

Размерные эффекты в оптических спектрах микрокристаллов PbI_2 и HgI_2

© И.Х. Акопян, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Б.И. Вензель*

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете,
198904 Петродворец, Россия

* Институт химии силикатов Российской академии наук,
199155 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 2 августа 1996 г.)

Обнаружены и изучены квантово-размерные эффекты (коротковолновое смещение структуры и ее уширение) в низкотемпературных спектрах поглощения микрокристаллов PbI_2 и HgI_2 в матрицах натриево-боросиликатных пористых стекол с размером пор 2–50 нм. В приближении сильного квантования оценены размеры микрокристаллов. Показано, что размеры не зависят от диаметра пор использованных матриц, но определяются концентрацией вводимого в поры раствора. Показана эволюция спектров поглощения и люминесценции полученных систем по мере выхода вещества из пор матрицы на поверхность. Изучены динамика образования и фазовый состав кристаллов PbI_2 и HgI_2 на поверхности.

Как известно, пространственное ограничение носителей заряда в микрокристаллах, размеры которых сопоставимы с боровскими радиусами носителей, приводит к существенным изменениям оптических свойств [1,2]. В последние годы активно развиваются исследования квантово-размерных эффектов в оптических спектрах различных полупроводниковых соединений, в частности PbI_2 [3–9] и HgI_2 [6,10]. В основном это изучение спектров пропускания нанобразцов, введенных в полости цеолитов [4–6] или кластеров в растворах [3,10].

В настоящей работе исследованы низкотемпературные ($T = 4.2, 77\text{ K}$) спектры поглощения и люминесценции микрокристаллов PbI_2 и HgI_2 , введенных в натриево-боросиликатные пористые стекла (ПС) с радиусами пор от 2 до 50 нм [11]. Использованы два способа внедрения: заполнение матриц соответствующими растворами (водным для PbI_2 и раствором в ацетоне для HgI_2) и газофазный транспорт в откачанных ампулах, содержащих ПС и соответствующую соль. Второй способ оказался неэффективным для получения микрокристаллов HgI_2 . Для этого соединения в качестве матриц использовались также монокристаллы некоторых щелочно-галогидных соединений ($NaCl, KBr$): было обнаружено, что в ходе реакций двуиодистой ртути с указанными кристаллами в последних образуются включения микрокристаллов HgI_2 . Исследования PbI_2 дополнены данными по поглощению и люминесценции микрокристаллов в $Na-X(1.42)$ -цеолите (диаметр большой полости составляет около 1.3 нм). Основные результаты работы изложены в [12].

На рис. 1 приведены спектры поглощения при $T = 77\text{ K}$ иодистого свинца в ПС с радиусом пор 4 нм. Кривые соответствуют различным концентрациям введенного в ПС раствора. Штриховая кривая — спектр поглощения микрокристаллов PbI_2 , внедренных в такие же ПС газофазным методом. На трех нижних кривых в поглощении видна структура,

состоящая из двух широких (полуширина 0.2–0.3 eV) максимумов (табл. 1), смещенных в сторону больших энергий от положения экситонных состояний в массивном PbI_2 . Стрелкой на рис. 1 указано значение ширины запрещенной зоны $2H$ -политипа (2.57 eV) [3]. Как видно из рис. 1, с уменьшением концентрации раствора структура смещается в сторону высоких энергий. При самых малых концентрациях раствора (кривые 3,4) в спектрах наблюдается только один максимум, поскольку величина сдвига велика и высокоэнергетический максимум, очевидно, расположен вне регистрируемой спектральной области. Обнаружено, что вид спектра поглощения и положение структуры не зависят от размера пор (в диапазоне 2–10 нм), но определяются плотностью введенного раствора.

В спектрах поглощения микрокристаллов HgI_2 , как и в случае PbI_2 , структура наблюдалась при энергиях, много больших энергии края собственного поглощения массивных кристаллов ($E_g = 2.36\text{ eV}$ при 77 K), а величина смещения не зависела от размера пор и определялась концентрацией использованных растворов (табл. 2). На рис. 2 показаны спектры поглощения при $T = 77\text{ K}$ микрокристаллов HgI_2 в ПС с радиусом пор 4 нм (кривые 1 и 2) и в кристалле KBr (кривая 3). Кривая 1 соответствует насыщенному при 25 °C раствору, кривая 2 — раствору, разбавленному в 5 раз.

