

# Оптические и структурные свойства микрокристаллов галогенидов таллия в пористой матрице

© В.Ф. Агемян, Ю.А. Степанов

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

(Поступила в Редакцию 8 сентября 2000 г.)

В пористой матрице, полученной травлением щелочноборосиликатного стекла, выращены из водных растворов микрокристаллы галогенидов таллия, изучены их спектры поглощения и люминесценции. Установлено, что ограничение размеров кристаллов влияет на устойчивость их модификаций. По спектрам поглощения объемных кристаллов TlBr и TlCl определены радиусы экситонов и оценены размеры микрокристаллов, в которых возможно наблюдение размерного квантования.

Одним из интересных свойств кристаллов галогенидов таллия является их высокая диэлектрическая проницаемость. Ее статические значения равны 30 и 32 для кубических TlBr и TlCl, 15 для кубического и 21 для орторомбического TlI. TlBr и TlCl в стандартных условиях имеют кубическую структуру типа CsCl. TlI в стандартных условиях кристаллизуется в орторомбическую структуру с пространственной группой  $Cmcn (D_{2h}^{17})$  и трансформируется в структуру типа CsCl (красная модификация TlI) при комнатной температуре под давлением 5 kbar либо в условиях атмосферного давления при нагревании до 170°C. Тонкие пленки твердых растворов  $TlBr_{1-x}I_x$  имеют структуру типа CsCl во всем диапазоне  $x$  от 0 до 1, однако объемные кристаллы этих твердых растворов при  $x > 0.3$  являются орторомбическими. При  $x = 0.3$  в объемном кристалле  $TlBr_{1-x}I_x$  происходит переход из кубической фазы в орторомбическую при охлаждении до температуры жидкого азота. Кубические кристаллы  $TlBr_{1-x}Cl_x$  (KRS-5) и  $TlBr_{1-x}I_x$  (KRS-6) имеют применения в акустике и электронике.

Кубические галогениды таллия являются непрямозонными кристаллами. Экстремум их валентной зоны расположен в  $X$ -точке зоны Бриллюэна ( $X_6^+$ ), экстремум зоны проводимости — в  $R$ -точке ( $R_6^+$ ), более высокими по энергии являются прямые переходы  $X_6^+ \rightarrow X_6^-$  [1,2]. При низких температурах энергии непрямых ( $E_g^i$ ) и прямых ( $E_g^d$ ) переходов равны соответственно 3.22 и 3.42 (TlCl), 2.66 и 3.02 (TlBr), 2.75 и 2.86 eV (TlI). Величины  $[E_g^d / (E_g^d - E_g^i)]^2$ , от которых зависит соотношение сил осцилляторов непрямых и прямых переходов, составляют приблизительно 300 (TlCl), 80 (TlBr) и 550 (орторомбический TlI). Благодаря этому коэффициент поглощения для непрямых переходов в галогенидах таллия сравнительно велик. На фундаментальных краях в спектрах поглощения и люминесценции галогенидов таллия наблюдаются ярко выраженные экситонные эффекты — серии узких экситонных линий, связанные экситон-фононные состояния [1]. При сильном оптическом возбуждении на непрямых краях возникают полосы, которые приписываются электронно-дырочной жидкости [3].

В микрокристаллах галогенидов многих металлов, в частности иодатов меди, ртути, висмута, свинца, изучены

структурные особенности и квантово-размерные эффекты [4–10]. По нашему мнению, свойства галогенидов таллия (структурные превращения, легко наблюдаемые два типа межзонных переходов, сильный экситонный эффект) вызывают интерес к синтезу и изучению свойств микрокристаллов этих соединений. Это относится как к малым микрокристаллам, в которых проявляются квантово-размерные эффекты, так и к сравнительно большим. В настоящей работе описаны первые эксперименты по выращиванию микрокристаллов галогенидов таллия в матрице и изучению их свойств.

