

## Особенности структуры нанокристаллов CuI в фотохромных стеклах

© И.Х. Акопян, В.В. Голубков\*, О.А. Дятлова, А.Н. Мамаев, Б.В. Новиков, А.Н. Цаган-Манджиев

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

\* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bono1933@mail.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2009 г.)

Изучены спектры поглощения нанокристаллов CuI со средними радиусами 5.3 и 6.2 nm в матрице фотохромных стекол в температурном диапазоне 38–300 K. Установлено, что нанокристаллы иодида меди, как и нанокристаллы хлорида и бромиды меди тех же размеров, кристаллизуются преимущественно в неравновесной форме, отличной от стабильной низкотемпературной кубической модификации. Обсуждена структура метастабильных модификаций нанокристаллов галогенидов меди в фотохромных стеклах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-02-00954).

1. Несмотря на большой экспериментальный материал, посвященный исследованию квантово-размерных эффектов в оптических спектрах полупроводниковых нанокристаллов (НК), проблема полиморфизма малых частиц еще не привлекла к себе должного внимания. Тем не менее размерная зависимость поверхностной энергии, вклад которой в свободную энергию малых частиц значителен, при уменьшении их размеров может привести к изменению кристаллической структуры, к стабилизации неравновесных модификаций, что следует учитывать при анализе квантово-размерных эффектов в электронной структуре. Настоящая работа посвящена анализу структурных особенностей НК галогенидов меди в стеклянной матрице.

Как известно, галогениды меди при нормальных условиях и низких температурах (CuCl до 407°C, CuBr до 391°C и CuI до 370°C) имеют кубическую структуру цинковой обманки ( $\gamma$ -фаза). Выше этих температур CuCl вплоть до температуры плавления, а CuBr и CuI до фазового перехода в  $\alpha$ -модификацию при 485 и 430°C соответственно кристаллизуются в гексагональной структуре вюрцита ( $\beta$ -фаза).

Выполненные ранее [1,2] детальные исследования размерных зависимостей энергии основного экситонного перехода в спектрах поглощения (СП) НК CuCl и CuBr в матрице фотохромных стекол (ФХС) в широком диапазоне размеров показали, что НК малых радиусов (в CuCl  $\leq 8$  nm, в CuBr  $\leq 9$  nm) образуются преимущественно в виде метастабильной неупорядоченной структуры — кубической модификации с дефектами упаковки гексагонального типа. При этом степень гексагональности зависит от размеров НК и режима термообработки. Дополнительное изотермическое прогревание, как и укрупнение НК, переводит их в стабильную кубическую модификацию. Эффективность прогревания уменьшается с уменьшением размеров НК.

В связи с трудностями получения однородных образцов сведения об оптических спектрах и структуре

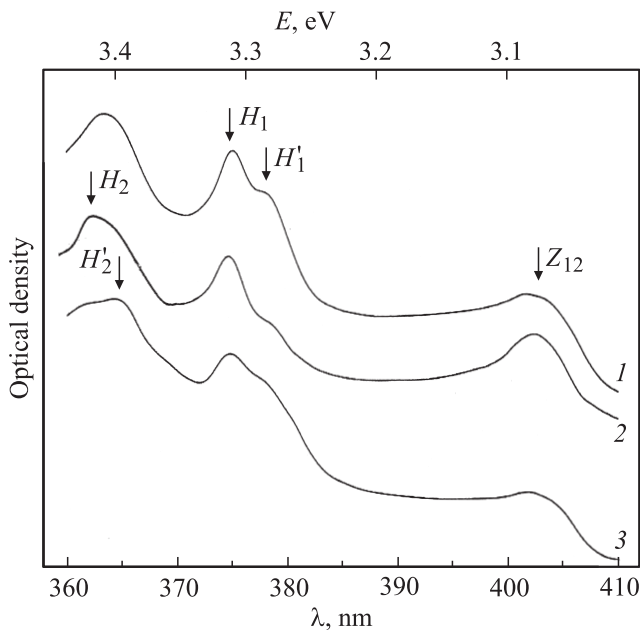
НК CuI в стеклянной матрице немногочисленны [3,4]. В спектрах поглощения обнаружены полосы ( $H_1$  и  $H_2$ ), ранее наблюдавшиеся в СП тонких пленок CuI [5–7] и приписываемые метастабильной слоистой гексагональной структуре [8]. Задача настоящей работы — получение новых данных о кристаллической структуре нанокристаллов CuI.