”Голубой” сдвиг структуры поглощения естественно связать с квантово-размерными эффектами экситонов или электронно-дырочных пар в образующихся в порах стекла микрокристаллах, а увеличение с уменьшением концентрации раствора сдвига структуры в коротковолновую сторону — с уменьшением размера микрокристаллов. Интересно отметить, что кривая поглощения микрокристаллов, полученных газофазным методом (рис. 1), хорошо ”вписывается” в семейство кривых для образцов, полученных раствором методом; сравнима и ширина максимумов,

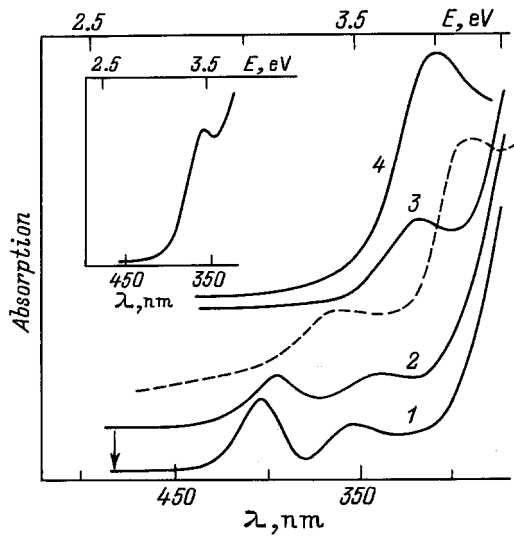


Рис. 1. Спектры поглощения при $T = 77$ К PbI_2 в ПС с радиусом пор 4 нм при различных концентрациях введенного в ПС водного раствора PbI_2 . 1 — насыщенный при $T = 80$ °С раствор. Переход от 1 к 4 соответствует уменьшению концентрации раствора более чем в 10 раз. Штриховая кривая — спектр поглощения PbI_2 , внедренного в ПС газозафазным методом. На вставке — спектр поглощения PbI_2 в Na-X(1.42)-цеолите ($T = 77$ К).

что свидетельствует о том, что оба примененных способа приводят к образованию микрокристаллов тех же размеров с примерно одинаковой дисперсией по размерам.

Известно, что характер размерного квантования определяется соотношением размеров микрокристалла и боровских радиусов электрона и дырки [2,14]. Учитывая размеры пор использованных матриц, способ внедрения и плотности растворов, а также боровские радиусы экситонов в PbI_2 [15] и в HgI_2 [16], полагаем, что в обоих случаях применимо приближение сильного квантования, когда экситон как квазичастица не сохраняется и имеет место раздельное квантование электронных и дырочных состояний. В этом случае для сдвига порога межзонного поглощения было получено следующее выражение [14]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{R}\right)^2 - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}, \quad (1)$$

где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса, R — радиус квантовой ямы, ϵ — диэлектрическая постоянная, E_{Ry} — экситонный ридберг.

Используя (1), можно по экспериментальному сдвигу структуры оценить значения R . При оценке мы пользовались следующими параметрами: для PbI_2 $\epsilon = 6$ [15], $E_{Ry} = 127$ meV [17]; для HgI_2 $\epsilon = 5.6$ [18], $E_{Ry} = 30$ meV [16]. Некоторая неопределенность возникает при выборе значений приведенной массы. В случае PbI_2 результаты различных

