

Рост и оптические свойства микрокристаллов BiI_3 и PbI_2

© В.Ф. Агемян

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

(Поступила в Редакцию 8 декабря 1997 г.
В окончательной редакции 24 февраля 1998 г.)

Изучены низкотемпературные спектры поглощения и люминесценции микрокристаллов иодата висмута в различных матрицах (слоистом кристалле иодата кадмия, микропористых стеклах и полимерах), а также спектры мезоскопических доменов, образующихся в объемном иодате висмута под действием механических деформаций. Структура спектров и величины квантово-размерных сдвигов экситонных уровней дали сведения о размерах и размерной дисперсии микрокристаллов и доменов, о влиянии размеров микрокристаллов на стоковые потери. По квантово-размерному сдвигу экситонов в микрокристаллических пленках иодата свинца, выращенных в порах стеклянной матрицы, определены толщины пленок. В микрокристаллах PbI_2 обнаружено фотоиндуцированное изменение механизма излучательной рекомбинации. Спектр резонансного комбинационного рассеяния света микрокристаллами иодата свинца состоит из широких полос, соответствующих ветвям оптических фононов с сильной угловой дисперсией.

Одним из основных направлений оптики полупроводников является изучение квантово-размерных эффектов на экситонах в микроструктурах. Подход к исследованию микрокристаллов в матрицах зависит не только от средних размеров микрокристаллов и их размерного распределения, но и от геометрической формы, существенно влияющей на свойства системы и теоретическое описание волновых функций и энергий электронных уровней. Если матрицами являются стекла или высокосимметричные кристаллы, а микрокристаллы формируются из веществ с нулевой или малой анизотропией, то потенциал, действующий на электронные состояния, считается сферическим или кубическим. В слоистых структурах эффекты размерного квантования должны иметь сильную анизотропию вследствие различной природы связей в плоскости элементарного слоевого пакета и между отдельными пакетами. Следует ожидать, что микрокристаллы слоистых полупроводников в матрицах можно описывать как диски, толщина которых соответствует малому числу элементарных слоевых пакетов. Слабость межслоевого взаимодействия приводит к сбоям в наложении слоев. Эти дефекты могут инициировать появление мезоскопических доменов, симметрия решетки которых отличается от симметрии основного кристалла. Наибольший интерес представляют домены малых размеров (квантовые диски), в которых становится существенным ограничение движения центра масс экситона, приводящее к квантово-размерным эффектам в оптических спектрах.

Мы рассмотрим оптические свойства микрокристаллов BiI_3 и PbI_2 . В иодате висмута вследствие больших эффективных масс носителей реализуются экситоны со сравнительно малым радиусом r_e около 0.6 nm [1–3], тогда как для иодата свинца оценки дают $r_e = 2.0$ nm [4,5]. Поскольку толщина L слоевых пакетов в BiI_3 и PbI_2 практически одинакова и составляет около 0.7 nm, ограничение движения в тонких микрокристаллах иодата свинца должно проявляться значительно сильнее. Силь-

но отличающиеся отношения r_e к постоянной решетки (или размеру молекулы) в PbI_2 и BiI_3 проявляются в максимально возможных величинах квантово-размерных сдвигов первых возбужденных состояний: энергетические расстояния между прямым экситоном объемного кристалла и первым возбужденным состоянием молекулы составляют для BiI_3 и PbI_2 соответственно 0.6 и 3.5 eV [6]. Кроме самостоятельного интереса знание спектров микроструктур на основе иодатов висмута и свинца полезно для изучения сложных систем с симметрией перовскита $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_3\text{BiI}_9$, $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)\text{PbI}_4$ и других [7–10] и свойств ионов Pb^{2+} и Bi^{2+} в растворах и кристаллах [11].

1. Иодат висмута

Иодат висмута является модельным кристаллом для изучения экситонов сравнительно малого радиуса в слоистых полупроводниках, его спектры подробно изучены. Спектры поглощения отдельных молекул и димеров BiI_3 приведены в [6]. Далее рассмотрены спектры микрокристаллов BiI_3 в матрицах слоистых кристаллов CdI_2 , пористых стекол и полимеров, а также спектры мезоскопических доменов в объемных кристаллах BiI_3 .

1) Выращивание микрокристаллов BiI_3 . Объемные кристаллы синтезировались сублимацией в вакууме при температуре 400–420°C. Микрокристаллы BiI_3 в матрице широкозонного кристалла CdI_2 образуются при отжиге смешанных кристаллов $\text{CdI}_2\text{--BiI}_3$, выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера. Как и в случае полупроводников групп 1–7 и 2–6 в стеклянных матрицах [12,13], средний размер микрокристаллов и их размерное распределение зависят от времени и температуры отжига.

Размерное распределение пор в щелочно-боросиликатном стекле является узким; согласно измерениям на электронном и АФ-микроскопах, средний радиус пор составляет 6–7 nm. АФ-микроскоп не позволяет прямо

установить глубину пор, однако сканирование сколов показало, что поры распределены равномерно по глубине по крайней мере до 0.5 см от поверхности. Суммарный объем пор может достигать до 30% общего объема матрицы. Использовались матрицы и других пористых стекол с большими радиусами пор (от 10 до 25 nm). Вакуумированные ампулы, содержащие пористые стекла и монокристаллы BiI_3 , нагревались до 500–530°C и охлаждались с различными скоростями. В условиях термической возгонки BiI_3 в порах стекла образовывались его микрокристаллы.