Исследовались спектры поглощения и фотолюминесценции НК CuI со средними радиусами 5.3 и 6.2 nm в матрице фотохромных натриево-алюмоборосиликатных стекол. Образцы были получены методом фазового разложения соответствующих пересыщенных расплавов [9]. Размеры НК оценивались методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Дополнительная информация была получена из оптических спектров образцов, подвергнутых изотермическому отжигу. Отжиг производился в течение нескольких часов при температуре 550°C.

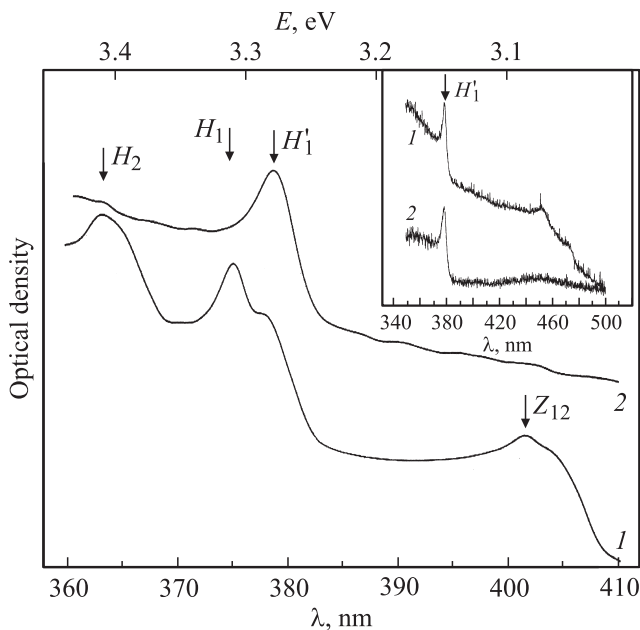
2. На рис. 1 представлены СП при  $T = 77$  K НК CuI со средними радиусами  $a = 6.2$  nm (кривая 1) и  $a = 5.3$  nm (кривые 2 и 3). Спектры поглощения НК CuI обоих изученных размеров при  $T = 77$  K состоят из  $Z_{12}$ -полосы экситонного поглощения кубического CuI, смещенной относительно соответствующей полосы в объемном кристалле ( $E_{\text{bulk}}^{\text{cub}} = 3.053$  eV) в коротковолновую сторону на 20–25 meV, и двухинтенсивных полос  $H_1$  и  $H_2$ , также смещенных от  $E_{\text{bulk}}^{\text{cub}}$  в коротковолновую сторону. Это смещение составляет соответственно 253 и 353 meV для НК с  $a = 6.2$  nm и 266 и 362 meV для НК с  $a = 5.3$  nm. В СП проявляется неоднородность образцов — в спектрах отдельных участков образцов с длинноволновой стороны от основных полос  $H_1$  и  $H_2$  присутствуют дополнительные пики (обозначенные на рисунке  $H'_1$  и  $H'_2$ ). Соотношение интенсивностей основной структуры и этих дополнительных полос меняется при сканировании по образцу.

На рис. 2 приведены СП образца с  $a = 6.2$  nm до и после изотермического отжига. В результате этой обработки изначально бесцветный образец на отдельных

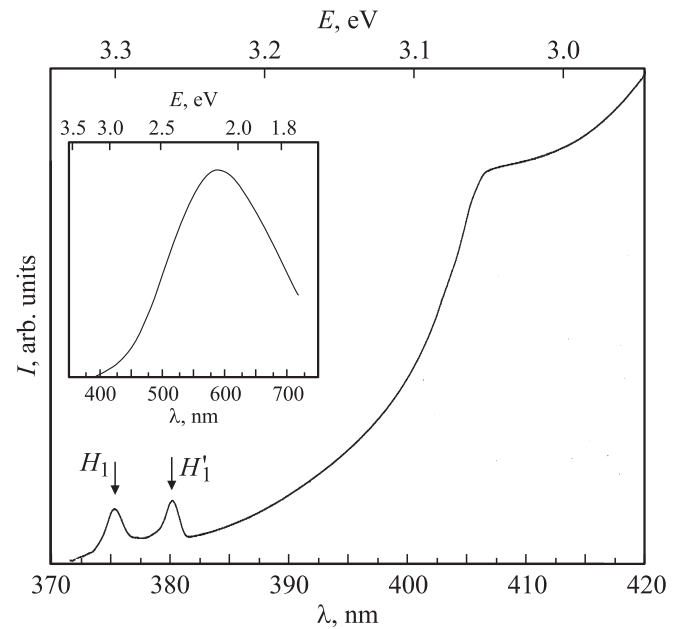
участках окрашивается в желтый цвет. Согласно [10], желтая окраска ФХС после дополнительной термообработки объясняется выходом из НК на поверхность всегда присутствующей в них металлической меди. Следствием этого является возникновение полос поглощения в области 400–500 нм. В СП как окрашенных, так и оставшихся неокрашенными после термообработки



