

Формирование кристаллической фазы HgI_2 в объеме и на поверхности нанокристаллических матриц

© И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, А.О. Голубок*, В.В. Розанов*,
Е.П. Денисов**, Т.А. Павлова**, Д.Л. Федоров**

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

* Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

** Балтийский государственный технический университет,
198005 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 2 августа 2001 г.

В окончательной редакции 22 октября 2001 г.)

Исследован фазовый состав микрокристаллов HgI_2 , образующихся в объеме и на поверхности различных нанокристаллических матриц: спрессованных мелкодисперсных (удельная поверхность более $210 \text{ m}^2/\text{g}$) порошков оксида алюминия; пористых боросиликатных стекол с радиусами пор $2\text{--}20 \text{ nm}$; нанокристаллических композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HgI}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--HgI}_2$. Результаты спектроскопического анализа (диффузного отражения, поглощения, люминесценции) дополнены данными атомной силовой микроскопии (АСМ) и рентгеноструктурного анализа. Получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о возможности стабилизации в образцах HgI_2 нанометровых размеров при комнатной температуре неравновесных модификаций: высокотемпературной желтой фазы и оранжевой фазы, метастабильной в массивных кристаллах при всех температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-16891).

Последние годы ознаменовались повышенным интересом к исследованиям квантово-размерных эффектов в оптических спектрах полупроводников [1]. Накоплен обширный экспериментальный материал, при анализе которого, однако, необходимо учитывать, что уменьшение размера частиц может сопровождаться изменением их кристаллической структуры. Об этом, в частности, свидетельствуют данные о тенденции малых частиц CdS , CdSe кристаллизоваться в форме кубических модификаций [2], CuBr — в форме гексагональной модификации [3]. Возможность стабилизации неравновесных фаз в нанокристаллах HgI_2 и PbI_2 была показана в [4], настоящая работа является продолжением этих исследований. В работе изучается динамика роста зародышей кристаллической фазы двуокиси ртути на поверхности нанокристаллических матриц, исследуется возможность образования кристаллов HgI_2 малых размеров в форме метастабильных модификаций. Как известно [5], кристаллы HgI_2 существуют в форме красной тетрагональной α -модификации, устойчивой при температурах ниже 134°C , и высокотемпературной желтой орторомбической β -фазы. Кроме того, известна оранжевая модификация, метастабильная во всем изученном интервале температур ($15\text{--}134^\circ\text{C}$) [6].

1. Образцы для исследования

Исследовались образцы следующих видов.

1) Композиты $x\text{HgI}_2\text{--}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленные при нормальных условиях механическим смешиванием

химически чистой HgI_2 с мелкодисперсным порошком Al_2O_3 (удельная поверхность более $210 \text{ m}^2/\text{g}$). Основу последнего составляли наночастицы. Поры между ними могли служить матрицей для двуокиси ртути, мольная доля которой (x) варьировалась от 1 до 0.05. В качестве нанокристаллических адсорбентов использовался также SiO_2 . Поскольку поверхность адсорбентов хорошо впитывает воду, для освобождения пор от воды порошки Al_2O_3 и SiO_2 перед смешиванием в течение нескольких часов выдерживались при $T = 200^\circ\text{C}$. Некоторые готовые смеси также подвергались прогреванию при $T = 100^\circ\text{C}$.

2) Композиты $x\text{HgI}_2\text{--}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ и $x\text{HgI}_2\text{--}(1-x)\text{SiO}_2$, полученные смешиванием предварительно высушенных компонентов в вакууме.

3) Микрокристаллы HgI_2 , образующиеся в объеме и на поверхности различных матриц: а) заполненных двуокисью ртути, спрессованных под давлением $0.2\text{--}0.7 \text{ MPa}$ таблеток нанокристаллического Al_2O_3 (заполнение осуществлялось методом диффузии при непосредственном контакте таблеток с HgI_2); б) боросиликатных пористых стекол с радиусами пор $2\text{--}20 \text{ nm}$ (заполненных двуокисью ртути диффузионным методом и методом насыщения матрицы раствором HgI_2 в ацетоне [4]).