## 1. Экспериментальная методика

Для создания пористой матрицы использовалось щелочноборосиликатное стекло (ЩБСС), которое травилось при температурах 50–100°C в трехмолярном растворе соляной кислоты. В процессе травления в ЩБСС образуются поры со средним радиусом около 7 nm, имеющие довольно узкое размерное распределение. Стекланные пористые матрицы погружались в насыщенный водный раствор TlI при 100°C, после чего образцы высушивались при различных температурах. Для получения матриц с разной плотностью TlI такие циклы проводились с одним образцом от 1 до 7 раз. Растворимость в воде TlCl при 100°C в 20 раз превышает растворимость TlI, поэтому для TlCl применялось однократное погружение матрицы в насыщенные или ненасыщенные растворы. В случае TlBr, растворимость которого в воде при 100°C вдвое больше, чем у TlI, циклы кристаллизации проводились от одного до нескольких раз. Из водных растворов TlBr и TlI в порах матрицы ЩБСС выращивались смешанные микрокристаллы  $TlBr_xI_{1-x}$  с высоким содержанием брома ( $x > 0.7$ ).

В матрицах с микрокристаллами галогенидов таллия исследовались спектры поглощения и спектры люминесценции при возбуждении азотным лазером с энергией квантов 3.68 eV, длительностью импульсов 5 ns и частотой их повторения 100 Hz. Спектры люминесценции регистрировались при 80 и 300 K в непрерывном режиме и с временным разрешением.

## 2. Результаты и их обсуждение

2.1. Иодат таллия. В образце ТИ, прошедшем три цикла кристаллизации, спектр излучения с временным разрешением при нулевой задержке мало отличается от спектра пустой матрицы, но при непрерывной регистрации люминесценции наблюдается полоса с максимумом 2.74 eV, принадлежащая микрокристаллам ТИ. Различие спектров, полученных в двух режимах, связано с тем, что полоса ТИ разгорается медленнее, чем излучение матрицы, и имеет большее время затухания. В оптически более плотном образце (семь циклов) эта полоса заметна на фоне излучения матрицы уже при комнатной температуре, а при 80 К она доминирует (рис. 1). Эта полоса излучения микрокристаллов ТИ перекрывает области прямого и непрямого межзонных переходов в объемном кристалле. В спектре поглощения матрицы с микрокристаллами ТИ наблюдается структура, совпадающая по энергии с прямым переходом в объемном кристалле ТИ [1] (рис. 1). Спектр поглощения показывает, что из насыщенного водного раствора в пористой матрице ЦБСС вырастают микрокристаллы ТИ, размеры которых недостаточно малы для уверенного наблюдения в них квантово-размерного сдвига электронных уровней. Положение края фундаментального перехода свидетельствует от том, что в порах матрицы растет орторомбическая фаза ТИ. Мы установили, что в отличие от объемных кристаллов, которые переходят в кубическую фазу при 170°C, микрокристаллы ТИ остаются орторомбическими при значительно более высоких температурах, близких к точке плавления объемных кристаллов 440°C. Такая устойчивость микрокристаллов в низкосимметричной фазе согласуется с ранее наблюдавшимися структурными свойствами "больших" микрокристаллов CuI [4] и HgI<sub>2</sub> [5,6].

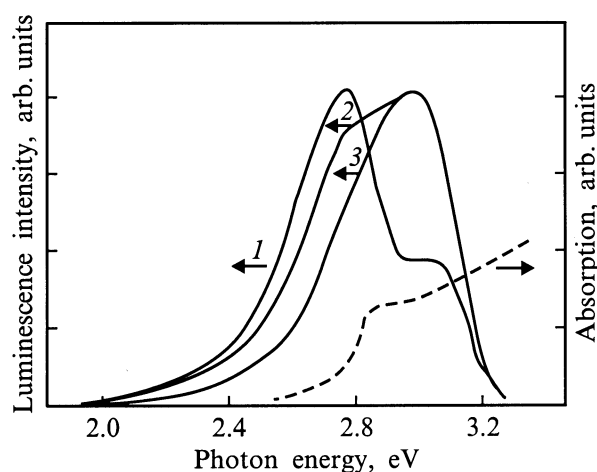


Рис. 1. Нормированные интегральные спектры люминесценции и спектр поглощения пористой матрицы с микрокристаллами ТИ (насыщенный раствор, шесть циклов),  $T = 80$  (1) и 300 К (2). 3 — пустая матрица при  $T = 80$  К. Поглощение показано штриховой линией.