Микрокристаллы BiI_3 в полимерной матрице были получены из раствора иодата висмута в соляной кислоте в процессе высушивания матрицы на воздухе. Вследствие малой растворимости BiI_3 в кислоте степень заполнения пор полимерной матрицы микрокристаллами низка, но ее можно увеличить повторением процесса.

2) Оптические спектры объемных кристаллов BiI_3 . Иодат висмута является непрямозонным полупроводником, фундаментальный край поглощения которого начинается фоновыми ступенями непрямого экситона [1]. Энергии непрямого и прямого экситонов равны соответственно 2.008 и 2.072 eV. Теоретически рассчитанная полная эффективная масса прямого экситона в BiI_3 составляет $1.4m_0$ [14], однако для согласия с экспериментом следует принять для направления, нормального к плоскости слоев, величину в несколько раз большую. В монокристаллических пленках BiI_3 наблюдаются возбужденные состояния экситона, которые определяют энергию связи и радиус основного состояния как 160 meV и 0.6 nm, что согласуется с магнитооптическими измерениями [15]. К краю фундаментального поглощения примыкают узкие линии T , S , R экситонов, локализованных на дефектах упаковки слоев BiI_3 [3] (рис. 1), присутствующие и в спектре люминесценции. Ниже по энергии расположена изменчивая система линий, которая будет рассмотрена далее.

3) Спектры поглощения и люминесценции мезоскопических доменов BiI_3 . В объемных кристаллах BiI_3 наблюдается изменчивый спектр полос W_i , усиливающийся при введении деформаций (рис. 2). Эти полосы следует интерпретировать как спектр экситонов, плененных в мезоскопических доменах [16,17]. Существование доменов в деформированных кристаллах BiI_3 установлено рентгеновскими методами. Эти домены инициируются дефектами упаковки и имеют симметрию решетки D_{3d} , отличную от симметрии объемного кристалла C_{2i}^2 . Расчеты показывают, что край фундаментального поглощения и экситонные уровни объемного кристалла BiI_3 с симметрией D_{3d} лежат значительно ниже по энергии, чем в обычном кристалле BiI_3 с симметрией C_{2i}^2 . Спектр мезоскопических доменов сдвинут в коротковолновую область относительно спектра объемного кристалла той же симметрии, что и домены, вследствие размерного квантования. Однако этот спектр расположен ниже экситонов объемного кристалла BiI_3 с симметрией C_{2i}^2 , являющегося для доменов матрицей.

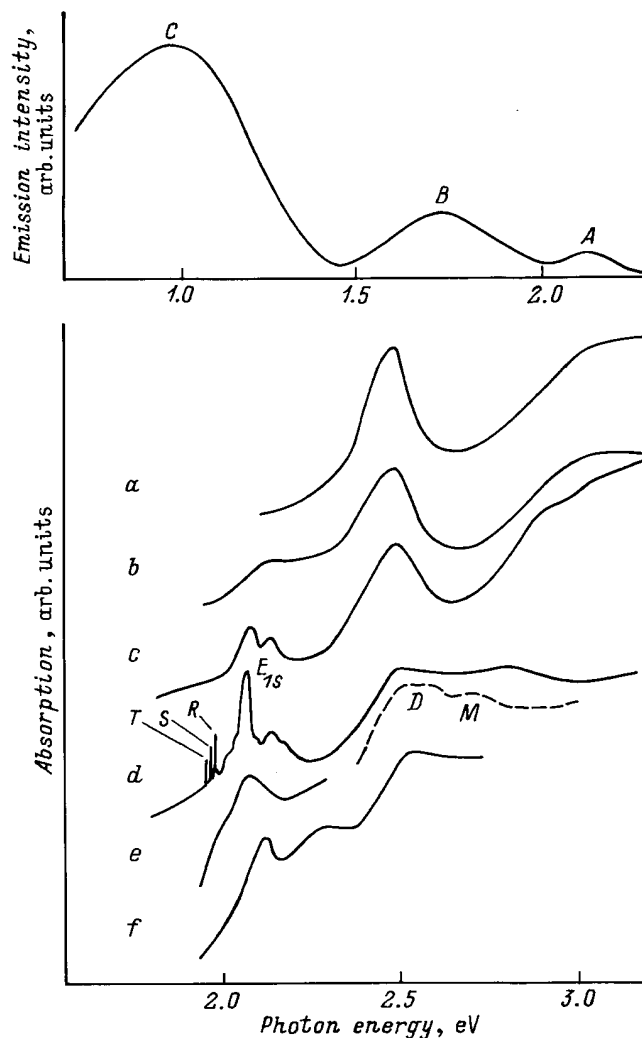


Рис. 1. Спектры поглощения BiI_3 , $T = 4\text{K}$. *a* — микрокристаллы в неотожженной матрице CdI_2 (концентрация BiI_3 — 0.05 mol.%), *b* — тот же образец после отжига, *c* — микрокристаллы в матрице CdI_2 со средней толщиной BiI_3 в образце около 0.5 монослоя, *d* — тонкий объемный монокристалл, *e*, *f* — микрокристаллы в стеклянных матрицах с большими и малыми порами соответственно. E_{7s} — пик прямого экситона, T , S , R — линии экситонов, связанных на дефектах упаковки, стрелки — ступени непрямого экситона. Штриховая линия — спектр мономеров (M) и димеров (D) BiI_3 в цеолите LTA [6]. Сверху показан спектр излучения образца *c*.

