

Стабилизация высокотемпературной гексагональной модификации в нанокристаллах галогенидов меди

© И.Х. Акопян, В.А. Гайсин, Д.К. Логинов, Б.В. Новиков, А. Цаган-Манжиев, М.И. Васильев*, В.В. Голубков*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

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

E-mail: bono1933@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 сентября 2004 г.)

Исследованы низкотемпературные ($T = 4.2\text{--}77\text{ К}$) спектры поглощения нанокристаллов CuCl и CuBr в матрице фотохромных стекол. Обнаружена тонкая структура экситонных полос поглощения (Z_3 -полосы в CuCl и Z_{12} -полосы в CuBr) и изучено ее поведение в зависимости от размеров нанокристаллов. Сделано предположение, что высокоэнергетическая компонента обусловлена стабилизацией высокотемпературной гексагональной β -фазы в образцах малых размеров, и показано, что с увеличением размеров нанокристаллов происходит их переход в стабильную кубическую модификацию.

Несмотря на достаточно полное понимание квантово-размерных эффектов в оптических спектрах нанокристаллов (НК), достигнутое в последние годы [1], вопрос полиморфизма еще не привлек к себе должного внимания. Очевидно, однако, что при анализе квантово-размерных эффектов следует учитывать возможность образования НК малых размеров в форме неравновесных фаз [2]. Настоящая работа посвящена изучению возможности стабилизации неравновесных структур в НК галогенидов меди. Хотя галогениды меди давно и детально изучаются [1], в настоящее время сохраняется большой интерес к исследованию их оптических свойств как с научной, так и с прикладной точки зрения. В работе впервые показано, что в зависимости от размеров НК галогенидов меди могут находиться либо в форме равновесной кубической модификации, либо в форме метастабильной β -фазы.

Изучены низкотемпературные ($T = 4.2\text{--}77\text{ К}$) спектры поглощения НК CuCl со средними радиусами $a = 5.2\text{--}18.5\text{ нм}$ и CuBr со средними радиусами $3.5\text{--}24.0\text{ нм}$ в матрице натриево-алюмоборосиликатного стекла [3]. В спектрах поглощения таких НК в согласии со спин-орбитальным расщеплением валентной зоны наблюдаются две экситонные полосы: Z_{12} и Z_3 , причем в CuCl более низкоэнергетической является полоса Z_3 . Нами обнаружено, что в определенном диапазоне размеров НК полосы поглощения имеют дублетную структуру.

На рис. 1 приведены спектры поглощения ($T = 77\text{ К}$) НК CuCl , радиусы которых находятся в интервале $5.2\text{--}18.5\text{ нм}$. В соответствии с квантово-размерным эффектом при уменьшении размеров нанокристаллов полосы поглощения Z_3 и Z_{12} смещаются в коротковолновую сторону спектра. При этом полоса поглощения Z_3 в образцах относительно малых размеров (кривые 1–3) представляет собой явный дублет. Как видно из рис. 1, с увеличением среднего радиуса НК относительная интенсивность длинноволновой компоненты (A_1) растет.

В спектрах образцов с радиусом 12 нм ее интенсивность уже превышает интенсивность коротковолновой компоненты (A_2), и далее, при $a > 12\text{ нм}$, длинноволновая полоса доминирует в спектре поглощения.

Спектры поглощения НК CuCl тех же размеров при $T = 4.2\text{ К}$ смещены в сторону меньших энергий, но практически не отличаются от приведенных на рис. 1, обнаруживая те же характерные черты. На вставке к рис. 1 представлены зависимости энергии максимумов полос A_1 и A_2 от обратного квадрата радиуса НК при $T = 4.2\text{ К}$.

Из зависимости энергии максимумов полосы A_1 видно, что при увеличении размеров НК ее спектральное положение приближается к значению энергии экситона в объемном кристалле (3.04 эВ при $T = 4.2\text{ К}$ и 3.22 эВ при $T = 77\text{ К}$).

В пределах точности измерений расстояние между компонентами полосы поглощения Z_3 не зависит от размеров НК и температуры и составляет $\sim 12\text{ меВ}$.

Полученные результаты хорошо воспроизводятся для других серий НК CuCl , в частности для НК, легированных тулием. Следует, однако, отметить, что в спектрах поглощения образцов, легированных тулием, длинноволновая компонента дублета экситонной полосы начинает доминировать в спектрах при заметно меньших размерах НК.

При $T = 4.2\text{ К}$ спектры люминесценции НК CuCl содержат полосы излучения, резонансные полосам поглощения, и примесную полосу в области 3.18 эВ . В согласии с данными поглощения резонансная полоса излучения для НК соответствующих размеров представляет собой также дублет; относительная интенсивность длинноволновой компоненты возрастает с увеличением размеров НК.