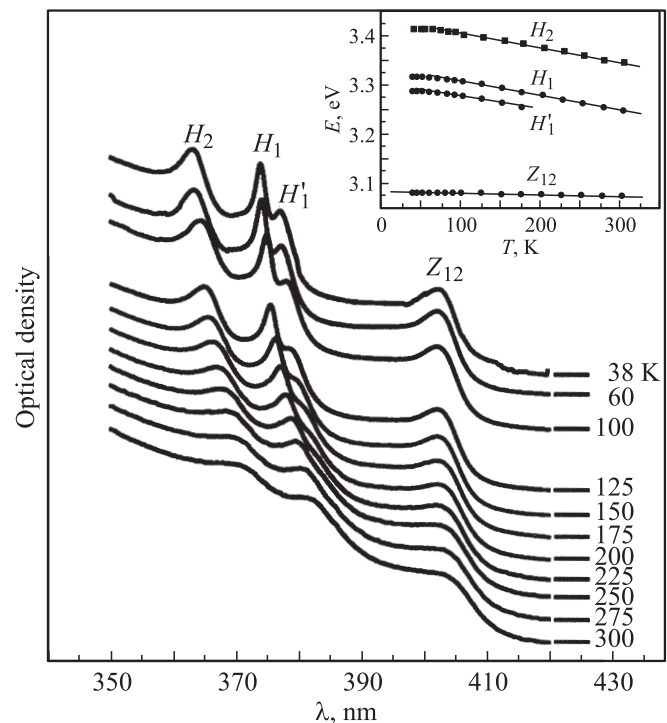
**Рис. 1.** Спектр поглощения НК CuI со средним радиусом  $a = 6.2$  нм (1) и спектры поглощения двух участков образца НК со средним радиусом 5.3 нм (2, 3) при 77 К.



**Рис. 2.** Спектры поглощения НК CuI с  $a = 6.2$  нм до (1) и после (2) обработки  $T = 77$  К. На вставке — спектр поглощения окрашенного (1) и неокрашенного (2) участков обработанного образца.

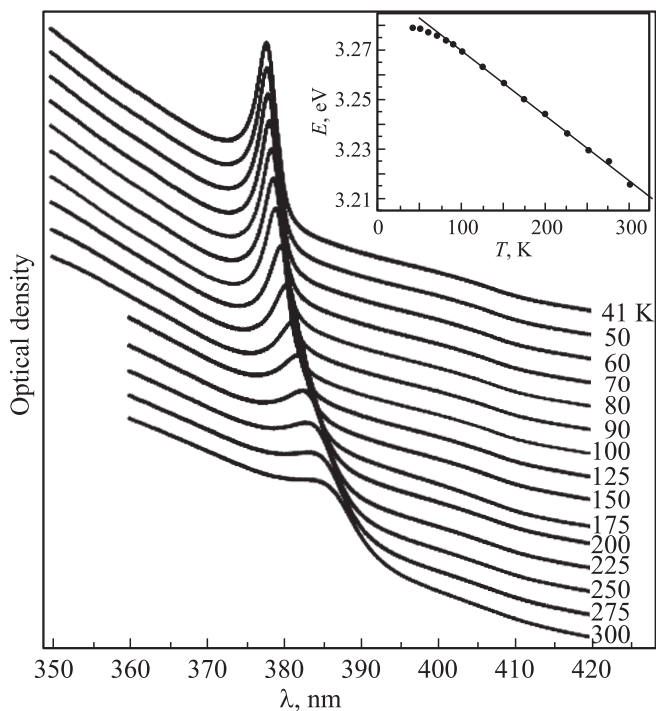


**Рис. 3.** Спектр люминесценции НК CuI со средним радиусом 6.2 нм при  $T = 80$  К в области  $H$ -полос. На вставке — общий вид спектра люминесценции.



**Рис. 4.** Спектры поглощения НК CuI с  $a = 6.2$  нм в температурном интервале 38–300 К. На вставке — температурные зависимости энергии максимумов полос поглощения.

