

## Структура галлоидомедных нанокристаллов в фотохромных стеклах

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

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

\*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199155 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bono1933@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 октября 2007 г.  
В окончательной редакции 21 ноября 2007 г.)

Методами экситонной спектроскопии, рентгенофазового анализа и рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами изучена кристаллическая структура нанокристаллов CuCl в фотохромных стеклах с эффективными радиусами в диапазоне 2.4–18.5 nm при различных режимах термообработки образцов. Обнаружен аномальный ход размерной зависимости энергии  $Z_3$ -экситона. Полученные результаты свидетельствуют о возможности нанокристаллов CuCl малых размеров кристаллизоваться в модификации, отличной от стабильной кубической.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-17777).

PACS: 78.67.Bf, 64.60.Mu

1. В нашей предыдущей работе [1] в низкотемпературных спектрах поглощения нанокристаллов (НК) CuCl и CuBr в матрице фотохромных (натриево-алюмоборосиликатных) стекол была обнаружена дублетная структура полос  $Z_3$ - и  $Z_{12}$ -экситонов соответственно. Было выдвинуто предположение, что дублетная структура полос поглощения является следствием того, что НК в фотохромных стеклах могут образовываться как в форме стабильной кубической модификации, так и в форме неупорядоченной структуры твердого раствора кубической и гексагональной фаз. Исследования НК CuCl в [1] были ограничены сравнительно большими размерами (средние радиусы  $a \geq 5.2$  nm). В настоящей работе при  $T = 77$  K детально изучены спектры поглощения НК CuCl и получены размерные зависимости энергии экситонного поглощения в широком диапазоне размеров НК (2.4–18.5 nm). Кроме того, учитывая, что проявление метастабильной модификации может зависеть от режима термообработки, авторы исследовали спектры поглощения образцов, подвергнутых дополнительным термообработкам — либо изотермическому отжигу в течение нескольких часов при температурах в диапазоне  $T = 300$ – $320^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением, либо резкой закалке от температуры первичной термообработки до комнатной. Таким образом, исследовались три серии образцов — прошедшие только первичную наводку (термообработку при температурах 550–600°C) и в дальнейшем называемые исходными образцами, прогретые и закаленные.

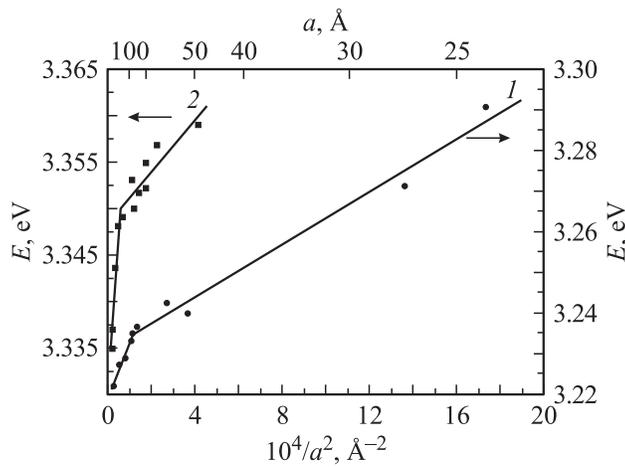
Для определения размеров НК до и после термообработок и установления их кристаллической структуры использовались методы рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) и рентгенофазового анализа (РФА) соответственно. В настоящей работе величины радиусов нанокристаллов получены в приближении рас-

сеяния сферическими частицами с постоянной плотностью в объеме. При наличии дисперсии размеров и НК неопределенной формы эти значения радиусов НК имеют смысл эффективных величин. Рентгенограммы получены на дифрактометре фирмы „Rigaku“ при использовании  $\text{FeK}_\alpha$ -излучения.