Спектр экситонов в мезоскопических доменах приведен на рис. 2. Серия полос W_i ($i = 1, 2, 3$) сходится в длинноволновую сторону к энергии объемного экситона кристалла BiI_3 с симметрией D_{3d} . Положение полос W_i определяется главным образом толщиной iL соответствующих квантовых дисков (i — число слоев пакетов в диске). Структура на коротковолновом крыле полос W_i формируется квантовыми дисками с набором радиусов R_1 и с одной и той же толщиной iL . Вклад в спектр должны вносить и домены с нецелыми значениями i . Энергии полос W_i в трех образцах BiI_3 с разной степенью

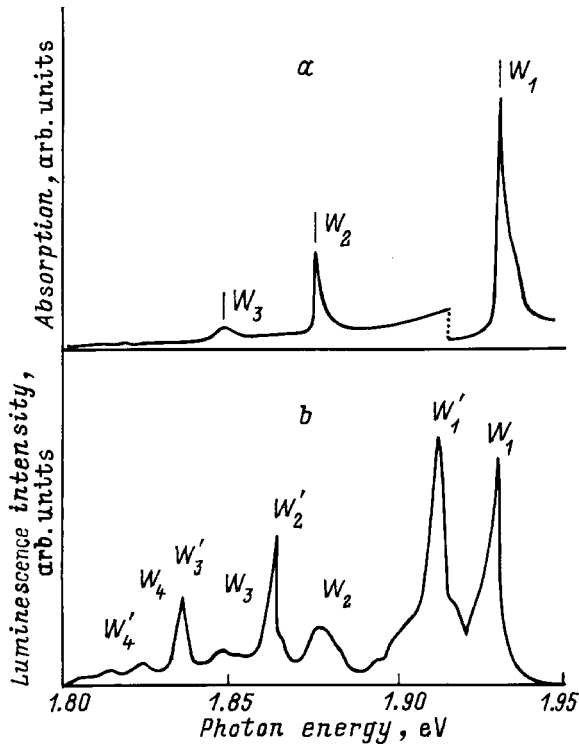


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и люминесценции (b) экситонов в мезоскопических доменах деформированного образца BiI_3 , $T = 4$ К.

деформации согласуются с рассчитанными спектрами при следующих исходных положениях.

а) Моделью мезоскопических доменов являются квантовые диски с толщинами iL и радиусами R_1 . Энергии экситонов определяются выражением

$$E_{nikmv} = E_g - E_n - \frac{\hbar^2 \pi^2 k^2}{(2M_z i^2 L^2)} + \frac{\hbar^2 \pi^2 j_{mv}}{(2M_{xy} R_1)}.$$

Здесь i — число слоевых пакетов, k — квантовое число размерного квантования, j_{mv} — v -е решение уравнения $J_m(x) = 0$, где $J_m(x)$ — функция Бесселя порядка m , M_z и M_{xy} — параметры эффективной массы, E_g — ширина запрещенной зоны BiI_3 с симметрией D_{3d} , E_n — энергия связи экситона с квантовым числом n в объемном кристалле.

б) Основной вклад в оптический спектр вносят $1s$ -экситоны.

в) Возможные значения R_1 зависят от параметров сотовой структуры кристалла BiI_3 в плоскости слоя, подчиняясь распределению Гаусса

$$g(R_1) = \exp[-(R_1 - \bar{R})^2/D^2]/(\pi D)^{1/2},$$

где \bar{R} — средний радиус, D — ширина распределения.

д) Форма линии поглощения квантового диска является лоренцевской с затуханием Γ .

е) Относительный вклад в спектр от отдельного диска определяется его размерами.

Подгоночными параметрами для моделирования структуры полосы W_1 (однослойный домен) являются Γ , \bar{R} , M_{xy} и M_z . При этих условиях интенсивность поглощения в полосе W_1 как функция частоты фотона Ω описывается выражением

$$A(\Omega) = |\Psi_{1s}(0)|^2 \sum_v \sum_R (R_1/j_{mv}) 2(\Gamma/\pi) / \{2[\hbar\Omega - E_{1s,0,v}(R_1)] + \Gamma^2\} g(R_1),$$

где $\Psi_{1s}(0)$ — волновая функция $1s$ -экситона.

