

Перестройка ближнего порядка при плавлении нанокристаллов CuNaI в стекле

© П.М. Валов, В.И. Лейман

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,
198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: leiman@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 15 июня 2006 г.)

Приведенная плотность состояний для края зона-зонных переходов в нанокристаллах CuCl, CuBr описывается ступенькой при $T \rightarrow 0$. При возрастании температуры ступенька „размывается“ в сторону запрещенной зоны, при этом длинноволновый спад поглощения согласуется с правилом Урбаха. При изменении фазового состояния наночастиц CuCl или CuBr (переход кристалл–расплав) ширина запрещенной зоны меняется незначительно, а длинноволновый спад поглощения для межзонных переходов существенно дальше заходит в запрещенную зону, чем в кристалле при той же температуре. Изменения ширины запрещенной зоны при плавлении объясняются перестройкой ближнего порядка в расплавах CuCl и CuBr. Увеличение теплового размытия длинноволнового спада поглощения нанорасплавов связывается с увеличением в несколько раз амплитуды тепловых флуктуаций ширины запрещенной зоны — возможно вследствие исчезновения дальнего порядка в расплавах. Пониженная по сравнению с объемным образцом температура плавления больших (> 30 nm) частиц CuCl и CuBr проявляет присутствие второго компонента NaCl или NaBr. Следовательно, имеет место плавление и кристаллизация эвтектических наносистем CuCl–NaCl и CuBr–NaBr. Тогда незначительный сдвиг ширины запрещенной зоны при их плавлении еще раз подтверждает вывод В.М. Залкина о микрогетерогенном строении эвтектических расплавов.

Авторы выражают благодарность Совету по грантам президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ-5920.2006.2).

PACS: 78.67.Bf, 64.70.Nd

Исследования плавления и кристаллизации нанофазы (НФ) CuCl в стекле показали [1,2] возможное присутствие кроме CuCl также NaCl. Основанием для такого вывода послужил факт понижения температуры плавления по сравнению с объемным CuCl. НФ с составом CuCl–NaCl относится к эвтектическим системам. Считается, что эти системы не смешиваются в твердом состоянии и смешиваются в расплавленном состоянии. Действительно, исследования оптического поглощения нанокристаллов (НК) CuCl не обнаружили влияния компонента NaCl на состояние кристаллической решетки CuCl [3,4] и соответственно на спектры фундаментального поглощения. Однако вопрос о строении расплава этих систем остается открытым. Согласно исследованиям Залкина [5], расплав эвтектической системы имеет гетерогенное строение. Выяснение строения нанорасплава (НР) эвтектических систем CuCl–NaCl и CuBr–NaBr является задачей настоящей работы.

Малые частицы в стекле представляют собой хорошие модельные объекты для исследований. Они хорошо защищены от внешних воздействий, их можно нагревать до плавления и затем кристаллизовать обратным охлаждением без изменения состава. В настоящий момент не представляется возможным получить надежные данные о соотношении различных компонентов в НФ. Влияние состава НФ на температуры плавления и кристаллизации частиц CuCl показано [6] на примере замены второго компонента NaCl на NaBr. При этом

влияние на спектр поглощения НК CuCl не обнаружено.

В работе применен оптический метод исследования плавления и кристаллизации наносистем в стекле. Исследования температурных изменений формы спектров фундаментального поглощения НК CuCl и CuBr позволили аналитически описать [7] спектры экситонного и зона-зонного поглощения этих систем. Методом экситонно-термического анализа [8] можно определить области температур существования переохлажденных НР, включающих компоненты CuCl–NaCl и CuBr–NaBr. Анализ отличия фундаментального поглощения этих систем в состоянии переохлажденных НР, где нет экситонных состояний, от поглощения НК CuCl и CuBr, где присутствуют экситонные состояния, выявил новые данные о строении НР этих систем.

1. Эксперимент

На рис. 1 представлены спектры фундаментального поглощения НК CuCl со средним радиусом 10.6 nm в диапазоне температур 80–723 К. Предельная температура (кривая 22) соответствовала расплавленному состоянию НФ, включающей компонент CuCl. При температуре 80 К (кривая 1) в спектре поглощения проявляются две полосы, связанные с поглощением $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов в кристалле CuCl [9]. Максимумы полос поглощения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов при 80 К расположены