участков из всей структуры в области  $H$ -полос остается только полоса  $H'_1$ ; ее спектральное положение (3.270 эВ) практически не меняется. В СП желтых участков образцов наблюдаются также полосы с максимумами в районе 450 и 475 нм (рис. 2, вставка).



**Рис. 5.** Спектры поглощения НК CuI с  $a = 6.2 \text{ nm}$  после термообработки образца при различных температурах. На вставке — температурная зависимость энергии максимума  $H'_1$ -полосы поглощения.

На рис. 3 представлен спектр люминесценции необработанного образца НК с радиусом  $a = 6.2 \text{ nm}$  при  $T = 80 \text{ K}$  и возбуждении азотным лазером ( $E_{\text{exc}} = 3.68 \text{ eV}$ ). Видны линии излучения  $H_1$  и  $H'_1$  (3.301 и 3.268 eV), полоса с максимумом 3.053 eV. Последняя совпадает по энергии с полосой  $Z_{12}$ , отвечающей экситонным переходам в кубическом CuI. Наблюдается также очень интенсивная полоса с максимумом 2.137 eV (580 nm). В спектрах люминесценции образца с наведенной термообработкой желтизной она практически отсутствует.

При повышении температуры образцов полосы поглощения НК уширяются и смещаются в сторону меньших энергий, при этом температурный сдвиг новых  $H$ -полос заметно превосходит смещение полосы  $Z_{12}$ . Спектры поглощения НК CuI с  $a = 6.2 \text{ nm}$  в температурном интервале 38–300 K даны на рис. 4. Полосы  $Z_{12}$ ,  $H_1$  и  $H_2$  сохраняются в спектре до комнатных температур, на фоне полосы  $H_1$  полоса  $H'$  перестает различаться к  $T \sim 200 \text{ K}$ . На основе спектров были рассчитаны коэффициенты температурного сдвига полос, для полос  $Z_{12}$ ,  $H_1$  и  $H_2$  в диапазоне 80–300 K эти коэффициенты равны  $-(1.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ ,  $-(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$  и  $-(2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$  соответственно.

Температурная зависимость СП обработанного образца (рис. 5) показывает, что полоса  $H'_1$  также сохраняется до 300 K; в указанном выше температур-

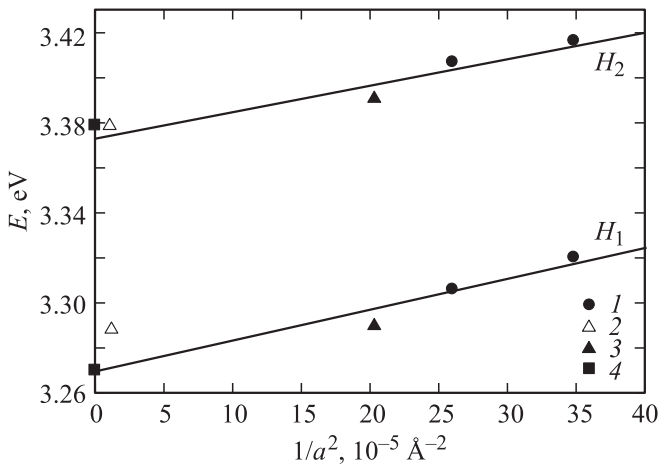
ном диапазоне коэффициент температурного сдвига  $K_T = -(2.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ .

**3.** В отличие от спектров поглощения НК CuCl и CuBr, представляющих собой уширенные спектры объемных кристаллов (экситонные полосы  $Z_{1,2}$  и  $Z_3$  [5]), смещенные на несколько десятков meV в сторону высоких энергий, спектры поглощения НК CuI состоят в основном из двух новых полос  $H_1$  и  $H_2$ , смещенных от  $Z_{12}$ -полосы к высоким энергиям на несколько сотен meV.

Подобная структура ( $H$ -полосы) в данной спектральной области между полосами  $Z_{12}$  и  $Z_3$  не наблюдается в СП объемных кристаллов CuI, но обнаруживается в спектрах тонких пленок иодида меди [5–7]. Впервые  $H_1$  и  $H_2$  (а также более высокоэнергетическая полоса  $H_3$ ) совместно с полосами  $Z_{12}$  и  $Z_3$  наблюдались в [5] в СП ( $T = 4.2 \text{ K}$ ) пленки, напыленной на холодную кварцевую подложку; автор приписал их гексагональной слоистой модификации иодида меди.