Расчеты структуры полосы W_1 и квантово-размерные сдвиги полос W_i согласуются с экспериментальными спектрами при $\Gamma = 0.3$ eV, $\bar{R} = 0.7$ nm (т.е. \bar{R} равен радиусу кольца, образованного шестью атомами Bi в плоскости слоя), $M_{xy} = 11.5m_0$ и $M_z = 1.4m_0$. Для трех образцов на рис. 3 значения D составляют соответственно 27 (1), 37 (2) и 43 nm (3). Положение длинноволнового сильного пика в структуре полосы W_1 соответствует экситонам в квантовых дисках, имеющих

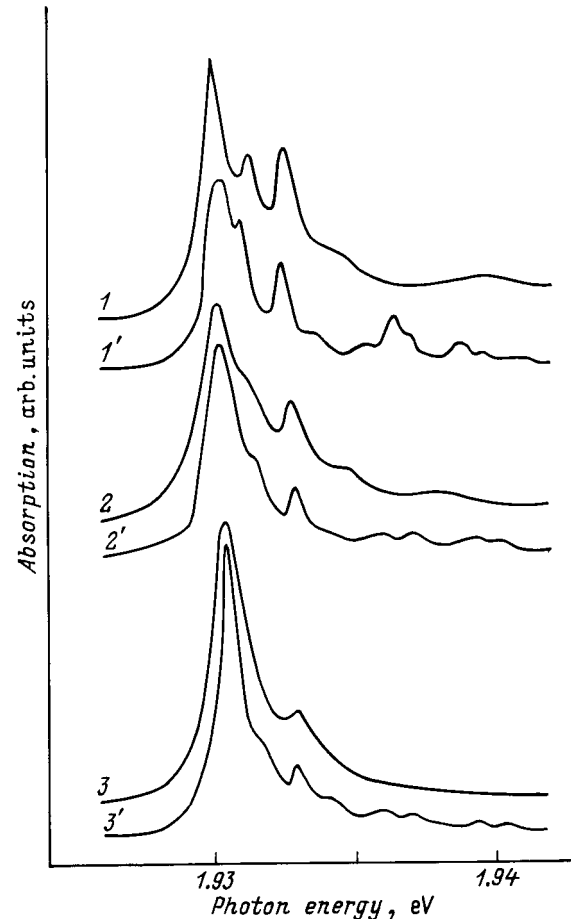


Рис. 3. Структура полосы поглощения W_1 однослойных мезоскопических доменов в BiI_3 (кристаллическая симметрия доменов D_{3d}). 1–3 — экспериментальные спектры образцов с постепенным усилением изгибных напряжений при $T = 4$ К, 1'–3' — рассчитанные спектры однослойных доменов с параметрами, указанными в тексте. Спектры нормированы.

радиусы от 6 до 20 nm. По структуре полос W_1 установлено, что при большей деформации образуются преимущественно мезоскопические домены большего размера. В люминесценции наблюдаются резонансные полосы W_i и их сателлиты W_i' — экситоны, связанные на дефектах в доменах или на их границах (рис. 2).

4) Спектры поглощения микрокристаллов BiI_3 в пористых матрицах. В работе [6] изучены спектры BiI_3 в матрице цеолита Na-LTA(1), интерпретированные как переходы в возбужденные состояния мономеров и димеров BiI_3 . Представляет интерес сравнение этих спектров со спектрами выращенных нами микрокристаллов (рис. 1). В поглощении смешанных кристаллов $\text{BiI}_3\text{-CdI}_2$ до и после отжига, а также в многослойных системах $\text{BiI}_3\text{-CdI}_2$ со средним содержанием BiI_3 менее одного слоевого пакета выделяется сильная полоса около 2.5 eV, близкая по энергии к первым возбужденным состояниям димеров (рис. 1). После отжига смешанных кристаллов появляется длинноволновый хвост, перекрывающий почти всю область размерного квантования в BiI_3 : от объемного кристалла до мономера. Это свидетельствует об образовании и укрупнении микрокристаллов BiI_3 в процессе отжига. Спектр поглощения микрокристаллов BiI_3 в матрицах с большим радиусом пор близок к спектру объемного кристалла. В случае матриц с меньшими порами экситон сдвинут на 20–50 meV в коротковолновую сторону (рис. 1). Если считать, что сдвиг в основном определяется толщиной пленки, то она составляет 7–2 слоевых пакетов соответственно. Спектр поглощения пористых образцов с малой плотностью BiI_3 содержит и полосы, характерные для малых кластеров. Спектры полимерных матриц с малой и большой плотностями BiI_3 аналогичны спектрам неотожженных и отожженных смешанных кристаллов $\text{BiI}_3\text{-CdI}_2$ соответственно.

5) Люминесценция BiI_3 в порах стеклянной матрицы. Сравним спектры люминесценции больших микрокристаллов BiI_3 , где в поглощении наблюдается квантово-размерный сдвиг экситона порядка 10 meV, со спектрами объемных кристаллов, мезоскопических доменов и малых микрокристаллов (рис. 1, 2). На рис. 4 полоса X_2 в области 1.91–1.93 eV соответствует по энергии структуре W_i -экситонов, плененных в мезоскопических доменах. Максимум сильной полосы X_1 в различных образцах имеет энергию от 1.97 до 2.02 eV, что перекрывает область узких линий T , S , R экситонов, связанных на дефектах упаковки в объемном кристалле (рис. 1). По-видимому, в сложную полосу X_1 вносят вклад состояния типа W_1 , тогда как X_2 соответствуют W_2 и W_3 . В микрокристаллах должны преобладать домены толщиной в один слой с более сильным ограничением радиуса R_1 в плоскости слоя по сравнению с доменами в объемном BiI_3 . Действительно, максимуму полосы W_1 в объемном кристалле соответствуют квантовые диски с радиусами $R_1 = 6\text{--}20$ nm, превышающими размеры пор матрицы. Это ограничение дает коротковолновый сдвиг структуры W_i в микрокристаллах BiI_3 , а преобладание