На рис. 2 приведены спектры поглощения НК CuBr с радиусами в интервале $4.4\text{--}24.0\text{ нм}$ в области полосы Z_{12} при $T = 77\text{ К}$. Обнаружено, что при радиусах $a \leq 6\text{ нм}$ в спектре поглощения присутствует одна

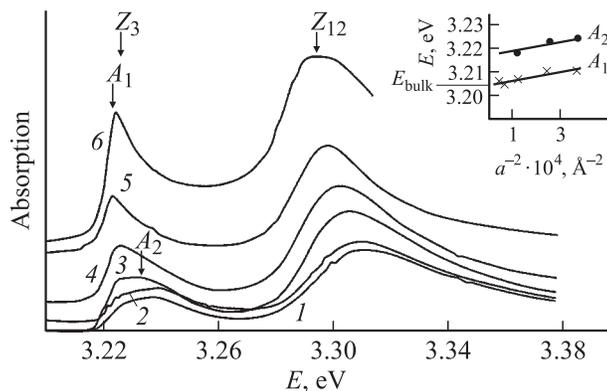


Рис. 1. Спектры поглощения нанокристаллов CuCl со средним радиусом 5.2 (1), 6.0 (2), 9.2 (3), 12.0 (4), 15.0 (5) и 18.3 nm (6) при $T = 77$ К. На вставке — зависимость спектрального положения максимумов полос A_1 и A_2 от обратного квадрата радиуса НК при $T = 4.2$ К.

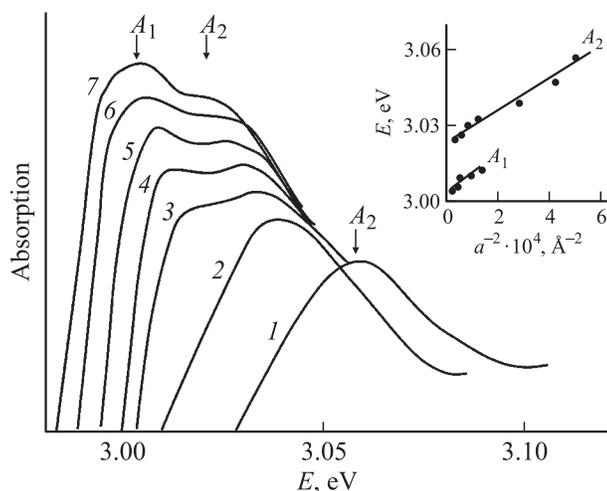


Рис. 2. Спектры поглощения в области полосы Z_{12} нанокристаллов CuBr со средним радиусом 4.4 (1), 4.8 (2), 7.4 (3), 9.0 (4), 11.0 (5), 20.0 (6) и 24.0 nm (7) при $T = 77$ К. На вставке — зависимость спектрального положения максимумов полос A_1 и A_2 от обратного квадрата радиуса НК при $T = 77$ К.

полоса A_2 . При увеличении размеров НК появляется длинноволновая компонента A_1 . Полоса поглощения Z_{12} НК CuBr с радиусами, превышающими 7 nm, так же как и полоса экситонного поглощения CuCl в приведенных на рис. 1 спектрах, имеет дублетную структуру. При радиусах нанокристаллов 9–11 nm интенсивности обеих полос приблизительно равны, а при радиусах 15–24 nm (при последнем радиусе спектральное положение длинноволновой компоненты практически совпадает с положением полосы Z_{12} в объемном CuBr [4]) интенсивность полосы A_1 больше интенсивности полосы A_2 . Однако в отличие от случая CuCl коротковолновая компонента при этом еще достаточно интенсивна. На вставке к рис. 2 показаны зависимости спектрального положения максимумов обеих полос от обратного квадрата ра-

диуса НК при $T = 77$ К. Расстояние между компонентами ~ 19 meV.

Можно высказать несколько предположений о природе двойной структуры полосы экситонного поглощения в исследуемых НК.

В [5] показано, что галоидная фаза в натриево-алюмоборосиликатных стеклянных матрицах содержит по крайней мере две компоненты — CuCl и NaCl (в случае бромистой меди это CuBr и KBr). Поэтому после кристаллизации каждая область может состоять из кристаллов CuCl и твердых растворов (ТР) на его основе. Экспериментально наблюдаемую картину можно было бы объяснить, предполагая, что высокоэнергетическая компонента полосы поглощения относится к ТР (ширина запрещенной зоны в галогенидах щелочных металлов много больше, чем в галогенидах меди), а низкоэнергетическая — к чистому галоидомедному кристаллу. Другими словами, следовало бы признать, что НК малых размеров состоят преимущественно из ТР, но при увеличении размеров НК их состав приближается к чистым соединениям. Однако это представляется маловероятным: согласно [5], состав галоидной жидкости (примерно 17 mol.% NaCl) меняется незначительно при изменении размеров. Кроме того, учитывая большое различие в ширине запрещенных зон CuCl и NaCl, для структуры, отвечающей такому ТР, следовало ожидать большего смещения в коротковолновую сторону.

