

06:07:08

## Формирование микротрубок в кристаллах $CdI_2$ , легированных примесью $BiI_3$

© И.М. Болеста, И.Н. Ровецкий, И.Д. Карбовник, М.В. Партыка

Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Украина  
Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
научно-образовательный центр „Фрактал“, Украина  
E-mail: ivan.rovetskyj@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 января 2013 г.

Методом электронной сканирующей микроскопии впервые обнаружены микротрубки прямоугольного сечения, формирующиеся в объеме слоистых кристаллов  $CdI_2$ , легированных трехвалентными примесными ионами  $Bi^{3+}$ . Они вырастают преимущественно в порах, которые возникают в объеме кристаллов  $CdI_2-BiI_3$  вследствие различия валентности ионов  $Cd^{2+}$  и замещающих их ионов  $Bi^{3+}$  в регулярных узлах кристаллической решетки. Формирование микротрубочных структур связывается со свертыванием тройных слоев  $I-Cd-I$ , содержащих ионы примесные из-за существования на их краях нескомпенсированных зарядов, а отклонение профиля трубки от круглого связывается с неоднородностью упругих свойств слоев  $I-Cd-I$  с примесью  $Bi$  из-за возникновения вакансий в катионной подсистеме при замещении иона  $Cd^{2+}$  ионом  $Bi^{3+}$ .

Открытие фуллереноподобных структур и нанотрубок в слоистых сульфидах  $MoS_2$  и  $WS_2$  [1,2] показало, что нестабильность плоского слоя с нескомпенсированными связями относительно деформации изгиба с образованием полых структур и нанотрубок является универсальным свойством, характерным не только для графитового слоя, обусловленного  $sp^2$ -гибридизацией, но и для иных слоев с более сложной структурой. Такой вывод был подтвержден последующими исследованиями, во время которых было экспериментально открыто образование фуллереноподобных структур и нанотрубок в слоистых сульфидах и селенидах других металлов (Nb, Hf, Zr, Ti), в оксидах  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , нитридах BN и GaN, металлах Ni, Cu, Te, Co, Fe, Bi [3,4]. Нанотрубки выявлены также в слоистых галогенидах щелочноземельных и переходных металлов  $NiCl_2$ ,  $PbI_2$  и  $CdCl_2$  [5–7].

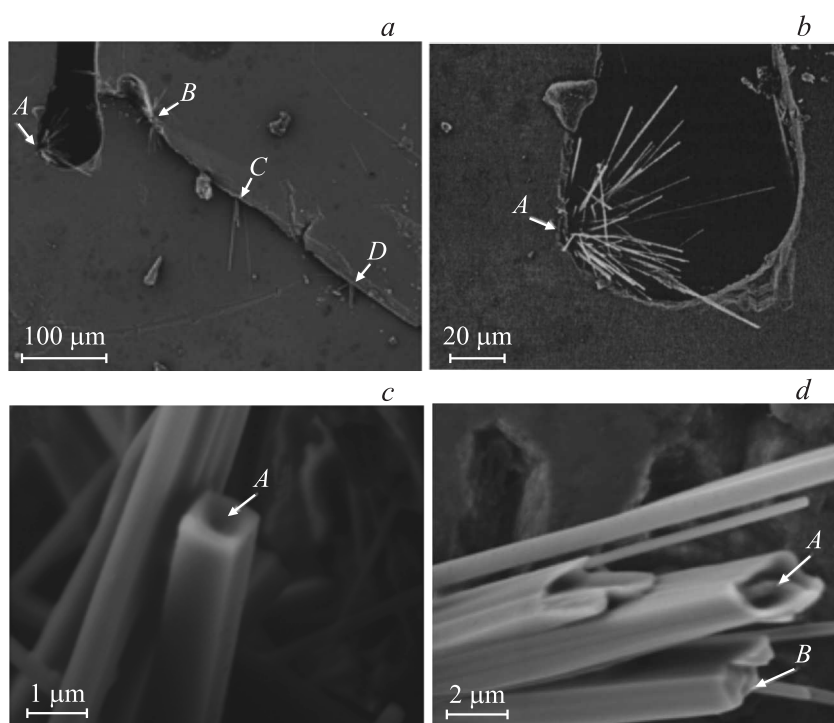
В работе [8] сообщается о формировании микротрубок в водном растворе кристаллов, состоящих из отрицательно заряженных оксидов металлов и положительно заряженных флуоресцентных молекул. Авторами [9] сообщается об образовании тонкостенных кварцевых микротрубок в макропористом кремнии со слоем термического оксида, после его травления в горячей щелочи.