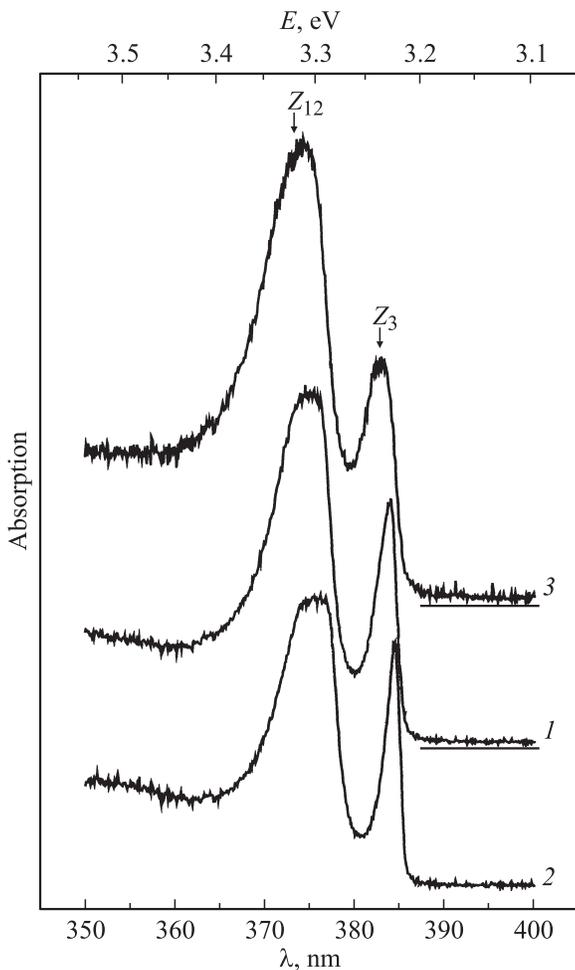
2. В низкотемпературных спектрах поглощения НК галогенидов меди вследствие спин-орбитального расщепления валентной зоны наблюдаются две экситонные полосы  $Z_{12}$  и  $Z_3$  [2], причем в CuCl последняя является более низкоэнергетической полосой. В соответствии с квантово-размерным эффектом полосы поглощения при уменьшении размеров НК смещаются в сторону больших энергий и уширяются. В изученных нами НК, не подвергнутых дополнительным термообработкам, положение полосы  $Z_3$  в спектре смещается от 3.222 eV для  $a = 18.5$  nm до 3.284 eV для  $a = 2.4$  nm; полуширина полосы при этом увеличивается от 12 до 50 meV. На рис. 1 приведена определенная из спектров поглощения исходных образцов зависимость энергии  $Z_3$ -экситона от обратного квадрата радиуса НК. В отличие от известных экспериментальных и теоретических зависимостей (см., например, [2]) полученная зависимость содержит два линейных участка; при  $a \approx 8$  nm в зависимости наблюдается явный излом (рис. 1, кривая 1). Ранее излом в размерных зависимостях энергии экситонов  $Z_3$  и  $Z_{12}$  при комнатных температурах наблюдался в [3] (рис. 1, кривая 2). Далее были изучены спектры поглощения образцов, подвергнутых дополнительной термообработке.

Как и в исходных образцах, полосы экситонного поглощения прогретых и закаленных образцов с уменьшением размеров НК смещались в сторону больших энергий и уширялись. При этом для образцов с одинаковым размером НК спектральное положение полос и их полуширина зависели от характера обработки. Прогрев

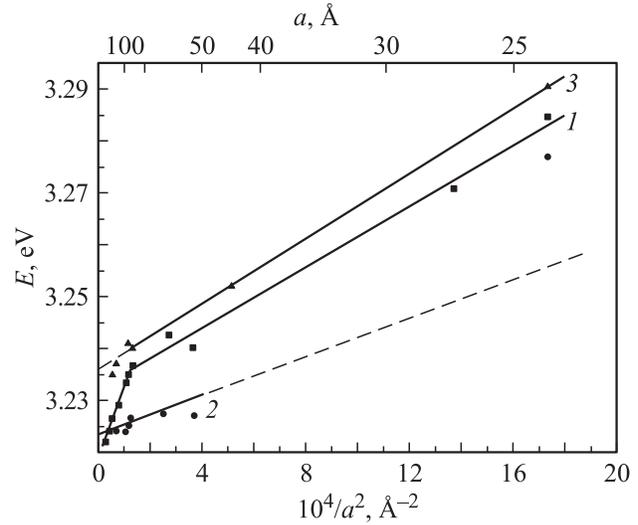
образцов приводил к смещению полосы  $Z_3$ -экситона в длинноволновую сторону относительно положения в исходном образце и уменьшению ее полуширины, а



**Рис. 1.** Размерные зависимости, полученные для энергии  $Z_3$ -экситона при 77 К в настоящей работе (1) и для энергии  $Z_{12}$ -экситона при комнатной температуре в [3] (2).