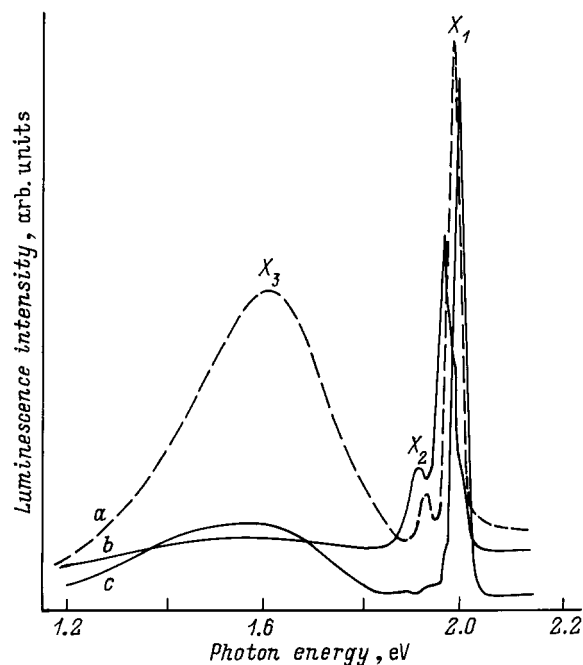


Рис. 4. Люминесценция микрокристаллов BiI_3 в порах стеклянной матрицы, $T = 4$ K. Полосы X_1 и X_2 — излучение экситонов, локализованных на дефектах упаковки и в мезоскопических доменах сравнительно больших микрокристаллов, полоса X_3 — излучения экситонов из малых микрокристаллов BiI_3 . *a* — ненасыщенный деформированный образец, *b* — сильно деформированный насыщенный образец, *c* — слабо деформированный насыщенный образец.

однослойных пакетов относительно усиливает полосу с $i = 1$. Некоторый вклад в сдвиг структуры W_i вносит и квантово-размерный эффект в микрокристалле BiI_3 , являющемся матрицей для доменов. Из рис. 4 видно, что при уменьшении концентрации BiI_3 в порах матрицы полоса X_1 сдвигается в коротковолновую область вследствие меньшего размера микрокристаллов в ненасыщенных образцах. В излучении ненасыщенных образцов наблюдается широкая полоса X_3 (видимо, аналог полосы B на рис. 1 в спектре отожженных кристаллов $\text{BiI}_3\text{-CdI}_2$). Итак, спектры BiI_3 в пористых стеклянных матрицах формируются большими микрокристаллами и их мезоскопическими доменами, а также малыми микрокристаллами (кластерами).

6) Люминесценция кластеров и микрокристаллов BiI_3 в матрице CdI_2 . В отличие от сравнительно малого сдвига края поглощения при переходе от объемного кристалла BiI_3 к мономеру сдвиг спектра люминесценции значительно сильнее: от 2.0 eV в объемном кристалле до 1.0 eV в малом кластере BiI_3 , находящемся в матрице CdI_2 (рис. 1). Принадлежность широкой полосы C с максимумом 1.0 eV к малым кластерам определяется тем, что в отожженном смешанном кристалле $\text{BiI}_3\text{-CdI}_2$ эта полоса не возбуждается в области края, но имеет максимум спектра возбуждения значительно выше по энергии — около 2.52 eV, т.е.