Кристаллы  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$  выращивались из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера. Примесь в виде соли  $\text{BiI}_3$  вводилась в шихту в количестве 1 mol.%. Образцы для микроскопических исследований выкалывались по плоскостям спайности непосредственно перед измерениями. Исследования структуры свежесколотых поверхностей  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$  проводились на растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JCM-5000 фирмы JEOL, а также на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47-PRO.

Нами впервые обнаружено формирование микротрубок в слоистых кристаллах  $\text{CdI}_2$ , легированных трехвалентными примесными ионами  $\text{Bi}^{3+}$ . Установлено, что такие структуры формируются преимущественно на стенках макроскопических пор ( $A$  на рис. 1,  $a, b$ ), существующих в объеме кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ , а также на ступеньках ( $B, C, D$  на рис. 1,  $a$ ). Изображения с большим разрешением показывают, что образовавшиеся микротрубки (преимущественно прямоугольной формы) являются полыми ( $A$  на рис. 1,  $c$ ) и существуют как с закрытыми ( $B$  на рис. 1,  $d$ ), так и с открытыми торцами ( $A$  на рис. 1,  $c, d$ ). Длина трубок достигает  $60\ \mu\text{m}$ , а размеры их сечений составляют в среднем один микрон. Например, для трубки, представленной на рис. 1,  $c$ , размеры сечения приблизительно равны  $0.9 \times 0.7\ \mu\text{m}$ . Толщина стенок трубок лежит в пределах  $90\text{--}100\ \text{nm}$ .

Микротрубки выявлены только в  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$  и не наблюдаются в кристаллах  $\text{CdI}_2$ , легированных иными одно- или двухвалентными примесями (например,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{SnI}_2$  и др.). Это, вероятно, обусловлено тем, что в объеме кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$  в процессе роста формируются поры, существование которых подтверждено электронно-микроскопическими и атомно-силовыми исследованиями морфологии свежесколотых поверхностей  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ .

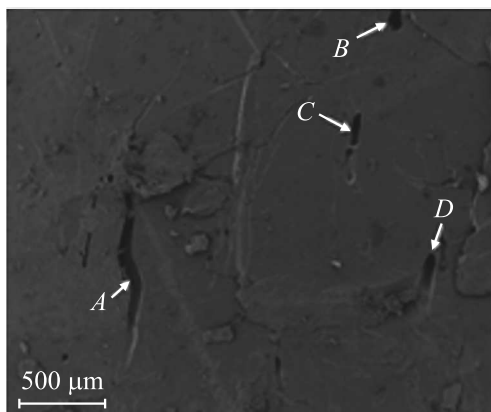
На рис. 2 представлено СЭМ-изображение морфологии  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ , на котором зафиксированы  $A, B, C, D$  — поры макроскопического масштаба и преимущественно каналоподобной формы. Протяженность каналов  $B, C, D$  составляет  $130, 189$  и  $236\ \mu\text{m}$  соответственно. Про-



**Рис. 1.** СЭМ-изображения микротрубок на поверхности кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-Vi}_3$ , выращенных из расплава (1 mol.% Vi): *a* — микротрубки, сформированы на стенке поры (A) и вдоль ступеньки кристалла (B, C, D); *b* — микротрубки, сформированы на стенке (A) макроскопической поры; *c* — микротрубка (A) с открытым торцом; *d* — формирование микротрубки (A); трубка (B) с закрытым торцом.