**Рис. 2.** Спектры поглощения при  $T = 77$  К НК со средним радиусом  $\sim 11.5$  нм в исходном состоянии (1), после изотермического прогрева (2) и после закалки (3).



**Рис. 3.** Размерные зависимости энергетического положения полосы экситонного поглощения для исходных (1), прогретых (2) и закаленных (3) образцов НК CuCl при 77 К. Штриховая прямая — размерная зависимость энергии  $Z_3$ -экситона кубической модификации CuCl.

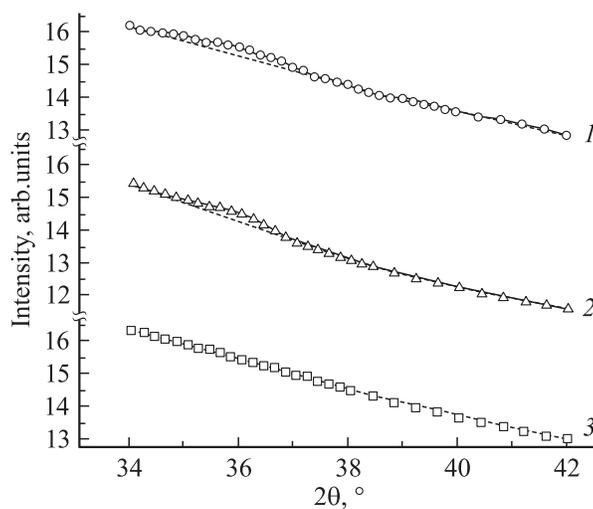
закалка — к обратному эффекту. При этом величина этих эффектов зависела от размеров НК. Наблюдалась следующая корреляция между величиной изменений, вносимых в спектры поглощения обработкой, и размерами: для относительно малых размеров ( $3 < a \leq 8$  нм) смещение максимума экситонной полосы и изменение ее полуширины при закалке были намного меньше, чем при прогреве. Для НК размером 8–11 нм (т.е. превышающими размеры НК в области излома кривой 1 на рис. 1) экситонные полосы были одинаково чувствительны к обоим типам обработки, при этом с увеличением размеров в данном диапазоне эффект закалки заметно возрастал, эффект прогрева уменьшался. На рис. 2 показано влияние термообработок на спектры поглощения НК со средним размером 11.5 нм. Для НК самых больших исследованных размеров спектры исходных и прогретых образцов практически совпадали.

На рис. 3 приведены полученные из спектров поглощения зависимости энергии  $Z_3$ -экситона от обратного квадрата радиуса НК CuCl для всех трех типов образцов. Видно, что линейная зависимость энергии экситонной полосы от обратного квадрата радиуса, сходящаяся при больших размерах к энергии объемного экситона 3.223 eV (штриховая на рис. 3), прямая имеет место не при всех размерах образцов. Только образцы с размерами НК более  $\sim 5$  нм, прошедшие дополнительный прогрев, и исходные образцы с самыми крупными НК обнаруживают эту зависимость (рис. 3, кривая 2). Энергии  $Z_3$ -экситонного перехода в спектрах НК всех размеров в образцах, подвергнутых закалке, хорошо укладываются в линейную зависимость от обратного радиуса, экстраполируемую к энергии 3.235 eV (рис. 3, кривая 3). Близка к ней и размерная зависимость экс-

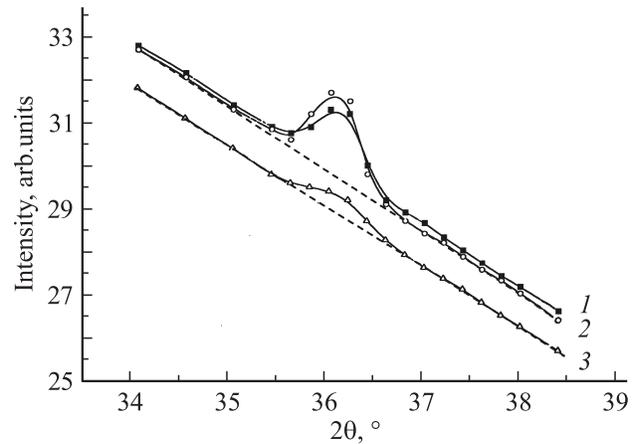
тонной энергии в исходных образцах с размерами НК менее 8 nm.

