокристаллов близок к спектру объемного  $\text{BiI}_3$  по положению максимума прямого экситона и фоновых реплик непрямого экситона. В матрицах с размером пор 6 нм наблюдается коротковолновый сдвиг максимума экситонного поглощения на величину от 20 до 50 meV по сравнению с объемным  $\text{BiI}_3$  (рис. 6, *a*) [14]. Если считать, что сдвиг в основном определяется толщиной слоистого микрокристалла, приближение слабого размерного квантования и известные параметры экситона позволяют оценить толщины микрокристаллов иодата висмута в этих матрицах как величины, составляющие от семи до трех слоевых пакетов. В матрицах с малой концентрацией микрокристаллов  $\text{BiI}_3$  спектр поглощения наряду со структурой, близкой по энергии к краю поглощения объемного кристалла, содержит полосы, наблюдавшиеся ранее в спектрах малых кластеров  $\text{BiI}_3$  [8].

Проведем краткое сравнение спектра люминесценции относительно больших микрокристаллов  $\text{BiI}_3$ , выращенных в порах стеклянной матрицы и на ее поверхности, со спектром объемных кристаллов (рис. 6, *b*). Для таких образцов квантово-размерный сдвиг центра экситонной полосы не превышает 10 meV. Полоса излучения микрокристаллов  $X_2$  находится в области 1.91–1.93 eV, в которой в объемном  $\text{BiI}_3$  (симметрия  $C_{3i}^2$ ) наблюдается резкая структура экситонов, плененных в мезоскопических доменах, моделью которых являются квантовые диски с толщиной в один, два и три слоевых пакета. Излучение экситонов из этих доменов представляет собой группы узких линий, обозначенных как  $W_1$ ,  $W_2$  и  $W_3$  на спектрах, приведенных в работах [14–16]. В этих доменах кристаллическая решетка  $\text{BiI}_3$  имеет симметрию  $D_{3d}$ , поэтому энергия излучения из доменов определяется шириной запрещенной зоны объемного иодата висмута с симметрией  $D_{3d}$  (которая значительно меньше, чем у обычного кристалла с симметрией  $C_{3i}^2$ ) и квантово-размерным сдвигом уровней в доменах разной толщины. Как и в объемных кристаллах, содержащих домены, излучение микрокристаллов в области 1.91–1.93 eV меняется от образца к образцу в зависимости от концентрации мезоскопических доменов и их размерного распределения. Максимум другой полосы  $X_1$  в различных микрокристаллических образцах имеет энергию от 1.97 до 2.02 eV, что перекрывает область узких линий  $T$ ,  $S$  и  $R$  экситонов, связанных на дефектах упаковки. Эти линии наблюдаются в спектрах поглощения (рис. 6, *a*) и люминесценции объемных кристаллов  $\text{BiI}_3$  [16,17]. Мы полагаем, что в сильную полосу излучения микрокристаллов  $X_1$ , имеющую сложную структуру, вно-



**Рис. 6.** Спектры микрокристаллов  $\text{BiI}_3$ , выращенных в пористых стеклянных матрицах,  $T = 4\text{ К}$ . *a* — спектры поглощения матриц с высокой (1) и низкой (2) концентрацией иодата висмута, для сравнения внизу приведен спектр монокристалла  $\text{BiI}_3$  с толщиной  $500\text{ нм}$  (*T*, *S*, *R* — линии экситонов, связанных на дефектах упаковки, *FE* — свободный экситон, стрелки — края ступеней непрямых экситонов). *b* — спектры люминесценции матриц с низкой (1) и высокой (2) концентрацией микрокристаллов и спектр образца с сильно деформированными микрокристаллами (3). Полосы  $X_1$  и  $X_2$  — излучение сравнительно больших микрокристаллов, полоса  $X_3$  — излучение малых микрокристаллов.