исследований дают заметно различающиеся величины эффективных масс носителей. При использовании значения $\mu = 0.17m_0$ [5] оценки радиусов образований в ПС для насыщенного раствора ($\Delta E = 0.49$ eV) дают значение 1.7 нм, для самого разбавленного (при сдвиге структуры на 1.47 eV) получаем 1.1 нм. Если при оценке размеров образований пользоваться значением $\mu = 0.32m_0$ [17], то в зависимости от плотности вводимого в ПС раствора радиус микрокристаллов меняется от 1.1 до 0.7 нм (табл. 1). Оценки, выполненные в анизотропной модели [3], дают для радиусов образований в плоскости слоев значения от 3.4 до 0.8 нм (при толщине 0.7 нм). Учитывая, что наблюдаемые эффекты одинаковы для ПС с размерами 2 и 4 нм, полагаем более реальными оценки, полученные для изотропной модели с $\mu = 0.32m_0$, хотя и они представляются очень завышенными: для радиуса частиц в Na-X(1.42)-цеолите расчет по положению максимума поглощения (вставка на рис. 1) дает значение, превосходящее радиус большой полости цеолита.

В табл. 2 приведены энергии соответствующих максимумов в HgI_2 и оценки размеров частиц, выполненные в приближении сильного квантования по формуле (1). Для HgI_2 при $R_{Ry} = 30$ meV третьим членом в (1), обусловленным остатками экситонного эффекта, можно пренебречь. Для масс брались значения, определенные из измерений циклотронного резонанса [18] и дающие $\mu = 0.2m_0$.

Что касается природы высокоэнергетических максимумов поглощения на кривых 1, 2 и 5 (рис. 1), то пока можно только предположить, что они связаны или с образованием более мелких включений некото-

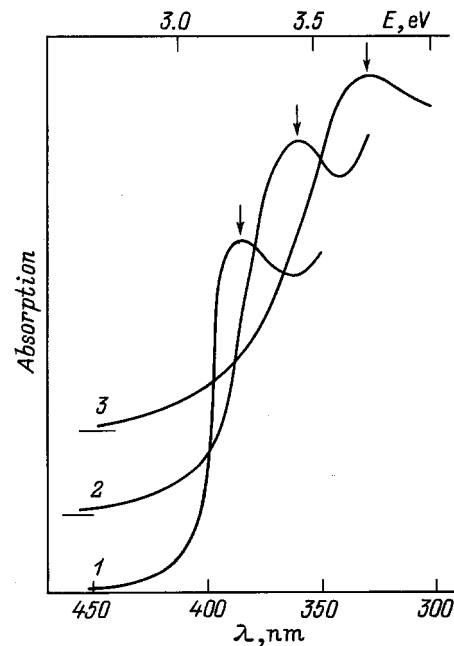


Рис. 2. Спектры поглощения при $T = 77$ К HgI_2 в ПС с радиусом пор 4 нм (1, 2) и в КВг (3).

Таблица 1. Энергетическое положение (E) структуры в спектрах поглощения микрокристаллов PbI_2 , величина смещения структуры относительно края поглощения массивных образцов (ΔE) и радиусы микрокристаллов (R), полученных различными авторами.

PbI ₂ в SiO ₂ -пленках [7]		PbI ₂ в ПС с $R_{\text{пор}} = 4 \text{ nm}$ [8]		Интеркаляция органическими молекулами [13]		PbI ₂ в цеолитах [4]		PbI ₂ -кластеры в растворах [3]		PbI ₂ , введенный в натриево-боросиликатные ПС (наст. раб.)			
$\Delta E, \text{eV}$	$R, \text{\AA}$	$\Delta E, \text{eV}$	$R, \text{\AA}$	$\Delta E, \text{eV}$	$R_{xy}, \text{\AA}$	E, eV	$R, \text{\AA}$	E, eV	$R_{xy}, \text{\AA}$	E, eV	$\Delta E, \text{eV}$	$R, \text{\AA}$	
												$\mu = 0.17m_0$	$\mu = 0.32m_0$
0.01	60									3.06	0.49	16.9	11.4
0.04	45									3.14	0.57	15.9	10.9
		0.06	20			3.20	–						
		0.08	18			3.45	–	3.42	14.5	3.44	0.87	13.5	9.3
				0.15–0.43	18–32					3.88	1.31	11.3	7.9
								3.95	9				
						4.40	–			4.04	1.47	10.8	7.5
						5.40	–	4.8	6				

рых предпочтительных размеров, или с проявлением переходов между возбужденными состояниями электронов и дырок. Оценки энергии для таких переходов по [14] дают величины много выше экспериментальных.