тяжесть канала A составляет приблизительно 1 mm, а его ширина уменьшается от центра до краев примерно наполовину (от 71 до 35  $\mu\text{m}$ ).

Результаты АСМ-исследований подтверждают, что в  $\text{CdI}_2\text{-Vi}_3$ , выращенных из расплава, существуют поры различных размеров: от десятков нанометров до сотен микрон (макропоры). При этом микротрубки формируются только в макропорах.



**Рис. 2.** СЭМ-изображение макроскопических пор в виде каналов (*A, B, C, D*) на поверхности кристаллов  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ , выращенных из расплава.

Механизм формирования пор непротиворечиво объясняется в рамках следующей модели. Замещение трехвалентным ионом  $\text{Bi}^{3+}$  иона  $\text{Cd}^{2+}$  в узлах кристаллической решетки с неизбежностью приводит к возникновению вакансий  $V_{cd}$  для компенсации избыточного заряда. Оптические исследования показывают, что ионы  $\text{Bi}^{3+}$  входят в решетку парами, образуя димерные центры ( $2\text{Bi}^{3+} + V_{cd}$ ) с характерной полосой поглощения в области 2.59 eV [10,11]. При большой концентрации примеси возможно образование иных комбинаций, например 4 иона  $\text{Bi}^{3+}$  замещают 6 ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , при этом в катионной подсистеме будут существовать 2 вакансии [11]. В общем случае  $2n$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  замещают  $2m$  ионов  $\text{Cd}^{2+}$  с образованием  $(m-n)$  вакансий. При достаточно большом  $m$  формируется значительное число вакансий, которые могут коагулировать с образованием пор.

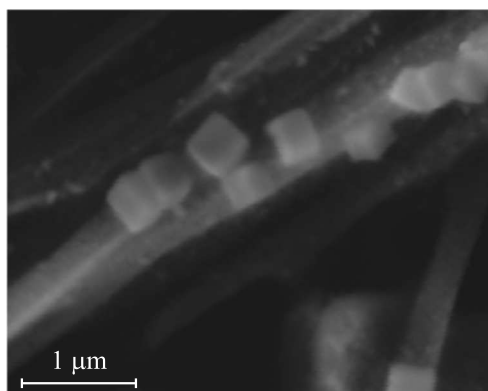
Формирование трубок в порах  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$  можно описать такой моделью. В слоистых кристаллах  $\text{CdI}_2$  слоевой пакет  $\text{I-Cd-I}$  формируется плотной упаковкой ионов  $\text{I}^-$ , в октаэдрических пустотах которой расположены ионы  $\text{Cd}^{2+}$ . Вследствие этого формируются идеальные ван-дер-ваальсовы поверхности (0001), характеризующиеся низкой плотностью оборванных связей [12]. Однако на краю слоя возникают нескомпенсированные заряды, поскольку ион  $\text{Cd}^{2+}$  в этом положении

имеет координационное число 4, а не 6 [3]. По мнению авторов [13], этот нескомпенсированный заряд является причиной несоответствия высоты ступеньки роста и значения  $c$ -параметра кристаллической решетки  $Cd_2$ .

Эффект возникновения нескомпенсированного заряда существенно усиливается в  $CdI_2-BiI_3$ , поскольку из-за действия в первую очередь упругих сил ионы  $Bi^{3+}$  будут выстраиваться на краях тройных слоев  $I-Cd-I$ , а соответствующие им вакансии — на противоположном. Компенсация избыточного заряда посредством реакций с окружающей средой в процессе выращивания кристаллов  $CdI_2-BiI_3$  из расплава исключается, поэтому единственным механизмом уменьшения свободной энергии слоя с нескомпенсированным зарядом является его свертывание в трубчатую структуру.