Эта кристаллическая модификация CuI ранее была обнаружена и электронографически изучена в пленках толщиной  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ , сублимированных в вакууме на целлулоидные и стеклянные подложки [8]. Она была отнесена к метастабильной гексагональной структуре с шестислойной (в отличие от обычной двухслойной в высокотемпературной  $\beta$ -модификации) упаковкой иода. Была предложена модель, в которой атомы иода образуют упаковку типа ABABAC, а атомы меди, как и в кубической структуре типа сфалерита, расположены в тетраэдрических пустотах этой упаковки. При этом тетраэдрические пустоты заняты Cu через слой, т.е. структура является слоистой. Расстояние между атомами иода и меди равно  $2.61 \text{ \AA}$ , т.е. оно такое же, как и в структуре типа сфалерита. Модель описывается в пространственной группе  $C_{3v}^1$ ;  $Z = 6$ ,  $a = 4.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.86 \text{ \AA}$ .

**4.** В спектрах поглощения НК CuI в стеклянных матрицах полосы  $H_1$  и  $H_2$  ранее наблюдались в [3,4]. Исследовались образцы со средним размером НК 30 nm [3] и образцы неоднородного по размерам состава, содержащие НК диаметром 14 nm и более мелкие (менее 5 nm) образования [4]. За исключением некоторых деталей (соотношения полос кубической и гексагональной модификаций, наличия длинноволновых компонент), вид спектров поглощения, изученных в настоящей работе и в [3,4], одинаков. Спектральные положения полос  $H_1$  и  $H_2$  в этих трех работах различаются, что естественно вследствие различных размеров НК, и соответствуют диапазонам 3.25–3.30 eV для полосы  $H_1$  и 3.34–3.42 eV для полосы  $H_2$ . С использованием этих данных и в предположении, что в качестве энергии  $H_1$ - и  $H_2$ -полос в объемных кристаллах слоистой гексагональной структуры можно принять соответствующие энергии экситонных полос в спектрах толстой напыленной пленки [6], получены первые выводы о размерных эффектах в энергетическом спектре экситона в сферических НК гексагонального слоистого CuI (рис. 6). Значения приведенных масс, соответствующих полосам  $H_1$  и  $H_2$ , оцененные из зависимостей  $\Delta E(1/a^2)$  (рис. 6), оказались равными



**Рис. 6.** Зависимости энергетического положения максимумов полос поглощения  $H_1$  и  $H_2$  от обратного квадрата радиуса НК по данным настоящей работы (1), [3] (2), [4] (3) и [6] (4).

$0.24m_0$  и  $0.17m_0$ . Из линейной размерной зависимости энергии  $H_1$ -полосы несколько выпадает значение энергии из работы [3] для  $a = 30 \text{ nm}$ , что может быть связано с большой неопределенностью нахождения максимума полосы поглощения в этой работе.

Что касается полос  $H'_1$  и  $H'_2$ , то их присутствие в СП естественно связать с содержанием в изученных образцах со средними радиусами НК 5.3 и 6.2 nm более крупных образований CuI. Присутствие двух линий  $H_1$  и  $H'_1$  в спектре люминесценции не противоречит этому предположению. Изотермический отжиг, приводя к укрупнению НК, меняет СП: из спектров исчезает полоса поглощения более мелких НК. Неизменность спектрального положения  $H'_1$ -полосы свидетельствует о том, что уже в исходных образцах она соответствует таким размерам НК, при которых размерный сдвиг структуры отсутствует, т.е. близким к объемным образованиям гексагонального CuI. Это подтверждается и спектральным положением полосы поглощения; энергия ее максимума (3.270 eV) фактически совпадает со значениями  $H_1$ -полосы в толстых пленках (рис. 6). Требуется дальнейших исследований отсутствие  $H'_2$ -полосы в СП после термообработки.

**5.** Итак, в спектрах поглощения CuI малых размеров в матрице ФХС доминирующей структурой являются полосы, обусловленные экситонными переходами в НК иодида меди слоистой гексагональной модификации. НК иодида меди, как и НК других галогенидов меди, изученные ранее [1,2], образуются в форме, отличной от стабильной кубической сфалеритной модификации. В CuCl и CuBr это кубическая структура с дефектами упаковки гексагонального типа, в CuI — шестислойная гексагональная модификация.