Далее нами была изучена эволюция спектров поглощения и люминесценции полученных систем при хранении образцов в атмосфере воздуха. Установлено, что спектры поглощения постепенно трансформируются в направлении структур, характерных для массивных образцов. Эффект связан с вытеснением вещества из пор матрицы на ее поверхность и обнаружен как для PbI_2 , так и для HgI_2 . Происходит постепенное смещение края поглощения в сторону меньших энергий. Прозрачные ранее образцы с микрокристаллами PbI_2 и HgI_2 приобретают слабую желтоватую окраску, возникает люминесценция. На рис. 3 показано изменение со временем спектров поглощения HgI_2 -образца (кривые 1–3). Одновременно с окрашиванием и с появлением в поглощении полосы 490 nm (кривая 2) появляется люминесценция (кривая 2a), состоящая из широкой, часто структурированной, полосы с максимумом около 507 nm и слабого

Таблица 2. Энергетическое положение (E) структуры в спектрах поглощения микрокристаллов HgI_2 , величина смещения структуры относительно края поглощения массивных образцов (ΔE) и оценки радиусов микрокристаллов (данные настоящей работы)

Матрица	E, eV	$\Delta E, \text{eV}$	$R, \text{\AA}$
ПС, насыщенный раствор	3.22	0.87	12.7
разбавленный раствор	3.44	1.09	11.5
KBr, насыщенный раствор	3.76	1.41	10.3

излучения в области $\sim 540 \text{ nm}$, характерного для люминесценции массивных кристаллов HgI_2 при 77 К. Длительное хранение образца приводит сначала к перераспределению интенсивностей полос (кривая 3a), а затем и к исчезновению коротковолновой полосы излучения. К этому времени в спектре поглощения наблюдается и полоса при 2.34 eV (кривая 3), связанная с экситонным поглощением в массивных образцах HgI_2 . В спектрах отражения системы при этом присутствуют две структуры, резонансные наблюдаемым полосам поглощения. Следует отметить, что все наблюдаемые структуры очень размыты по сравнению с таковыми в монокристаллах. Детальное изучение сложной структуры в области коротковолновой полосы излучения в различных образцах (рис. 4) позволило предположить, что она обусловлена присутствием оранжевой модификации HgI_2 .

Известно [19], что кроме красной тетрагональной и желтой орторомбической модификаций существует метастабильная оранжевая HgI_2 , тоже тетрагональная, переходящая (в отсутствие деформаций медленно) в красную фазу. На рис. 4 штриховая кривая — спектр фотопроводимости кристаллов оранжевой HgI_2 . Были также проведены наблюдения поверхности содержащего HgI_2 пористого стекла с помощью оптического микроскопа типа МИС ($R_{\text{пор}} = 4 \text{ nm}$). Было обнаружено, что уже через несколько часов образец переставал быть прозрачным, по мере окрашивания множественные кристаллики размером $\sim 5 \mu\text{m}$ становились различимыми на поверхности. Кристаллики были преимущественно оранжевого цвета, иногда (приблизительно в соотношении 1 : 9) присутствовали красные кристаллы. Через несколько дней соотношение оранжевых и красных кристалликов было уже 1 : 1 и размеры их увеличились

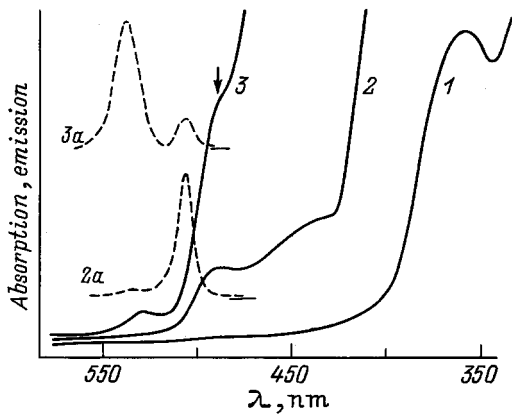


Рис. 3. Спектры поглощения (сплошные кривые) и люминесценции (штриховые кривые) HgI_2 в ПС с радиусом пор 4 nm при $T = 77\text{ K}$. 1 — первая запись сразу после приготовления образца, 2 и 2a — записи после 5 суток хранения на воздухе, 3 и 3a — после хранения в течение месяца.

