

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 ЩБСС 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 HgI₂ [5,6].

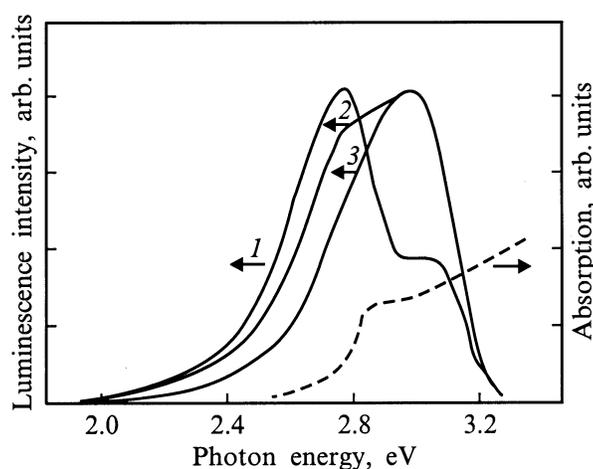


Рис. 1. Нормированные интегральные спектры люминесценции и спектр поглощения пористой матрицы с микрокристаллами ТИ (насыщенный раствор, шесть циклов), $T = 80$ (1) и 300 К (2). 3 — пустая матрица при $T = 80$ К. Поглощение показано штриховой линией.

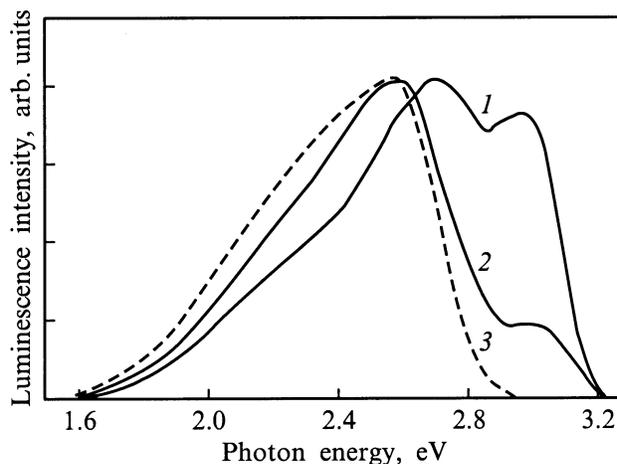


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции пористой матрицы с микрокристаллами ТlСl (насыщенный раствор, один цикл) с временными задержками относительно возбуждающего импульса, равными 0 (1), 5 (2) и 8 μ s (3). Высокоэнергетическая полоса — излучение стекла матрицы. $T = 80$ К.

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 μ 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_{1-x}I_x. 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_{1-x}I_x с высокой концентрацией брома, возбуждается люминесценция в области ниже фундаментальных переходов кубического ТlВr_{1-x}I_x.

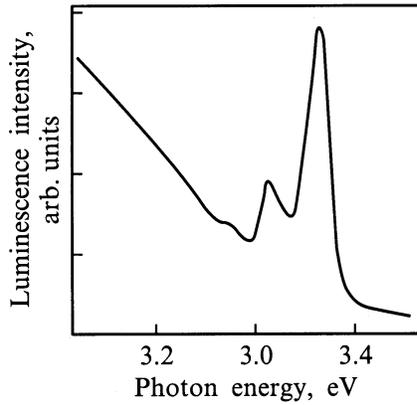


Рис. 3. Структура на высокоэнергетическом краю излучения пористой матрицы, содержащей $\text{PbBr}_{1-x}\text{I}_x$ (насыщенный раствор, два цикла), $T = 80 \text{ K}$.

В матрицах, содержащих $\text{PbBr}_{1-x}\text{I}_x$ и PbCl_2 , 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 PbBr_2 и PbCl_2 показывают, что их ридберговские энергии приблизительно одинаковы и составляют 0.011 eV. Если использовать известные низкотемпературные значения низкочастотной диэлектрической проницаемости в PbBr_2 и PbCl_2 , равные соответственно 30 и 35, то приведенные эффективные массы μ^d для прямых переходов в X -точке можно оценить как $0.72m_0$ (PbBr_2) и $0.95m_0$ (PbCl_2), 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: $m_e^R = 0.525m_0$, $m_h^X = 0.66m_0$ (PbBr_2), $m_e^R = 0.56m_0$ и $m_h^X = 0.797m_0$ (PbCl_2). Видно, что наши оценки μ^d не согласуются с этими данными (μ^d должно быть меньше m_h^X). 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 PbBr_2 и PbCl_2 мы оцениваем в пределах 4–6 nm. Эти значения являются оценкой сверху для размеров микрокристаллов PbBr_2 и PbCl_2 , в которых должен наблюдаться квантово-размерный эффект на экситонах. Близкие значения экситонных радиусов, по-видимому, характерны и для орторомбического PbI_2 (для этого кристалла мы не нашли данных о массах носителей), поскольку в микрокристаллах PbI_2 , 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).