Как известно, кубическая структура типа сфалерита и гексагональная структура вюрцита очень близки, различие между ними только в последовательности двойных плотноупакованных слоев. Следует предположить,

что в НК всех изученных галогенидов меди метастабильные структуры образуются как следствие наличия дефектов упаковки. При этом, однако, осуществляется один из двух возможных вариантов: либо неупорядоченное чередование слоев, упакованных по кубическому ABCABC (3C) и по гексагональному ABABAB (2H) законам, что имеет место в CuCl и CuBr, либо образование упорядоченной шестислойной решетки типа ABABAC (6H) с симметрией  $C_3$ , которое реализуется только в иодида меди.

Как известно, структура гексагональных кристаллов с главной осью симметрии третьего порядка близка к ромбоэдрической структуре, также относящейся к гексагональной сингонии. Различие этих двух систем тригональных кристаллов заключается в том, что в гексагональных кристаллах основные трансляции перпендикулярны главной оси  $C_3$ , а в ромбоэдрических соответствующие углы не равны  $90^\circ$ .

Примечательно, что объемные кристаллы иодида меди при давлениях 1.4–3.3 GPa имеют ромбоэдрическую структуру с постоянными решетки  $a = 4.16 \text{ \AA}$  и  $c = 20.416 \text{ \AA}$  [11], практически совпадающими с приведенными выше для гексагональной шестислойной модификации.

Несмотря на то что метастабильная модификация, в которой находятся образования CuI малых размеров, близка кристаллической фазе, в которой объемные кристаллы находятся при высоких давлениях, нет оснований связывать образование указанной метастабильной фазы с давлением, оказываемым на НК матрицей [3]. Как показывают экспериментальные данные [3–7], тип матрицы и способ роста не влияют на структуру оптических спектров поглощения, определяющим фактором которой, очевидно, является размер. Скорее, это свидетельствует о влиянии поверхностного натяжения, которое при уменьшении размеров НК приводит к значительной роли поверхности давления.

Анализируя различия в кристаллических формах, в которых образуются НК CuI, с одной стороны, и CuCl и CuBr, с другой, и причины того, что во втором случае дефекты упаковки в процессе роста не приводят к образованию метастабильной гексагональной модификации, следует иметь в виду, что и массивные образцы CuCl и CuBr при приложении давления не переходят в ромбоэдрическую модификацию, близкую метастабильной форме НК. Хотя для всех галогенидов меди основная последовательность фаз под давлением одинакова — из кубической модификации они переходят в тетрагональную, только лишь CuI переходит сначала в промежуточную ромбоэдрическую фазу [11].

В заключение отметим, что полученные данные по кристаллической структуре НК галогенидов меди в ФХС — еще одно экспериментальное свидетельство возможности устойчивого существования малых частиц вещества в метастабильных модификациях.

## Список литературы

- [1] И.Х. Акопян, В.А. Гайсин, Д.К. Логинов, Б.В. Новиков, А.Н. Цаган-Манджиев, М.И. Васильев, В.В. Голубков. *ФТТ* **47**, 1323 (2005).
- [2] И.Х. Акопян, В.В. Голубков, О.А. Дятлова, Б.В. Новиков, А.Н. Цаган-Манджиев. *ФТТ* **50**, 1300 (2008).
- [3] М.И. Васильев, Н.А. Григорьева, Б.С. Куликин, В.А. Цехомский. *ФХС* **17**, 594 (1991).
- [4] O. Gogolin, Yu. Berosashvili, G. Mschvelidze, E. Tsitsishvili, S. Oktjabrski, H. Giessen, A. Uhrig, C. Klingshirn. *Semicond. Sci. Technol.* **61**, 401 (1991).
- [5] M. Cardona. *Phys. Rev.* **129**, 69 (1963).
- [6] Л.А. Агеев, В.К. Милославский, И.Н. Шкляревский. *ФТТ* **15**, 2794 (1973).
- [7] A. Tanji, I. Akai, K. Kojima, T. Karasawa, T. Komatsu. *J. Lumin.* **87–89**, 516 (2000).
- [8] Р.Н. Курдюмова, Р.В. Баранова. *Кристаллография* **6**, 402 (1961).
- [9] И.Ж. Бусько, В.В. Голубков, М.И. Васильев, В.В. Пшеницына, В.А. Цехомский. *ФХС* **28**, 180 (2002).
- [10] Е.Е. Подорова, В.А. Цехомский. *ФХС* **16**, 555 (1990).
- [11] A. Blacha, N.E. Christensen, M. Cardona. *Phys. Rev. B* **33**, 2413 (1986).