до $\sim 10\ \mu\text{m}$. Через несколько недель поверхность стекла была покрыта преимущественно красными кристаллами размером $\sim 50\ \mu\text{m}$, сохранившиеся же оранжевые кристаллы имели по-прежнему размеры $\sim 10\ \mu\text{m}$. При встряске последние быстро переходили в красные.

Аналогичную трансформацию претерпевают и спектры PbI_2 в ПС (рис. 5). После нескольких дней хранения на воздухе в поглощении появляется структура при $475\ \text{nm}$ (кривая 2), возникает люминесценция, состоящая из интенсивной полосы при $490\ \text{nm}$ и более слабого излучения в спектральной области ($500\ \text{nm}$) экситонной люминесценции массивных кристаллов 2H-политипа PbI_2 (кривая 2a). Со временем соотношение интенсивностей структур в спектре люминесценции меняется, как и в случае HgI_2 , в пользу длинноволновой полосы (кривая 3). Как известно [20], PbI_2 может существовать в разных политипах, отличающихся резличной последовательностью в упаковке одного и того же базисного слоя I-Pb-I. К сожалению, экситонные спектры различных политипов изучены очень мало, однако имеющиеся сведения [14,20] и анализ изменений спектров PbI_2 -образцов во времени позволяют предположить, что, как и в случае HgI_2 , коротковолновая структура в спектре люминесценции может быть отнесена к метастабильной модификации (4H или 12R). Можно заключить, что по мере выхода вещества из пор матрицы на ее поверхности образуется тонкий слой микрокристаллов, находящихся в метастабильной модификации, которые по мере укрупнения переходят в стабильные кристаллографические фазы.

Таким образом, в работе впервые получены значительные (до $1.5\ \text{eV}$) смещения структуры поглощения

в нанокристаллах PbI_2 и HgI_2 , находящихся в матрицах ПС, связанные с квантово-размерными эффектами. Установлен плавный сдвиг структуры в сторону высоких энергий с уменьшением размеров микрокристаллов. При сравнении полученных нами результатов с имеющимися данными по квантово-размерным эффектам в оптических спектрах PbI_2 и HgI_2 прежде всего видно, что энергетические смещения структуры для PbI_2 (табл. 1), заключенного в цеолиты [4–6], ПС (настоящая работа) и находящегося в коллоидной форме в растворах [3], одного порядка. То же имеет место и для HgI_2 (табл. 2), заключенного в цеолиты [6] и в стеклянные и кристаллические матрицы (настоящая работа). Существенно меньший квантово-размерный эффект наблюдается в массивных кристаллах при интеркаляции их органическими молекулами (смещение края поглощения до $0.5\ \text{eV}$) [13] и в образцах, полученных золь-гель-технологией (до $0.04\ \text{eV}$) [7]. Интересный результат получается при попытке нанести данные разных авторов для микрокристаллов PbI_2 на одну кривую зависимости сдвига