3. При изучении РМУ было обнаружено, что изотермическое прогревание приводит к увеличению интенсивности рассеяния. Как известно [4], интенсивность РМУ пропорциональна квадрату разности плотностей рассеивающей области и окружающей матрицы, и поэтому любые изменения плотности матрицы или областей неоднородности приводят к изменению регистрируемой величины интенсивности РМУ. Было установлено, что интенсивность РМУ сначала увеличивалась при увеличении длительности прогревания и, как правило, после 0.5-1 h уже не зависела от этого времени, что может свидетельствовать о том, что достигается равновесное состояние структуры. Размеры рассеивающих областей в образцах, прогретых дополнительно, увеличивались незначительно (на  $\approx 2\%$ ). В закаленных образцах интенсивность РМУ была меньше интенсивности в исходных образцах.

Далее для всех видов образцов были изучены угловые зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в интервале углов, включающем наиболее интенсивное дифракционное отражение кристаллами CuCl со структурой сфалерита. Как известно, РФА позволяет устанавливать кристаллические фазы, присутствующие в образце, а по интегральной интенсивности дифракционных отражений и их ширине можно определить объем кристаллической фазы и линейные размеры кристаллов [5]. Участки рентгенограмм, включающие дифракционное отражение (111) CuCl исходных (кривые 1), прогретых (кривые 2) и закаленных (кривые 3) образцов, содержащих НК со средними радиусами  $\sim 4$  и 10 nm, приведены на рис. 4 и 5 соответственно. Как видно из рис. 5, при радиусе 10 nm интегральные интенсивности дифракционных отражений от дополнительно прогретых



**Рис. 4.** Угловые зависимости интенсивности дифракционного отражения (111) CuCl для образца, содержащего НК со средним радиусом  $\sim 4$  nm. 1 — исходный образец, 2 — изотермически прогретый, 3 — закаленный.



**Рис. 5.** CuCl для образца, содержащего НК со средним радиусом 10 nm. 1 — исходный образец, 2 — изотермически прогретый, 3 — закаленный.

образцов заметно больше, чем от исходных. Хотя на дифрактограмме закаленного образца дифракционное отражение кристаллами CuCl со структурой сфалерита и присутствует, но его интегральная интенсивность в 4 раза меньше, чем у исходного образца. В случае образцов с меньшими размерами (рис. 4) дополнительный прогрев не приводит к заметным изменениям интенсивности рассеяния. Следует, однако, учесть, что при таких размерах в небольших объемах кристаллической фазы дифракционные отражения наблюдаются на фоне очень интенсивного рассеяния стеклообразной матрицы, так что интенсивность дифракционного отражения в максимуме составляет 2.5% от измеряемой интенсивности. Но в случае резко закаленного образца (кривая 3) регистрируется практически только интенсивность рассеяния стеклообразной матрицей, т.е. дифракционное отражение кристаллами CuCl со структурой сфалерита отсутствует, что может означать отсутствие в образце кубической кристаллической модификации CuCl.

4. Полученные из спектров поглощения размерные зависимости энергии экситонов и данные РМУ и РФА непротиворечивым образом объясняются в предположении, что НК CuCl в изученных стеклах могут кристаллизоваться в модификации, отличной от стабильной кубической.

1) Экситоны в НК закаленных образцов обнаруживают линейную зависимость энергии от обратного квадрата радиуса, типичную для размерных эффектов в малых частицах. Однако эта зависимость экстраполируется при больших размерах не к энергии объемного экситона стабильной кубической модификации, а к более высокой энергии 3.236 eV (рис. 3), что позволяет предположить, что НК в закаленных образцах находятся в иной кристаллической модификации. Данные РФА подтверждают это предположение показывая уменьшение рассеяния в области углов, соответствующих кубической модифика-

ции. Важно отметить, что в этой кристаллической форме находятся НК малых размеров и в исходных образцах.

2) Новая, отличная от кубической, модификация является метастабильной — изотермическое прогревание, как и увеличение размеров НК в исходных образцах, приводит к переходу их в стабильную кубическую фазу. Учитывая, что кристаллы галогенидов меди при высоких температурах ( $\text{CuCl}$ , в частности, выше  $435^\circ\text{C}$ ) имеют гексагональную структуру типа вюрцита и что закалка образцов способствует образованию метастабильной высокотемпературной модификации, можно предположить, что новая модификация представляет собой неупорядоченную кубическую решетку с дефектами упаковки гексагонального типа [6]. Как известно, кристаллические решетки сфалерита и вюрцита различаются только способом упаковки слоев вдоль пространственной диагонали кубической элементарной ячейки. Если в кубическом кристалле нарушается последовательность слоев, то образуются дефекты упаковки, у которых чередование слоев на участке протяженностью менее основного периода такое же, как у гексагонального кристалла.