Формирование зародышей кристаллической фазы HgI_2 на поверхности изучалось по мере выхода вещества из объема заполненных двуокисью ртути матриц.

Температура ($^{\circ}C$) ($\alpha \rightarrow \beta$)-фазового перехода двуиодной ртути в смесях $xHgI_2-(1-x)Al_2O_3$

Мольная доля HgI_2 в смесях, x	Al_2O_3			крупно-дисперсный
	мелкодисперсный (удельная поверхность $210 m^2/g$)			
	Без прогрева	С предварительным прогревом	С предварительным перетираем	
1	134	134	134	134
0.5	140	140	144	137
0.25	144	144	149	139
0.1	154	–	–	139

2. Результаты и их обсуждение

1) Композиты, приготовленные в атмосфере воздуха, как прогретые, так и предварительно не прогретые, имели розовую окраску, интенсивность которой зависела от мольной доли HgI_2 . Для этих композитов было обнаружено, что температура фазового структурного перехода двуиодной ртути из красной модификации в желтую при уменьшении концентрации x повышается (температура ($\alpha \rightarrow \beta$)-перехода чистых массивных кристаллов $T_0 = 134^{\circ}C$), достигая для смесей с $x = 0.1$ значения $T = 154^{\circ}C$ (см. таблицу).

Согласно [7], увеличение температуры фазового перехода до $154^{\circ}C$ возможно для частиц HgI_2 , радиус которых меньше $20 \mu m$. Обнаруженное в [7] значительное смещение границы фаз связывалось с зависящими от размеров процессами „перегрева“; предполагалось, что в более однородных малых образцах поверхностная нуклеация происходит спонтанно. Заметим, что повышение температуры структурного фазового перехода наблюдалось и в малых образцах AgI [8] (от $147^{\circ}C$ в массивных кристаллах до $168^{\circ}C$ при уменьшении размеров микрокристаллов до $260 nm$).

Принимая во внимание данные [7], можно предположить, что в указанных выше смесях при уменьшении x относительное число частиц с малыми размерами увеличивается и в смесях с $x = 0.1$ средний размер кристаллитов по крайней мере не превышает $20 \mu m$.

2) При смешивании предварительно высушенных порошков в откачанной до $\sim 10^{-3} mm Hg$ ампуле цвет композитов $xHgI_2-(1-x)Al_2O_3$ и $xHgI_2-(1-x)SiO_2$ зависел от концентрации двуиодной ртути в них: композиты с $x < 0.2$ при комнатной температуре имели желтую окраску; цвет образцов с мольной долей $x > 0.2$ оставался розовым. Образцы, приготовленные в атмосфере воздуха, не изменяли цвета при уменьшении концентрации двуиодной ртути, оставаясь розовыми и при $x < 0.2$. Исследования низкотемпературных ($T = 77 K$) спектров люминесценции (СЛ) показали, что в спектрах розовых смесей всегда присутствует полоса в области $533 nm$, обусловленная, как известно [9], излучением экситона в

$\alpha-HgI_2$; в СЛ желтых смесей она отсутствует. Желтая окраска смесей с $x < 0.2$ сохранялась до тех пор, пока они оставались в вакууме. В атмосфере воздуха цвет постепенно менялся, через несколько часов композиты становились розовыми и в их низкотемпературных СЛ появлялось излучение в области $533 nm$. Этот процесс существенно ускорялся при растирании образцов.