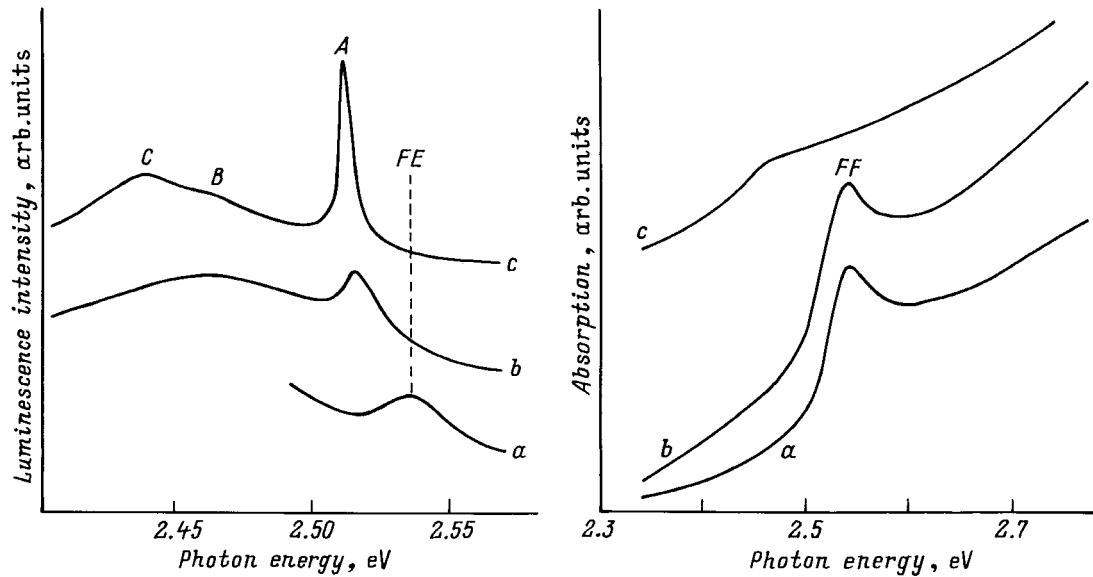


Рис. 5. Спектры люминесценции и поглощения микрокристаллов PbI_2 в пористой стеклянной матрице. Люминесценция: a — образец сразу после выращивания, $T = 77$ К, b и c — релаксированный образец при $T = 77$ и 4 К. Поглощение: a — 4 К, b — 77 К, c — 300 К.

стоксов сдвиг составляет 1.5 eV (см. спектры поглощения на рис. 1). Более коротковолновая полоса B около 1.7 eV возбуждается фотонами с энергией 2.2 eV и выше. Установлено, что при увеличении энергии возбуждения в интервале 2.2–2.4 eV максимум полосы B смещается в противоположную, низкоэнергетическую, сторону. Эти свойства спектра возбуждения вместе с большим стоксовым сдвигом указывают на то, что в микрокристаллах BiI_3 электронно-колебательное взаимодействие является сильным и возрастает по мере уменьшения их размеров. Постоянная времени τ_0 затухания люминесценции в полосе B меняется по контуру от 10 ms для 1.6 eV до 20 ms для 1.8 eV. Необычное уменьшение τ_0 в сторону низких энергий указывает на увеличение времени жизни возбужденных состояний при увеличении размеров микрокристаллов. Это можно объяснить большей ролью поверхностных состояний в микрокристаллах малого размера. Большие значения τ_0 показывают, что самое низкое возбужденное состояние в микрокристаллах BiI_3 является триплетным и дипольно запрещено. Полоса люминесценции A с малым стоксовым сдвигом относится к микрокристаллам BiI_3 больших размеров, ответственным за длинноволновый хвост поглощения в спектре на рис. 1, b .

2. Иодат свинца

Простейший политип иодата свинца $2H$ имеет структуру типа CdI_2 с симметрией D_{3d}^3 , его оптические свойства подробно изучены, но существуют трудности в интерпретации нетривиального экситонного спектра. Далее из-

ложены результаты исследования микрокристаллов PbI_2 , выращенных в пористой матрице.

1) Выращивание микрокристаллов иодата свинца. Иодат свинца в матрице пористого щелочно-боросиликатного стекла выращивался методом сублимации в условиях, аналогичных для BiI_3 , но при более низкой температуре. При приготовлении микрокристаллов PbI_2 в стеклянной матрице методом осаждения из раствора матрицы погружались в горячий водный раствор PbI_2 , извлекались из него и обезвоживались различными способами. Оптическая плотность образцов в области фундаментального поглощения PbI_2 регулировалась температурой и концентрацией раствора, а также повторением вышеописанной процедуры. Растворимость PbI_2 в воде и ее температурная зависимость таковы, что из насыщенного раствора при одном цикле осаждения микрокристаллов получают образцы с заполнением пор порядка 10^{-4} .

2) Спектры объемных кристаллов иодата свинца. Кристалл $2H$ PbI_2 имеет постоянные решетки перпендикулярно слоям 0.70 nm (толщина слоевого пакета) и в плоскости слоев 0.46 nm, он является прямозонным полупроводником. Экситонный пик с $n = 1$ имеет при $T = 4$ К энергию 2.497 eV, он соответствует межзонному переходу $A_4^+ - A_4^-$ [18]. Структура экситонов с $n > 1$ сложна, что затрудняет определение энергии связи R_e , а также величин и анизотропии эффективных масс. По данным магнитооптических измерений [4] $R_e = 63$ meV и радиус экситона $r_e = 1.9$ nm. В спектре люминесценции объемного монокристалла, $2H$ PbI_2 , выращенного из того же водного раствора, что и микрокристаллы, наблюдаются две ветви экситонного поляритона и связанные экситоны.