сят вклад как экситоны, связанные на дефектах упаковки, так и доменные экситоны типа  $W_1$ . В сильно деформированных микрокристаллах  $\text{BiI}_3$  преобладают низкоэнергетические компоненты этой полосы. Положение слабой полосы  $X_2$  соответствует доменным экситонам  $W_2$  и  $W_3$ , имеющим меньшую энергию, чем  $W_1$ , и относящимся к сравнительно большим мезоскопическим доменам. Для мезоскопических доменов (дисков) в микрокристаллах должны быть характерны, во-первых, преобладание тонких дисков (экситон  $W_1$ ) и, во-вторых, ограничение латеральных размеров дисков, что должно дополнительно сдвигать группы узких линий  $W_1$ ,  $W_2$  и  $W_3$  в сторону высоких энергий. Широкая полоса с максимумом  $1.6\text{ eV}$  наиболее интенсивна в образцах с низкой концентрацией микрокристаллов  $\text{BiI}_3$ . Скорее всего, она соответствует излучению малых микрокристаллов, для которых, согласно [14], характерны большие стоксовы потери, определяющие положение полосы люминесценции в низкоэнергетической области спектра. Эта полоса ослабляется по мере увеличения количества  $\text{BiI}_3$  в матрице, что естественно объяснить уменьшением доли малых микрокристаллов.

Таким образом, для иодатов металлов, имеющих несколько структурных модификаций, характерно сильное изменение температурных интервалов устойчивости модификаций при переходе от больших кристаллов к микрокристаллам. Оптические спектры слоистых микрокристаллов иодатов определяются в основном числом слоев пакетов, которое растет при увеличении степени заполнения пор матрицы исследуемым веществом.

## Список литературы

- [1] X.J. Bao, T.E. Schlesinger, R.B. James, C. Ortale, L. van den Berg. *Appl. Phys.* **68**, 22 951 (1990).
- [2] R. Farrell, F. Olschner, K. Shah, M.R. Squillante. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **387**, 194 (1997).
- [3] N.V. Sochinskii, V. Munos, J.M. Perez, J. Carabe, A. Morales. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2023 (1998).
- [4] И.Х. Акопян, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Б.И. Вензель. *ФТТ* **39**, 468 (1997).
- [5] В.Ф. Агекян, А.Ю. Серов, Ю.А. Степанов. *ФТТ* **42**, 1786 (2000).
- [6] I. Akai, T. Sato, A. Tanji, T. Karasawa, T. Komatsu, T. Suga, T. Kobayashi. *J. Lumin.* **87–89**, 516 (2000).

- [7] И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, М.М. Пимоненко, Б.С. Разбирин. Письма в ЖЭТФ **17**, 3, 419 (1973).
- [8] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 2090 (1991).
- [9] В.Ф. Агекян, А.Ю. Серов. ФТТ **38**, 122 (1996).
- [10] A. Yamamoto, H. Nakahara, M. Yoshihara, T. Goto. J. Phys. Soc. Jap. **67**, 2120 (1998).
- [11] A. Nagai, K. Okamura, T. Ishihara. Physica B **227**, 346 (1996).
- [12] N. Ohno, K. Nakamura, Y. Nakai. J. Phys. Soc. Jap. **55**, 3659 (1986).
- [13] N. Ohno, M. Itoh. J. Phys. Soc. Jap. **62**, 2966 (1993).
- [14] T. Komatsu, D. Kim, T. Kobayashi, K. Watanabe, V.F. Aguekian, T. Karasawa, I. Akai, T. Iida. Surf. Rev. Lett. **3**, 1127 (1996).
- [15] T. Komatsu, T. Iida, K. Mirayama, M. Ishida, H. Kurisu, H. Kondo, I. Akai, T. Karasawa. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **37**, 218 (1992).
- [16] T. Komatsu, T. Karasawa, I. Akai, T. Iida. J. Lumin. **70**, 448 (1996).
- [17] Т. Коматсу, Т. Иида, И. Акаи, В.Ф. Агекян. ФТТ **37**, 2433 (1995).