3) Изменение экситонных спектров НК под влиянием приложенных термообработок хорошо коррелирует с результатами РМУ и РФА. Поскольку плотность гексагональной модификации  $\text{CuCl}$  меньше плотности кубической ( $3.87$  и  $4.14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  соответственно), переход НК в равновесную кубическую форму в результате изотермического прогрева приводит к увеличению плотности и, как следствие, к наблюдаемому увеличению интенсивности РМУ. Увеличение дифракционного отражения в прогретых образцах с размерами НК  $\sim 10 \text{ nm}$  и уменьшение в закаленных также хорошо согласуются с эволюцией экситонных спектров НК таких размеров при термообработках. Отсутствие дифракционного отражения в закаленном образце с  $a = 4$  означает отсутствие кубической кристаллической модификации. Неупорядоченность же кристаллической структуры, в форме которой находятся НК малых размеров в стеклах, может объяснить отсутствие соответствующего дифракционного отражения.

4) Доля НК, образующихся в форме метастабильной модификации, в образцах, не подвергнутых дополнительным термообработкам, сильно зависит от размеров НК. Малый размер НК способствует образованию их в форме метастабильной модификации, исходные кристаллы малых размеров ( $< 8 \text{ nm}$ ) преимущественно кристаллизуются с дефектами упаковки гексагонального типа — спектральное положение их экситонных полос поглощения близко к положению в закаленных образцах. Вклад в поглощение от кубических НК таких размеров мал. Энергии экситонов в самых больших ( $15\text{--}18 \text{ nm}$ ) изученных исходных НК практически не отличаются от энергий в прогретых образцах такого же размера, удовлетворяющих зависимости 2 на рис. 3 и находящихся в форме стабильной кубической модификации. При промежуточных размерах наблюдается биморфизм — исходные НК

могут кристаллизоваться как в форме кубической, так и в форме метастабильной неупорядоченной фазы. Для этих размеров в [1] наблюдалась дублетная структура полос поглощения. При этом при увеличении размеров НК соотношение интенсивностей компонент менялось в пользу длинноволновой, отвечающей поглощению в кубических НК. За счет перераспределения интенсивностей дублета и наблюдается более сильная зависимость энергии максимума спектрально неразрешенной полосы поглощения от обратного квадрата радиуса, приводящая в размерной зависимости к излому (рис. 1).

Следует заметить, что эффективность прогревания уменьшалась с уменьшением размеров НК. В больших образцах равновесная структура, как правило, достигалась прогреванием длительностью до 1 h. Такая обработка образцов с  $a < 3 \text{ nm}$  давала лишь незначительный эффект, что видно из рис. 3 для НК с  $a = 2.4 \text{ nm}$ . В этом случае для перехода в кубическую модификацию требовались многократные термообработки.

5) Итак, выполненное исследование показывает, что режим термообработки существенно влияет на кристаллическую структуру нанокристаллов  $\text{CuCl}$  в натриево-алюмоборосиликатных стеклах. НК образуются преимущественно в форме метастабильной неупорядоченной модификации, укрупнение НК или дополнительное изотермическое прогревание переводят их в стабильную кубическую модификацию.

## Список литературы

- [1] И.Х. Акопян, В.А. Гайсин, Д.К. Логинов, Б.В. Новиков, В.В. Голубков, М.И. Васильев. ФТТ **47**, 1323 (2005).
- [2] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Г. Плехин. Ал.Г. Эфрос. ЖЭТФ **88**, 1490 (1985).
- [3] M.I. Vasiliev et al. Proc. Int. Congr. Glass. Extended Abstracts. Edinburgh, Scotland (2001).
- [4] И.Ж. Бусько, В.В. Голубков, М.И. Васильев, В.А. Пшеницына, В.А. Цехомский. ФХС **28**, 180 (2002).
- [5] H. Lipson, H. Steeple. Interpretation of X-ray powder diffraction patterns. McMillan, London–St. Martin's Press, N.Y. (1970). 383 p.
- [6] Е.И. Гиваргизов. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. Наука, М. (1977). С. 30.