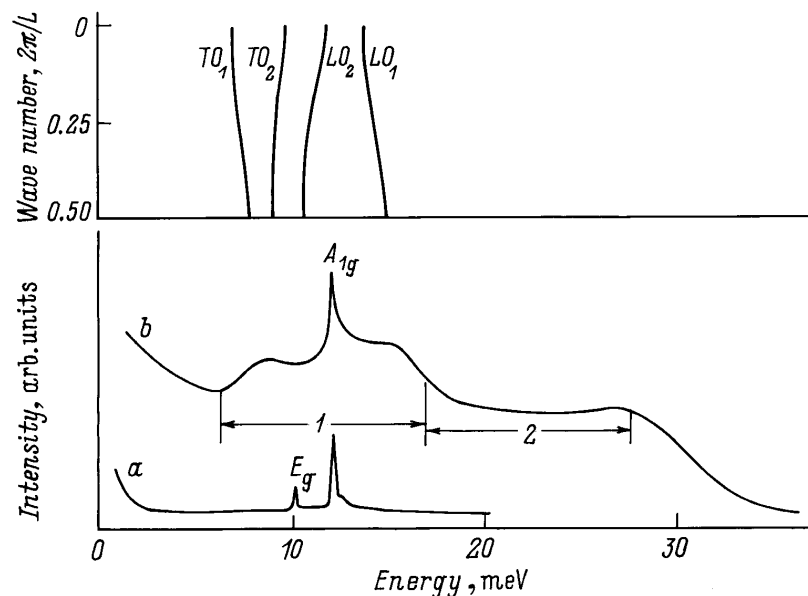


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния PbI_2 . *a* — рассеяние в объемном кристалле при нерезонансном возбуждении, *b* — рассеяние в системе микрокристаллов в стеклянной матрице при возбуждении в пик экситонного поглощения; 1 и 2 — области однофононного и двухфононного рассеяния в спектре *b*, $T = 77$ К. В верхней части приведена дисперсия LO - и TO -фононов в иодате свинца для направления, перпендикулярного слоям, при 50 К [29].

3) Спектры поглощения и люминесценции микрокристаллов PbI_2 в стеклянной матрице. В образцах, полученных методом сублимации, экситонный спектр наблюдать не удалось вследствие деформаций и большой размерной дисперсии микрокристаллов. В спектре поглощения микрокристаллов, выращенных осаждением из водного раствора, обнаружен экситонный пик, максимум E_{1s} вследствие размерного квантования сдвинут относительно экситона $n = 1$ объемного кристалла $2H PbI_2$ (рис. 5). В зависимости от режима выращивания этот сдвиг составляет 30–70 meV, причем большей скорости охлаждения образцов, извлеченных из раствора, соответствует больший сдвиг. Полуширина экситонной полосы почти не меняется при охлаждении образца от 77 до 4 К, т.е. она определяется размерным распределением микрокристаллов в порах. В свежеприготовленных образцах при 77 К наблюдается люминесценция свободного экситона, однако она быстро деградирует, особенно при сильном оптическом возбуждении. Излучение насыщенного образца с релаксированной люминесценцией состоит при $T = 4$ К из сравнительно узкой полосы *A* и широких полос *B* и *C* (рис. 5). Полоса *A* сильно асимметрична, ее максимум сдвинут относительно E_{1s} на 30 meV в низкоэнергетическую сторону. Характерно, что в насыщенном образце коротковолновый хвост люминесценции начинается на 20 meV выше максимума экситонного поглощения. В ненасыщенном образце полосы *A* и *B* слабы, а коротковолновый хвост излучения начинается от максимума E_{1s} . Длинноволновые полосы *B* и *C* температурно устойчивы и при переходе от 4 до 77 К усиливаются на порядок относительно полосы *A*.

4) Обсуждение спектров поглощения и люминесценции микрокристаллов PbI_2 . Спектры поглощения малых кластеров иодата свинца, введенных в цеолиты FAU и LTA, изучены в работах [6] и [19]. Максимальное число молекул в кластерах равно пяти, край поглощения начинается около 3.0 eV. Спектры поглощения микрокристаллов PbI_2 в коллоидах [20] аналогичны полученным в матрице цеолита. Край спектра поглощения иодата свинца в матрице кополимера E-MAA [21] находится ниже по энергии, и в нем наблюдаются многочисленные пики, соответствующие, по мнению авторов [21], тонким пленкам PbI_2 различной толщины. Измерение диамагнитных сдвигов этих пиков в магнитных полях до 150 Т [22] показало, что электронные волновые функции в микрокристаллах сильно локализованы. Первые данные об оптических свойствах микрокристаллов PbI_2 в пористых стеклянных матрицах приведены в работе [23]. Нанокристаллы иодата свинца в пленках SiO_2 недавно исследованы оптическими и радиоспектроскопическими методами [24].

В поглощении микрокристаллов выше первого межзонного перехода $A_4^+ - A_4^-$ наблюдаются два порога (около 3.18 и 3.68 eV), совпадающие с пиками поглощения кластеров, состоящих из 4–5 молекул PbI_2 , но в этих областях имеются особенности и в спектре отражения объемного PbI_2 . Сравнение с расчетами электронных зон иодата свинца позволяет определить эти пороги как переходы $A_4^+ - A_5^-$ и $A_4^+ - A_6^-$ [18]. Вопрос о вкладе в коротковолновую структуру малых кластеров требует изучения.

Учитывая сильную анизотропию скорости роста слоистых кристаллов иодата свинца, можно полагать, что основную роль в квантово-размерных эффектах играет толщина микрокристалла, несмотря на ограничение радиуса пленки порами стеклянной матрицы. Экситонный радиус r_e равен толщине трех слоев пакетов, и размеры пор матрицы таковы, что толщина пленки не может сильно превышать размеры экситона. Теоретические оценки случаев сильного и слабого размерных квантований показывают [25], что кристаллы с толщиной iL около $2.5r_e$ соответствуют промежуточному случаю, трудному для аналитического рассмотрения. В случае иодата свинца толщина такой пленки составляет 5 nm, т.е. близка к среднему радиусу пор. Величина квантово-размерного сдвига экситонов и размеры пор в матрицах позволяют считать, что мы имеем дело именно с промежуточным случаем. Ситуация осложняется и противоречивостью данных о максимуме E_{1s} . Однако длинноволновые полосы могут быть обусловлены и межпримесной рекомбинацией.