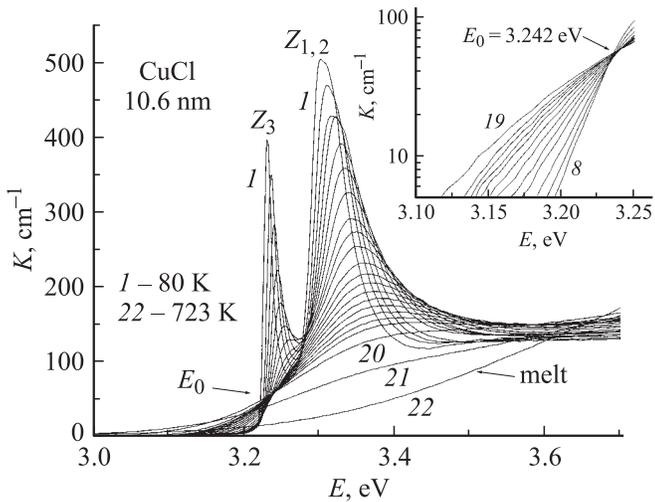


Рис. 1. Спектры фундаментального поглощения НК CuCl со средним радиусом 10.6 nm. На вставке показана длинноволновая часть спектров в полулогарифмическом масштабе. Кривая 20 — начало плавления, кривая 22 — спектр нанорасплава.

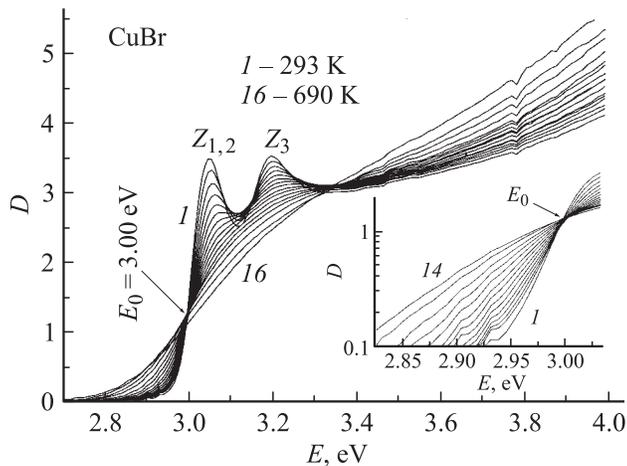


Рис. 2. Температурные изменения в спектрах фундаментального поглощения НК CuBr. На вставке показана длинноволновая часть спектров поглощения в полулогарифмическом масштабе. Температурный шаг составляет около 30 K.

при 3.299 и 3.232 eV. Эти данные практически совпадают с данными работы [9], полученными на осажденных на кварц пленках CuCl.

На рис. 2 представлены спектры фундаментального поглощения НК CuBr со средним радиусом около 10 nm при температурах выше комнатной. При повышении температуры наблюдается ряд изменений в спектрах поглощения, представленных на рис. 1 и 2. Происходит сдвиг в коротковолновую область и уширение полос поглощения $Z_{1,2}$ - и Z_3 -экситонов, а также относительно быстрое ослабление полосы поглощения Z_3 -экситона. На вставках к рис. 1 и 2 представлены спектры экситонного поглощения в области длинноволнового

спада. В обоих случаях наблюдается „узловая точка“ при некоторой энергии E_0 . Ниже указанных энергий поглощение практически экспоненциально спадает при уменьшении энергии фотонов (спектры спрямляются в координатах $\ln(K) - E$), что согласуется с правилом Урбаха [10]

$$K(E, T) = K_0 \exp\left(-\frac{\sigma(E_0 - E)}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь E_0 и K_0 — параметры, определяемые свойствами среды, σ — параметр, определяющий температурное уширение спектра поглощения, k и T — постоянная Больцмана и температура.

При энергии E_0 поглощение не меняется в широком диапазоне температур. На рис. 3 показан ход изменения оптического поглощения НК CuCl и CuBr при нагреве до плавления и охлаждения НР до кристаллизации. При плавлении НК (в области температуры T_m) исчезают экситонные состояния — поглощение падает, а при кристаллизации (в области температуры T_c) экситонные состояния вновь появляются и поглощение возвращается к прежнему состоянию. Вне области фазовых переходов поглощение НК CuCl и CuBr при энергии E_0 меняется незначительно в широкой области температур. Поглощение НР с компонентом CuCl также мало меняется при охлаждении вплоть до начала кристаллизации. В случае НР с CuBr поглощение очень сильно уменьшается с понижением температуры. Так как в обеих системах наблюдается значительное переохлаждение при кристаллизации НР, возможен выбор некоторой температуры T_E , при которой возможно существование исследуемых систем как в кристаллическом, так и в расплавленном состоянии.