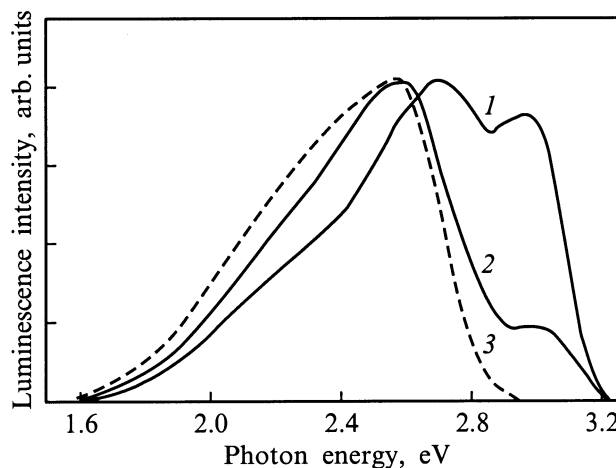
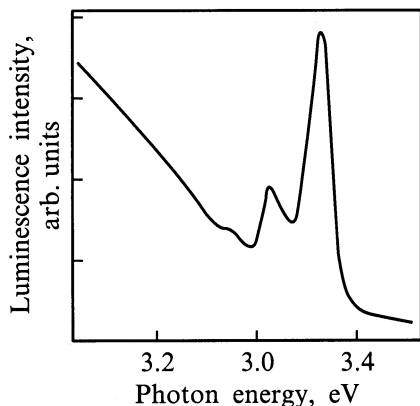


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции пористой матрицы с микрокристаллами ТlСl (насыщенный раствор, один цикл) с временными задержками относительно возбуждающего импульса, равными 0 (1), 5 (2) и 8  $\mu$ s (3). Высокоэнергетическая полоса — излучение стекла матрицы.  $T = 80$  К.

2.2. Хлорид таллия. В спектре люминесценции матрицы с микрокристаллами ТlСl, полученными медленным обезвоживанием матрицы, наблюдаются полоса с максимумом 2.59 eV при 80 К и слабая более низкоэнергетическая полоса. Как и в случае ТИ, эти полосы разгораются медленнее, чем излучение матрицы, и имеют время затухания порядка нескольких  $\mu$ s (рис. 2). В случае быстрого обезвоживания образца при 100°C максимум полосы при той же временной задержке имеет меньшую энергию — 2.54 eV. Это может быть связано с большими стоковыми потерями, так как быстро сформировавшиеся микрокристаллы обычно имеют более низкое качество (и меньшие размеры). В спектре поглощения микрокристаллов ТlСl не обнаружено резких особенностей в интервале энергий 3.0–3.6 eV. Причиной размытия краев фундаментального поглощения может быть сильная размерная дисперсия микрокристаллов. Динамика роста ТИ и ТlСl в пористой матрице различна вследствие гораздо большей растворимости ТlСl в воде и большего температурного градиента растворимости. Кроме того, при росте ТlСl в условиях пространственного ограничения возможно образование орторомбической фазы вместо устойчивой для объемных кристаллов кубической фазы. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

2.3. Бромид таллия и смешанные кристаллы ТlВr<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>. В матрице, заполненной ТlВr, люминесценция, соответствующая спектральным областям прямого и непрямого переходов кубического ТlВr, не наблюдается. При высокой концентрации ТlВr размытый край поглощения матрицы находится в области 3.4 eV. В матрице, содержащей смешанные кристаллы ТlВr<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub> с высокой концентрацией брома, возбуждается люминесценция в области ниже фундаментальных переходов кубического ТlВr<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>.



**Рис. 3.** Структура на высокоэнергетическом краю излучения пористой матрицы, содержащей  $\text{TlBr}_{1-x}\text{I}_x$  (насыщенный раствор, два цикла),  $T = 80\text{ K}$ .

В матрицах, содержащих  $\text{TlBr}_{1-x}\text{I}_x$  и  $\text{TlCl}$ , при 80 K наблюдались резкие пики излучения около 3.360 и 3.315 eV, которые сильно ослабевают при нагревании до комнатной температуры (рис. 3). Сейчас трудно уверенно интерпретировать происхождение этой структуры, но, скорее всего, она связана с люминесценцией ионов таллия.