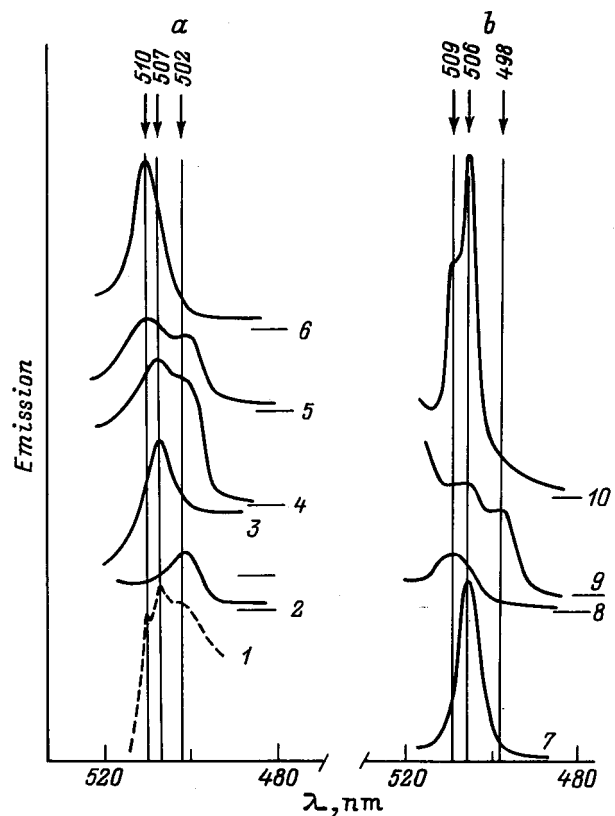


Рис. 4. Спектры люминесценции при 77 K (a) и 4.2 K (b) различных образцов HgI_2 после непродолжительного хранения их на воздухе. 1 — спектр фотопроводимости оранжевой модификации HgI_2 ; 2 — HgI_2 в PbI_3 -стекле, 3, 7 — HgI_2 в ПС с радиусом пор 4 nm , 4 — HgI_2 в ПС с радиусом пор 2 nm , 5, 9 — HgI_2 в KBr , 6 — HgI_2 в ПС с радиусом пор 50 nm , 8, 10 — HgI_2 в ПС с радиусом пор 10 nm .

структуры от размеров образований (рис. 6). Как видно из рис. 6, данные для различных матриц (за исключением цеолитов) достаточно хорошо согласуются. Отметим, что в случае частиц размером более 4 nm авторы при оценке размеров микрокристаллов пользовались приближением промежуточного квантования [7]. Менее ясной представляется картина в цеолитах, в которых, с одной стороны, структура ограничивает размеры возможных образований в них значениями менее 1 nm, а с другой — наблюдаемые квантово-размерные эффекты сравнимы с таковыми в ПС. Можно предположить, что в спектрах цеолитов проявляются и более крупные частицы, образующиеся в результате вытеснения вещества на поверхность. Этот процесс, по нашим наблюдениям, происходит в цеолитах (при насыщении и PbI_2 , и HgI_2) много быстрее, чем в ПС. Отметим также, что наблюдаемое нами в ПС плавное смещение структуры при изменении концентрации вводимого в них раствора не согласуется с предложенной в [3–6] интерпретацией структуры спектров поглощения в цеолитах как поглощения в кластерах, состоящих из малого числа (от 1 до 5) молекул.

Впервые исследована устойчивость во времени нанокристаллов PbI_2 и HgI_2 , находящихся в ПС. Показано, что во влажной атмосфере происходит выход вещества из пор на поверхность. Характерной особенностью при этом является образование на поверхности метастабильной фазы, которая постепенно переходит в устойчивую модификацию. В связи с этим возникает вопрос о том, в какой кристаллической фазе находится вещество в ПС и цеолитах. Это особенно актуально для соединений, в которых (как в HgI_2) оптические переходы в различных модификациях сильно отличаются по энергии. Возможность

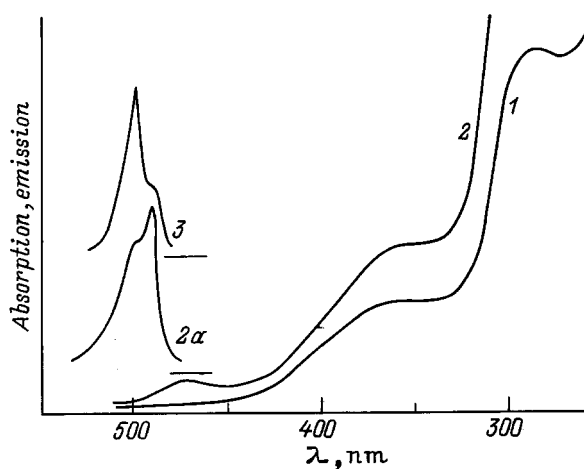


Рис. 5. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (2а, 3) PbI_2 в ПС с радиусом пор 2 nm при 77 К. 1 — первая запись, 2 и 2а — записи после хранения образца в атмосфере воздуха в течение недели, 3 — после длительного хранения.