Наблюдаемый эффект (появление коротковолновой компоненты полосы поглощения) мог быть обусловлен деформациями, возникающими в НК в процессе кристаллизации, например, из-за сжатия стеклянной матрицы. Если учесть, что низкоэнергетическая компонента полосы поглощения при больших размерах стремится к значению энергии экситона в объемных кристаллах, ее следует связать с поглощением в недеформированных НК. Высокоэнергетическая компонента тогда соответствует поглощению в НК с остаточными напряжениями. Однако в этом случае из-за отсутствия заметной размерной зависимости энергетического расстояния между A_1 и A_2 следует принять, что величина напряжений в НК не зависит от размеров. Это трудно объяснить — эффект должен различаться по крайней мере для НК с $a < 16$ nm, в которых при кристаллизации образуется внутренняя пора, и для более крупных НК, когда происходит разрушение матрицы и образуется свободная поверхность [5].

Менее противоречивым представляется следующее предположение. Как известно [4], галогениды меди при нормальном давлении и низких температурах (CuCl до 435°C и CuBr до 405°C) имеют кубическую структуру типа цинковой обманки (γ -фаза). Выше этих температур CuCl (вплоть до температуры плавления) и CuBr (до фазового перехода в α -модификацию при $T = 485^\circ\text{C}$) кристаллизуются в гексагональную структуру вюрцита (β -фаза).

Мы предполагаем, что обнаруженная тонкая структура экситонных полос поглощения связана со стаби-

лизацией высокотемпературной гексагональной модификации в НК малых размеров. В оптических спектрах изученных образцов стабилизация β -фазы должна проявляться как расщепление тригональным полем Z_{12} -полос и „голубые“ сдвиги полосы Z_3 и дублета Z_{12} . Заметим, что энергетические расстояния между наблюдаемыми полосами A_1 и A_2 в CuBr значительно меньше ожидаемых значений расщепления (50 meV) и сдвига дублета Z_{12} (65 meV) при переходе этого соединения от структуры цинковой обманки к структуре вюрцита [4] (соответствующие данные для CuCl нам неизвестны). Это заставляет предположить, что мы имеем дело со структурами промежуточного типа [6], которые можно рассматривать как кристаллы с нарушениями в чередовании слоев, упакованных по гексагональному закону, и слоев, упакованных по кубическому закону, вдоль одного преимущественного направления (кристаллы с одномерным беспорядком). В этом случае величины расщепления полосы Z_{12} и смещения Z_3 можно считать линейными функциями степени гексагональности α ($\alpha < 1$), которая пропорциональна числу слоев, уложенных по гексагональному закону.

Таким образом, мы считаем, что низкоэнергетическая полоса в спектрах поглощения НК CuCl и CuBr, спектральное положение которой при больших размерах образцов приближается к энергии экситона в объемных кристаллах, соответствует стабильной кубической модификации. Высокоэнергетическая полоса, доминирующая в спектрах НК меньших размеров (в спектре НК CuBr с радиусом < 6 nm только эта полоса формирует спектр поглощения), может быть рассмотрена как экситонная полоса поглощения в НК с дефектами упаковки гексагонального типа. Степень гексагональности в НК CuBr в линейном для энергии экситона в кристаллах со структурным беспорядком приближении может быть оценена примерно как $\alpha = 0.38$. Изменения относительных интенсивностей A_1 и A_2 в спектрах поглощения при изменении размеров НК позволяют утверждать, что при увеличении размеров имеет место переход образцов в стабильную кубическую фазу. Следует отметить, однако, что (возможно, из-за малой степени гексагональности и большей полуширины полос) мы не наблюдаем расщепления полосы A_2 в CuBr, ожидаемого для полосы Z_{12} в гексагональном кристалле.

Как следует из приведенных данных, гексагональная модификация в CuCl проявляется при радиусах НК < 10 nm. В CuBr метастабильная фаза еще сохраняется в образцах с радиусом 24 nm, хотя уже при радиусах > 7 nm в спектрах начинает проявляться экситонное поглощение стабильной γ -фазы. Интересно отметить, что в нанокристаллах CuI, полученных напылением на полимерную пленку [7], гексагональная модификация присутствует в НК, радиус которых достигает 57 nm, а в изоструктурном галогенидам меди иодистом серебре, как известно, кубическая и гексагональная модификации сосуществуют в объемном соединении, образуя полимеры разных порядков.

Предварительные данные рентгеноструктурного анализа НК CuCl подтвердили присутствие в НК β -фазы: гексагональные рефлексы были обнаружены в образце с радиусом 7.4 nm.