2.4. Экситонные параметры галогенидов таллия. Энергетические расстояния между узкими линиями с  $n = 1$  и 2 экситонных серий для прямых переходов в  $\text{TlBr}$  и  $\text{TlCl}$  показывают, что их ридберговские энергии приблизительно одинаковы и составляют 0.011 eV. Если использовать известные низкотемпературные значения низкочастотной диэлектрической проницаемости в  $\text{TlBr}$  и  $\text{TlCl}$ , равные соответственно 30 и 35, то приведенные эффективные массы  $\mu^d$  для прямых переходов в  $X$ -точке можно оценить как  $0.72m_0$  ( $\text{TlBr}$ ) и  $0.95m_0$  ( $\text{TlCl}$ ), где  $m_0$  — масса свободного электрона. Отсюда следует, что радиус прямого экситона составляет для этих соединений немногим более 2 nm. В [3] приведены данные об эффективных массах электрона в  $R$ -точке и дырки в  $X$ -точке:  $m_e^i = 0.525m_0$ ,  $m_h = 0.66m_0$  ( $\text{TlBr}$ ),  $m_e^i = 0.56m_0$  и  $m_h = 0.797m_0$  ( $\text{TlCl}$ ). Видно, что наши оценки  $\mu^d$  не согласуются с этими данными ( $\mu^d$  должно быть меньше  $m_h$ ). Причинами этого расхождения могут быть либо неточность приведенных в [3] данных, либо неприменимость низкочастотного значения диэлектрической проницаемости к нижним состояниям прямых экситонов. Радиусы непрямых экситонных состояний в  $\text{TlBr}$  и  $\text{TlCl}$  мы оцениваем в пределах 4–6 nm. Эти значения являются оценкой сверху для размеров микрокристаллов  $\text{TlBr}$  и  $\text{TlCl}$ , в которых должен наблюдаться квантово-размерный эффект на экситонах. Близкие значения экситонных радиусов, по-видимому, характерны и для орторомбического  $\text{Pb}$  (для этого кристалла мы не нашли данных о массах носителей), поскольку в микрокристаллах  $\text{Pb}$ , ограниченных размером пор матрицы 7 nm, квантово-размерные эффекты не наблюдаются.

Таким образом, из водных растворов в порах стеклянной матрицы выращены микрокристаллы галогенидов таллия, исследованы их структурные и оптические свойства. Наиболее определенные результаты получены для иодата таллия, интерпретация некоторых экспериментальных данных требует дальнейших исследований, улучшения технологии выращивания микрокристаллов галогенидов таллия и ее распространения на другие матрицы, в частности полимерные.

## Список литературы

- [1] J. Nakahara, K. Kobayashi, A. Fujii. *J. Phys. Japan* **37**, 1319 (1974).
- [2] J. Nakahara, K. Kobayashi. *J. Lumin.* **12/13**, 297 (1976).
- [3] K. Takiyama, J. Nakahara, H. Takenaka, K. Kobayashi, T. Fujita, A. Fujii. *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 307 (1995).
- [4] A. Tanji, I. Akai, K. Kojima, T. Karasawa, T. Komatsu. *J. Lumin.* **87–89**, 516 (2000).
- [5] И.Х. Акоюян, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Б.И. Вензель. *ФТТ* **39**, 468 (1997).
- [6] В.Ф. Агемян, А.Ю. Серов, Ю.А. Степанов. *ФТТ* **42**, 1786 (2000).
- [7] T. Komatsu, D. Kim, T. Kobayashi, K. Watanabe, V.F. Aguekian, T. Karasawa, I. Akai, T. Iida. *Surf. Rev. Lett.* **3**, 1127 (1996).
- [8] T. Goto, M. Tanaka, M.Y. Chen, S. Sasaki, N. Miura. *Solid State Commun.* **97**, 587 (1996).
- [9] E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov, I. Dag. *J. Lumin.* **70**, 421 (1996).
- [10] В.Ф. Агемян. *ФТТ* **40**, 1724 (1998).