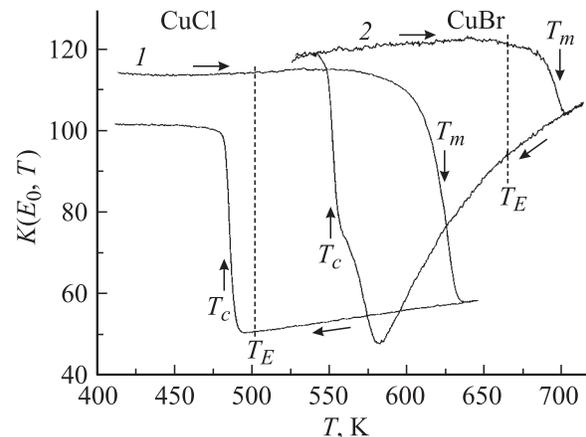


Рис. 3. Зависимость поглощения НК CuCl (1) и CuBr (2) при линейном нагреве до плавления и охлаждении до кристаллизации. Стрелками указаны направления хода температуры и положения температур плавления T_m и кристаллизации T_c . T_E — температуры измерения спектров поглощения НК и НР. Энергия фотонов оптического зонда $E_0 = 3.242$ (1) и 3.00 eV (2).

2. Фундаментальное поглощение нанокристаллов CuCl и CuBr и переохлажденных нанорасплавов CuCl–NaCl и CuBr–NaBr

На рис. 4 и 5 приведены результаты сравнительных исследований фундаментального поглощения частиц CuCl (при 502 К) и CuBr (при 665 К) в кристаллическом (кривые 1) и расплавленном (кривые 2) состояниях. При переходе в расплавленное состояние наблюдается исчезновение экситонных состояний. В области зона-зонных переходов также происходят существенные изменения.

Наблюдаемые спектры фундаментального поглощения НК можно разложить на экситонное и зона-зонное поглощение. Зона-зонное поглощение описывается соотношением (11) в [7]

$$\alpha(E, T) = f \left(e^{\frac{\sigma(E_g - E)}{kT}} + 1 \right)^{-1}, \quad (2)$$

где f — сила осциллятора экситонного поглощения, E_g — ширина запрещенной зоны, σ — коэффициент температурного уширения спектра зона-зонного поглощения

$$\sigma = \frac{1}{\chi_g - \chi_v}. \quad (3)$$

Здесь χ_g и χ_v — соответствующие коэффициенты термодинамических флуктуаций [7] для возбужденного состояния (дно зоны проводимости) и основного состояния (потолок валентной зоны).

При расчете по (2) зона-зонного поглощения для НК CuCl (кривая 3 на рис. 4) получились следующие основные параметры оптических переходов: $f = 2.1$, $E_g = 3.414$ eV, $\sigma = 1$. Подбор параметров производился до получения симметричной полосы экситонного

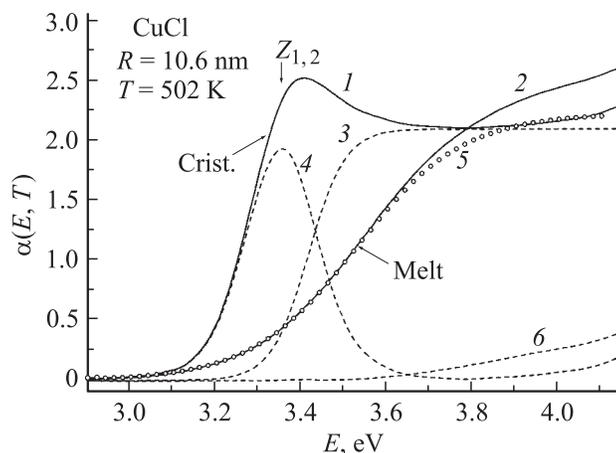


Рис. 4. Спектры фундаментального поглощения частиц CuCl в кристаллическом (1) и расплавленном (2) состояниях. Кривые 3 и 5 — расчет согласно соотношению (2) зона-зонного поглощения НК и расплава соответственно; кривая 4 — экситонное поглощение НК (разность кривых 1 и 3); кривая 6 — поглощение в глубине зона-зонных переходов (разность кривых 2 и 5).

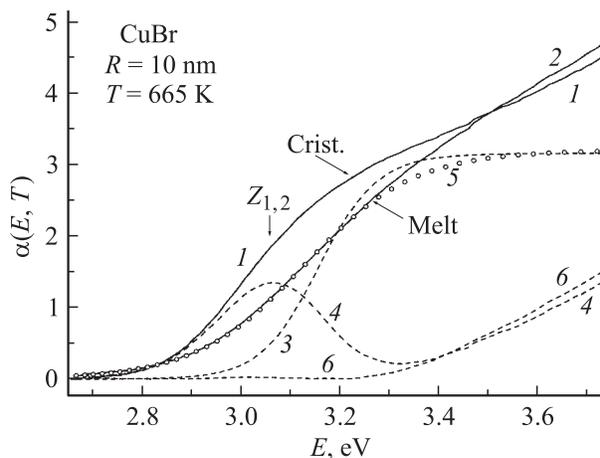


Рис. 5. Спектры фундаментального поглощения частиц CuBr в кристаллическом (1) и расплавленном (2) состояниях. Остальные обозначения те же, что на рис. 4.