5) Комбинационное рассеяние света ансамблем микрокристаллов иодата свинца. Для получения спектра комбинационного рассеяния образец возбуждался в максимум экситонного поглощения, так что спектр на рис. 6 имеет резонансный характер. В нерезонансных спектрах рассеяния наблюдается одна узкая линия, отстоящая от линии возбуждения на 11.8 meV и соответствующая фонону A_{1g} [26]. В резонансных спектрах кроме этой линии присутствует широкая структура в области от 6 до 16 meV ниже возбуждающей линии. Сравнение с дисперсионными ветвями фононов (рис. 6) показывает, что эта область перекрывает весь интервал энергий $TO-LO$ -фононов [27], разрешенных правилами отбора в резонансном комбинационном рассеянии. В анизотропном кристалле вдоль произвольного направления распространяется смешанное колебание, содержащее продольную и поперечную компоненты. Угловая дисперсия оптических ветвей и хаотическая ориентация микрокристаллов приводят к формированию в спектре рассеяния широких полос. Более слабая структура, тянущаяся на 32 meV ниже возбуждающей линии, обусловлена двухфононными процессами.

Таким образом, изучение оптических свойств микрокристаллов BiI_3 и PbI_2 различного размера позволяет проследить трансформацию спектров этих иодатов от объемного кристалла до малого кластера и одной молекулы.

Список литературы

- [1] Y. Kaifu, T. Komatsu. J. Phys. Soc. Jap. **40**, 1377 (1976).
- [2] Y. Kaifu. J. Lumin. **42**, 61 (1988).
- [3] Т. Коматсу, Т. Иида, И. Акаи, Т. Аиками, В.Ф. Агемян. ФТТ **37**, 8, 2433 (1995).

- [4] Y. Nagamune, S. Takeyama, N. Miura. Phys. Rev. **B40**, 8099 (1989).
- [5] T. Goto. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 3 (1982).
- [6] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto. J. Phys. Soc. Jap. **61**, 2943 (1992).
- [7] T. Kawai, A. Ishii, T. Kitamura, S. Shimanuki, M. Iwata, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **65**, 1464 (1996).
- [8] X. Hong, T. Ishihara, A.V. Nurmikko. Phys. Rev. **B45**, 6961 (1992).
- [9] E.A. Muljarov, N.A. Gippius, A.V. Kvit, G.Ya. Zueva, G.N. Mikhailova, A.M. Prokhorov, S.G. Tikhodeev. 2nd Int. Conf. Nanostruct. St. Petersburg (1994). P. 127.
- [10] G.S. Papavassiliou, I.B. Koutselas. Synth. Met. **71**, 1713 (1995).
- [11] H.F. Folkerts, J. Zuidema, G. Blasse. Solid State Commun. **99**, 655 (1996).
- [12] A.I. Ekimov, A.L. Efros, A.A. Onushenko. Solid State Commun. **56**, 921 (1985).
- [13] M.P.A. Müller, U. Lembke, U. Woggon, I. Ruchmann. J. Non-Crystall. Sol. **144**, 240 (1992).
- [14] M. Schlüter, M.L. Cohen, S.E. Kehn, C.Y. Fong. Phys. Stat. Sol. (b) **73**, 737 (1976).
- [15] K. Watanabe, S. Takeyama, N. Miura, T. Komatsu, T. Higashimura, T. Iida. Phys. Rev. **B49**, 7363 (1994).
- [16] T. Komatsu, T. Iida, K. Murayama, M. Ishida, H. Kurisu, H. Kondo, I. Akai, T. Karasawa. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **218**, 37 (1992).
- [17] T. Komatsu, D. Kim, T. Kobayashi, K. Watanabe, V.F. Aguekian, T. Karasawa, I. Akai, T. Iida. Surf. Rev. Lett. **3**, 1127 (1996).
- [18] E. Doni, G. Grosso, G. Harbeke, E. Meier, E. Tosatti. Phys. Stat. Sol. (b) **68**, 569 (1975).
- [19] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 2090 (1991).
- [20] C.J. Sandroff, D.M. Hwang, V.M. Chung. Phys. Rev. **B33**, 5953 (1986).
- [21] T. Goto, S. Saito, M. Tanaka. Solid State Commun. **80**, 331 (1991).
- [22] T. Goto, M. Tanaka, M.Y. Chen, S. Sasaki, N. Miura. Solid State Commun. **97**, 587 (1996).
- [23] В.Ф. Агемян, А.Ю. Серов. ФТТ **38**, 1, 122 (1996).
- [24] E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov, I. Dag. J. Lumin. **70**, 421 (1996).
- [25] A. D'Andrea, R. Del Sole. Solid State Commun. **74**, 1121 (1990).
- [26] A. Grisel, Ph. Schmid. Phys. Stat. Sol. (b) **78**, 587 (1976).
- [27] W.M. Sears, M.L. Klein, J.A. Morisson. Phys. Rev. **B19**, 2305 (1979).