Рост микротрубочных структур происходит по механизму „пар–твердое тело“. Действительно, при высокой температуре в порах растущего кристалла существует пар, содержащий атомы основного вещества ( $Cd, I$ ) и примеси ( $Bi$ ). При понижении температуры происходит конденсация пара на стенках пор (т.е. послойный рост кристалла), в результате чего формируются структуры. Вследствие неустойчивости слоев  $I-Cd-I$  с примесью  $Bi$  относительно деформации изгиба они скручиваются в трубку ( $A$  на рис. 1,  $d$ ). Вероятность такого процесса будет существенной, поскольку рост идет при достаточно высокой температуре, так что тепловой энергии достаточно для преодоления энергетического барьера, связанного с упругой энергией, возникающей при изгибе слоя. Отклонение формы сечения трубок от круговой связано с неоднородностью упругих свойств слоя  $I-Cd-I$  с примесью  $Bi$  вследствие неоднородного вхождения примеси: существуют участки слоя с повышенной концентрацией  $Bi$ , а также участки с вакансиями  $Cd$  (для компенсации избыточного заряда). При этом изгиб слоя происходит в областях, где локализованы вакансии.

Выдерживание кристаллов  $CdI_2-BiI_3$  на воздухе в течение длительного времени (несколько дней) приводит к формированию наноразмерных структур (рис. 3), которые образуются на поверхности как кристалла, так и микротрубок. Средний диаметр наноструктур, образованных на поверхности  $CdI_2-BiI_3$ , составляет 100 nm. Размеры (длина и ширина) объемных наноструктур, сформированных на поверхности микротрубочных структур, лежат в пределах 0.2–0.4  $\mu m$ , а их высоты — 80–100 nm. Формирование наноразмерных структур на поверхности кристалла и микротрубок происходит по механизму



**Рис. 3.** Наноструктуры на поверхности микротрубок после выдерживания кристалла  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$  на воздухе в течение нескольких дней.

Фолмера–Вебера [14]. Адсорбированные из воздуха атомы формируют на поверхности кластеры, которые разрастаются за счет присоединения других атомов. Местами зарождения кластеров являются нанопоры, существующие на поверхности  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$ .

Таким образом, в данной работе впервые выявлены микротрубочные структуры в слоистых кристаллах  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$  и предложен механизм их роста в порах, которые формируются в объеме  $\text{CdI}_2\text{-BiI}_3$  вследствие различия валентностей  $\text{Cd}^{2+}$  и примеси  $\text{Bi}^{3+}$ .

## Список литературы

- [1] Tenne R., Matfulis L., Genut M., Hodes G. // *Nature*. 1992. V 360. P. 444.
- [2] Tenne R. // *Adv. Mater.* 1995. V. 7. P. 965.
- [3] Tenne R., Rao C.N.R. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2004. V. 362. P. 2099.
- [4] Tenne R., Zettl A. // *Appl. Phys.* 2001. V. 80. P. 81.
- [5] Hacohen Y.R., Grunbaum E., Tenne R., Sloan J., Hutchison J.L. // *Nature*. 1998. V. 395. P. 336.
- [6] Kreizman R., Hong S.Y., Popovitz-Biro R., Yaron A.A., Tobias G., Ballesteros B., Davis B.G., Grenn M.L.H., Tenne R. // *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 1230.

- [7] Zeng J., Liu C., Huang J., Wang X., Zhang S., Li G., Hou J. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 1318.
- [8] Ritchie C., Cooper G.J.T., Song Y., Streb C., Yin H., Parenty A.D.C., MacLaren D.A., Cronin L. // Nature Chemistry. 2009. V. 1. P. 47.
- [9] Астрова Е.В., Боровинская Т.Н., Перова Т.С., Заморянская М.В. // ФТП. 2004. Т. 38. С. 1121.
- [10] Kondo S., Kato A., Saito T. // Phys. Status. Solidi. A. 2000. V. 182. P. 661.
- [11] Kondo S., Suzuki T., Saito T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2733.
- [12] Дмитриев А.И., Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Ковалюк З.Д., Бахтинов А.П. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 3. С. 579.
- [13] Singh R., Samanta S.B., Narlikar A.V., Trigunayat G.C. // Surface Science. 1999. V. 422. P. 188.
- [14] Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слынько Е.И. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 53. С. 579.