Можно предположить, что в процессе измельчения и распределения HgI_2 по порам нанокристаллического порошка при больших x образуются композиты, содержащие частицы двуиодной ртути различных размеров. Некоторая часть HgI_2 внедрена в самые мелкие из не занятых водой пор. Очевидно, для того чтобы образовались композиты, в которых доля заполненных двуиодной ртутью мелких пор была велика, смешивание должно проводиться в вакууме и при малых концентрациях HgI_2 . Как указывалось выше, именно такие композиты имеют желтую окраску. При контакте их с воздухом, когда частицы HgI_2 вытесняются из самых мелких заполненных пор, цвет меняется на красный. Можно предположить, что желтая окраска композитов обусловлена существованием в мелких порах двуиодной ртути в форме желтой β -фазы. В этом случае изменение цвета на воздухе означает, что укрупнение частиц сопровождается переходом β -фазы в α -модификацию. Естественно, переход в стабильную фазу должен ускоряться под действием деформации, что и наблюдалось при растирании смесей.

Рост концентрации HgI_2 в смесях приводит к тому, что после насыщения мелких пор „избыток“ HgI_2 находится вне их, доля заполненных крупных пор увеличивается. Это обстоятельство и определяет розовый цвет композитов с $x > 0.2$. С возникновением розовой окраски в низкотемпературных СЛ появляется полоса экситонного излучения $\alpha-HgI_2$; желтые смеси не люминесцируют, что не противоречит предложенной интерпретации (как известно, в $\beta-HgI_2$ краевая люминесценция отсутствует).

3) Формирование желтой фазы HgI_2 наблюдалось нами также на поверхности спрессованного в таблетки (диаметром $11 mm$ и толщиной $0.5 mm$) нанокристаллического Al_2O_3 . Одна сторона таблетки приводилась в непосредственный контакт с поликристаллическим порошком красной модификации HgI_2 . Рост зародышей кристаллической фазы HgI_2 наблюдался на противоположной контакту поверхности. Контакт осуществлялся в небольших закрытых объемах при температурах $30, 55$ и $100^{\circ}C$.

После двух недель контакта с красной модификацией HgI_2 при $T = 30^{\circ}C$ таблетка оставалась неокрашенной. Однако после вынесения ее на воздух начиналось медленное окрашивание. На поверхности появлялись желтые островковые образования, постепенно заполняющие всю поверхность таблетки. Следует подчеркнуть, что при этом в объеме (как показывают изломы) таблетка остается белой, желтая окраска на изломах появляется только спустя некоторое время, после выхода вещества из пор. В таблетках, находившихся в контакте при $55^{\circ}C$,

описанный эффект наблюдался уже через 4–5 дней контакта, при 100°C — уже через несколько часов. И при этих условиях таблетка до доступа воздуха остается, как правило, неокрашенной. Скорость насыщения таблетки двуокисной ртутью и последующего образования частиц желтой модификации на поверхности возрастала с увеличением давления прессования таблеток.

Была изучена эволюция частиц на поверхностях вынесенных на воздух таблеток. Через несколько часов (для таблеток, спрессованных при $P = 7$ МПа и заполненных двуокисной ртутью при $T = 55^\circ\text{C}$) среди желтых образований начинают выделяться более крупные красные частицы — кристаллы красной модификации HgI_2 , количество и размеры которых со временем растут. Заметим, что на поверхности контакта этот процесс происходит быстрее и очень замедляется в закрытом объеме в парах HgI_2 .

Для контроля кристаллической структуры образующихся по мере выхода вещества на поверхность частиц были исследованы спектры диффузного отражения (СДО) от поверхностей таблеток.

На рис. 1 приведены СДО от слоя, образовавшегося на поверхности спрессованной таблетки Al_2O_3 после контакта с красной HgI_2 , на разных этапах его эволюции. Видно, что на первом (кривая 1) этапе (когда почти вся поверхность покрыта желтыми частицами) СДО соответствует положению края поглощения жел-