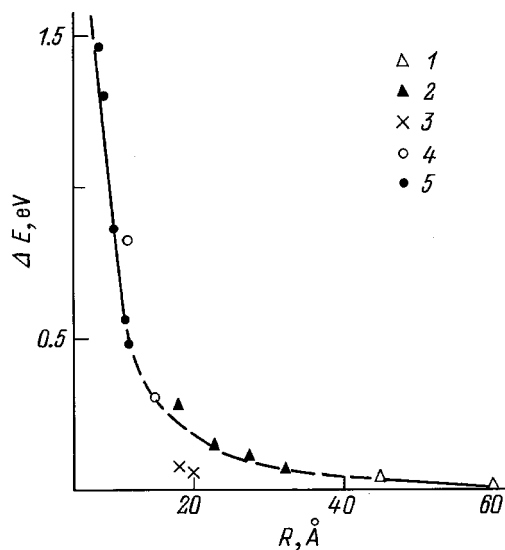


Рис. 6. Зависимость сдвига структуры в оптических спектрах микрокристаллов PbI_2 от размера микрокристаллов по результатам [7] (1), [13] (2), [8] (3), [3] (4) и настоящей работы (5). При использовании данных [3] и [13] за ΔE принималась величина смещения, обусловленного размерными эффектами в плоскости слоев, получаемая из значения экспериментально наблюдаемого смещения структуры вычитанием величины сдвига (0.55 eV в [3] и 0.15 eV в [13]), связанного с размерным эффектом в направлении, перпендикулярном плоскости слоев.

образования метастабильных фаз в микрокристаллах безусловно следует учитывать при интерпретации квантово-размерных эффектов в них.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Е.А. Васильевой за предоставленные образцы PbI_2 в цеолите и К.Ф. Лидеру за помощь в экспериментах с ними.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 96-02-18710-а).

Список литературы

- [1] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. Письма в ЖЭТФ **34**, 363 (1981).
- [2] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП **16**, 7, 1209 (1982).
- [3] С.С. Sandroff, S.P. Kelty, D.M. Hwang. J. Chem. Phys. **85**, 5337 (1986).
- [4] Y. Nozue, Z.K. Tang, T. Goto. Solid State Commun. **73**, 531 (1990).
- [5] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2090 (1991).
- [6] Z.K. Tang, Y. Nozue, T. Goto. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 2943 (1992).
- [7] E. Lifshitz, M. Yassen, L. Vykov, I. Dag, R. Chaim. J. Phys. Chem. **98**, 1495 (1994).
- [8] В.Ф. Агекян, А.Ю. Серов. ФТТ **38**, 1, 122 (1996).

- [9] G.P. Yablonski, Yu. P. Rakovich, M.V. Artemyev. *Mat. Sci. Forum* **182–184**, 115 (1995).
- [10] O.I. Micic, Li Zongguan, C. Mills, C.C. Sullivan, D. Meisel. *J. Phys. Chem.* **91**, 6221 (1987).
- [11] Б.И. Вензель. *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena. Naturwiss.* **R 36**, 831 (1987).
- [12] И.Х. Акопян, Б.И. Вензель, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Тез. I конф. по высокоорганизованным соединениям. СПб (1996). 379 с.
- [13] В.М. Кошкин, К.А. Катрунов. *Письма в ЖЭТФ* **29**, 205 (1979).
- [14] Y. Kayanuma. *Phys. Rev.* **B38**, 9797 (1988).
- [15] Le Chi Thanh, C. Depeursinge, F. Levy, E. Mooser. *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, 699 (1975).
- [16] Б.В. Новиков, М.М. Пимоненко. *ФТП* **4**, 11, 2077 (1970).
- [17] S. Elkomoss, J. Biellmann. *Phys. Rev.* **B29**, 4697 (1984).
- [18] P.D. Bloch, J.W. Hodby, C. Schwab, D.W. Stacey. *J. Phys.* **C 11**, 2579 (1978).
- [19] В.С. Горский. *ЖЭТФ* **5**, 155 (1935).
- [20] W.M. Sears, M.L. Klein, J.A. Morrison. *Phys. Rev.* **B19**, 2305 (1979).