поглощения. Расчет спектра НР CuCl–NaCl при той же температуре (кривая 5) показал изменение основных параметров для зона-зонных переходов: $f_m = 2.23$, $E_{gm} = 3.528$ eV, $\sigma_m = 0.35$.

На рис. 5 показаны результаты аналогичных расчетов для спектров поглощения частиц CuBr в стекле. Расчет зона-зонного поглощения по соотношению (2) дал следующие параметры: для кристаллического состояния — $f = 2.98$, $E_g = 3.154$ eV, $\sigma = 1$, для расплавленного состояния — $f_m = 3.19$, $E_{gm} = 3.130$ eV, $\sigma_m = 0.52$.

В спектрах расплавов отсутствует экситонное поглощение, и край фундаментального поглощения можно довольно точно экстраполировать размытой ступенькой в соответствии с соотношением (2). Разность (кривые 6) экспериментального спектра фундаментального поглощения соответствующего НР (кривые 2) и расчетного спектра зона-зонного поглощения (кривые 5) практически равна нулю в области длинноволнового спада поглощения для систем CuCl и CuBr. Поэтому параметры E_g и σ для зона-зонных переходов в случае НР этих систем определяются с достаточной достоверностью.

Из анализа расчетных данных для CuCl (рис. 4) можно сделать вывод о незначительном (на +0.114 eV) увеличении ширины запрещенной зоны CuCl при плавлении. В случае CuBr (рис. 5) ширина запрещенной зоны при плавлении, наоборот, уменьшилась на 0.024 eV.

3. Обсуждение

Согласно [2], рядом с кристаллами CuCl в полости стекла может находиться до 30 vol.% кристаллов NaCl. Поскольку система CuCl–NaCl является эвтектической, при плавлении должен образоваться нормальный раствор. Это должно привести к смещению наблюдаемой ширины запрещенной зоны на 30% ближе к ширине запрещенной зоны NaCl (около 7 eV), т.е. на 2–3 eV.

Однако незначительное изменение ширины запрещенной зоны на рис. 4 и 5 свидетельствует об отсутствии взаимодействия в расплаве кристаллитов CuCl и NaCl (CuBr и NaBr), что еще раз доказывает правильность вывода [5] о гетерогенном строении эвтектических расплавов.

Изменение ширины запрещенной зоны на 114 meV при плавлении НК CuCl и на 24 meV при плавлении НК CuBr можно объяснить перестройкой ближнего порядка в расплаве, состоящего из кристаллитов иной симметрии, чем объемный кристалл [11].

При плавлении скачком происходит значительное уменьшение параметра σ : почти в 3 раза для CuCl и в 2 раза для CuBr. Уменьшение параметра σ для зона-зонных переходов при плавлении свидетельствует, согласно соотношению (3), о значительном возрастании тепловых флуктуаций уровня дна зоны проводимости (растет коэффициент χ_c) при фазовом переходе из кристаллического в расплавленное состояние. Если принять коэффициент тепловых флуктуаций потолка валентной зоны $\chi_v = 1$, то тепловые флуктуации энергетических состояний дна зоны проводимости в расплаве CuCl почти в 4 раза превышают ($\chi_c = 3.86$) флуктуации энергетических состояний потолка валентной зоны. В расплаве CuBr соответствующий коэффициент $\chi_c = 2.9$. Значительное усиление амплитуды тепловых флуктуаций зонных состояний в расплаве может быть обусловлено аморфной прослойкой между кристаллитами и как следствие увеличением объемных флуктуаций в кристаллитах.

Список литературы

- [1] В.В. Голубков, В.А. Цехомский. *Физика и химия стекла* **8**, 416 (1982).
- [2] В.В. Голубков, В.А. Цехомский. *Физика и химия стекла* **12**, 206 (1986).
- [3] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Г. Плюхин, Ал. Л. Эфрос. *ЖЭТФ* **88**, 1490 (1985).
- [4] A.I. Ekimov. *Phys. Scripta* **39**, 217 (1991).
- [5] В.М. Залкин. *ЖФХ* **79**, 763 (2005).
- [6] П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман. *Физика и химия стекла* **23**, 187 (1997).
- [7] П.М. Валов, В.И. Лейман. *ФТТ* **44**, 694 (2002).
- [8] П.М. Валов, В.И. Лейман. *ФТТ* **41**, 310 (1999).
- [9] M. Cardona. *Phys. Rev.* **129**, 69 (1963).
- [10] M.V. Kurik. *Phys. Stat. Sol. (a)* **8**, 9 (1971).
- [11] К. Крокстон. *Физика жидкого состояния*. Мир, М. (1978). 400 с.