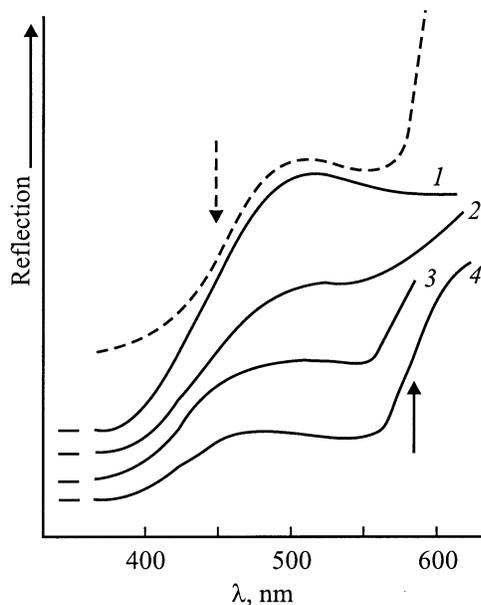


Рис. 1. Спектры диффузного отражения при комнатной температуре от поверхности таблетки Al_2O_3 после контакта с $\alpha\text{-HgI}_2$ ($T_{\text{cont}} = 55^\circ\text{C}$, время контакта 3 недели) в процессе хранения ее в атмосфере воздуха в течение двух часов (1), двух суток (2), двух недель (3) и пяти месяцев (4). Штриховая кривая — спектр диффузного отражения желтой $\beta\text{-HgI}_2$ при $T = 17^\circ\text{C}$ (по данным [5]). Сплошная стрелка указывает на положение края поглощения в $\alpha\text{-HgI}_2$ при комнатной температуре [5], штриховая — в $\beta\text{-HgI}_2$ при $T = -69^\circ\text{C}$ [5].



Рис. 2. АСМ-изображение поверхности матрицы Al_2O_3 , заполненной двуокисной ртутью, спустя один месяц после контакта. Площадь сканирования $7000 \times 7000 \text{ nm}^2$.

той β -модификации HgI_2 . Далее, когда на поверхности появляются красные кристаллы, в СДО присутствуют две особенности, связанные с краями поглощения обеих модификаций HgI_2 (кривые 2 и 3); и, наконец, когда в поверхностном слое желтые частицы почти не различимы, в СДО проявляется в основном структура, соответствующая краю поглощения красной $\alpha\text{-HgI}_2$ (кривая 4). При этом последняя кривая почти совпадает со СДО от „замороженной“ β -фазы [5] (штриховая кривая).

Изучение новых образований на структурно-неоднородной поверхности таблетки, содержащей желтые частицы и более крупные красные кристаллы, методом сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе (рис. 2) позволило оценить размеры частиц желтой фазы: от 40 до 150 nm. На этом рисунке также хорошо видны крупные частицы вытянутой формы с размером $\sim 1.5 \mu\text{m}$.

Следует подчеркнуть, что после контакта с HgI_2 заполненная двуокисной ртутью матрица Al_2O_3 (как и пористые стекла с размерами пор 2–10 nm) до выхода вещества на поверхность остается неокрашенной. Можно предположить два варианта заполнения объема матрицы: бесцветными ионами Hg^{2+} и I^- либо наночастицами HgI_2 , край поглощения которых вследствие квантового-размерного эффекта значительно смещен в сторону высоких энергий по сравнению с массивными кристаллами. В пользу последнего свидетельствуют результаты исследования размерных эффектов в оптических спектрах HgI_2 в пористых стеклах [4].

Образование на поверхности желтых частиц HgI_2 и превращение их по мере укрупнения в красную α -модификацию обнаружены и для боросиликатных стекол с размером пор 2–10 nm, предварительно заполненных двуокисной ртутью тем же способом (в ходе диффузии при непосредственном контакте пористых стекол с HgI_2).