Итак, полученные экспериментальные данные показывают, что кристаллы CuCl и CuBr нанометровых размеров при низких температурах могут существовать в форме неравновесной гексагональной β -фазы. Увеличение размеров НК приводит к переходу образцов в стабильную кубическую γ -модификацию.

Для наночастиц металлов возможность образования неравновесных кристаллических структур в настоящее время можно считать надежно установленным фактом [8]. Например, металлы Nb, Tl, Mo, W, образующие в массивном состоянии ОЦК-решетку, при размерах 5–10 nm кристаллизуются либо в ГЦК-, либо в плотноупакованную гексагональную структуры.

Имеются данные о том, что и в полупроводниковых наночастицах проявляется тенденция кристаллизоваться в метастабильных формах. Так, кристаллы CdS и CdSe малых размеров (< 5 nm) имеют кубическую структуру и только с увеличением размеров приобретают стабильную гексагональную структуру (см., например, [9]), при этом НК, стремящиеся с уменьшением размеров изменить тип решетки от вюрцита к сфалериту, также обнаруживают структуры с беспорядком (с дефектами упаковки). Результаты исследования формирования кристаллической фазы HgI₂ на поверхностях различных матриц свидетельствуют о том, что вещество, выходя из объема матрицы на поверхность, стремится создать нестабильные фазы (в основном высокотемпературную желтую модификацию), которые постепенно с укрупнением образований переходят в устойчивую красную тетрагональную фазу [10]. Анализ фазового состава HgI₂ в различных нанокompозитах также показал, что этот полупроводник в образцах малых размеров находится в форме метастабильной модификации [10].

Возможность изменения кристаллической структуры малых частиц при уменьшении размеров в большинстве теоретических работ связывается с размерной зависимостью поверхностной энергии, вклад которой в свободную энергию малых частиц становится значительным. Зависимость удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения σ) от радиуса частиц в первом приближении описывается формулой Толмена $\sigma(R) \approx \sigma_\infty(1 + 2\delta/R)^{-1}$, где σ_∞ — значение поверхностного натяжения для плоской поверхности, δ — параметр порядка толщины межфазной границы. Таким образом, при уменьшении размера частиц поверхностное натяжение может уменьшаться ($\delta > 0$) или увеличиваться ($\delta < 0$). Термодинамическое рассмотрение зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности в области малых радиусов кривизны показывает [11], что поверхностное натяжение уменьшается с радиусом кривизны вплоть до обращения в нуль обеих величин.

Однако такой вывод сделан при рассмотрении сферических и плоских поверхностей и в предположении, что вся поверхность характеризуется общим значением поверхностного натяжения. При переходе к случаю монокристаллов необходимо приписывать каждой грани, каждому ребру определенные значения „линейного натяжения“. Для большого кристалла вклад энергии ребер и углов пренебрежимо мал, но при таком уменьшении размеров, когда „ширина“ ребра уже составляет заметную долю от размеров прилегающих граней, энергия ребер должна обязательно учитываться. В [11] рассмотрен вопрос о равновесной форме монокристалла с учетом энергии ребер. Показано, что с уменьшением размеров кристалла, когда энергия ребер и углов начинает играть относительно большую роль, среднее поверхностное натяжение кристалла увеличивается. В этом случае кристаллу становится энергетически выгодно такое изменение кристаллической структуры, при котором поверхностное натяжение и полная свободная энергия не будут расти. Поэтому при уменьшении размеров возможно образование структур, не существующих в массивных образцах данного вещества, или структур, которые существуют в них только как метастабильные.

Список литературы

- [1] А. Екимов. *J. Lumin.* **70**, 1 (1996).
- [2] Ю.И. Петров. Кластеры и малые частицы. Наука, М. (1986). 367 с.
- [3] И.Ж. Бусько, В.В. Голубков, М.И. Васильев, В.В. Пшеницына, В.А. Цехомский. *ФХС* **28**, 180 (2002).
- [4] М. Cardona. *Phys. Rev.* **129**, 69 (1963).
- [5] В.В. Голубков, В.А. Цехомский. *ФХС* **12**, 206 (1986).
- [6] А.Ю. Маслов, Д.Л. Федоров, Л.Г. Суслина, В.Г. Мелехин, А.Г. Арешкин. *ФТТ* **25**, 1408 (1983).
- [7] А. Tanji, I. Akai, K. Kojima, T. Karasava, T. Komatsu. *J. Lumin.* **87-89**, 516 (2000).
- [8] И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов. *УФН* **133**, 653 (1981).
- [9] R. Rossetti, S. Nakamura, L.E. Brus. *J. Chem. Phys.* **79**, 1086 (1983).
- [10] И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков. *ФТТ* **44**, 1326 (2002).
- [11] А.И. Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л. (1967). 388 с.