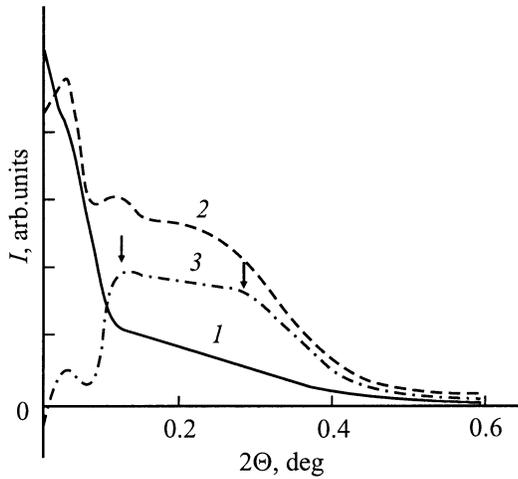


Рис. 3. Сравнение профилей рассеяния незаполненных матриц Al_2O_3 , спрессованных при $P = 0.2$ (1) и 7 МПа (2). 3 — разность кривых 1 и 2.

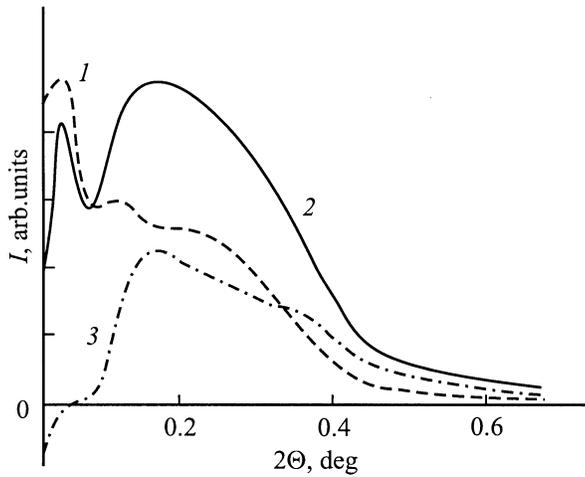


Рис. 4. Сравнение профилей рассеяния незаполненной (1) и заполненной двуиодной ртутью (2) матрицы Al_2O_3 , спрессованной при $P = 7$ МПа. 3 — разность кривых 1 и 2.

4) Микроструктура спрессованных таблеток Al_2O_3 до и после диффузии в них HgI_2 исследовалась на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/max на $CuK\alpha$ -излучении с $\lambda = 0.15418$ нм. Максимальная глубина анализируемого слоя при нормальном падении рентгеновских лучей была $120 \mu m$ для Al_2O_3 и $2.4 \mu m$ для HgI_2 , при малых углах — в 100 раз меньше. Регистрировалась интенсивность рассеяния в области малых ($0.03-4^\circ$) и больших (до 140°) углов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что чистая (незаполненная) матрица на 95% имеет аморфную структуру, на 5% она состоит из кристаллов $\theta-Al_2O_3$ размером $5.6-7.2$ нм. Установлено, что максимумы в распределении пор по размерам приходятся на 6, 18, 38, 84, 134 и 230 нм; при увеличении давления прессования

в 2–3 раза возрастает, как это видно из рис. 3, доля пор малого размера (особенно 38 и 84 нм). Форма пор далека от сферической, поры скорее напоминают вытянутые полости или каналы.

При заполнении пор двуиодной ртутью (рис. 4) возрастает интенсивность всех пиков рассеяния: для пор диаметром 30–90 нм в образцах, спрессованных при максимальном давлении, примерно в 2 раза; для образцов, приготовленных при минимальном давлении, в 4–8 раз. Это отвечает 0.5% заполнению пор матрицы, приготовленной при давлении 7 МПа, и 1–2% заполнению пор более рыхлой структуры. Наблюдаемое смещение пиков рассеяния в область больших углов, соответствующее уменьшению расстояния между рассеивающими центрами на 6–30%, может указывать либо на заполнение сначала мелких пор, либо на то, что проявляется средний размер кристаллитов или аморфных зародышей HgI_2 в крупных порах.

Установлено, что объем кристаллической фазы, состоящей в основном из тетрагональной $\alpha-HgI_2$ (присутствует также и Hg_2I_2), составляет только 0.001% от объема образца или 1.2% от общего содержания двуиодной ртути в матрице. Следовательно, основная часть

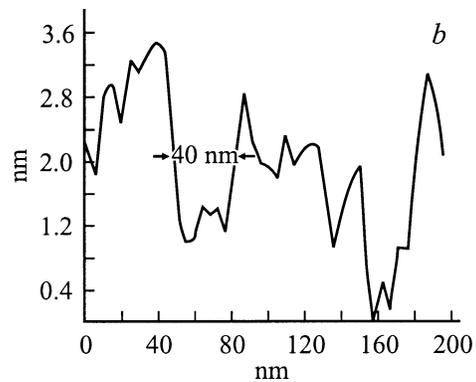
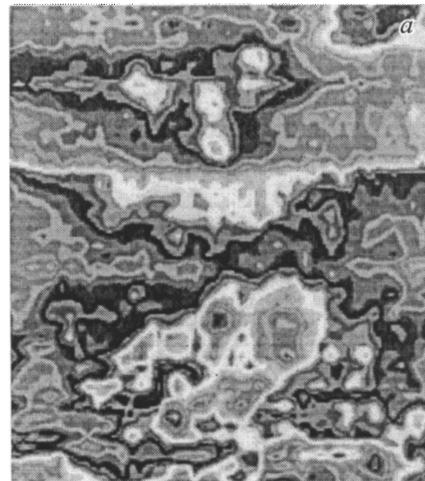


Рис. 5. АСМ-изображение исходной поверхности матрицы Al_2O_3 . Площадь сканирования 220×220 нм². *a* — карта линий постоянной высоты; *b* — характерное поперечное сечение; перепад высот $\Delta \sim 3.6$ нм.

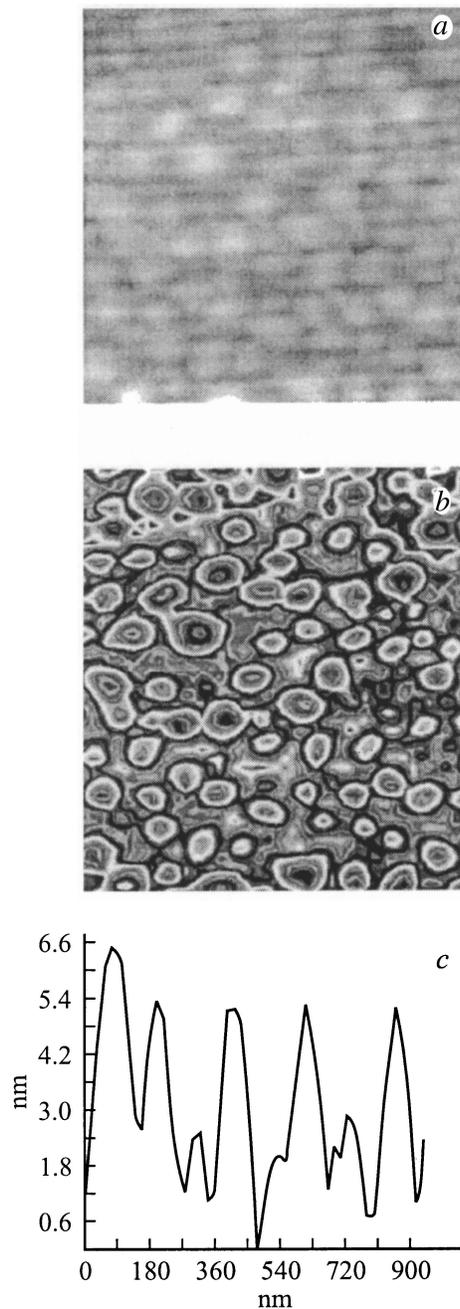


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности матрицы Al_2O_3 , заполненной HgI_2 . Площадь сканирования $940 \times 940 \text{ nm}^2$. *a* — полутоновое представление; *b* — карта линий постоянной высоты; *c* — характерное поперечное сечение; перепад высот $\Delta \sim 6.6 \text{ nm}$.

двуиодной ртути в порах находится в аморфном либо в мелкокристаллическом (с размером кристаллитов менее 5 nm) состоянии.

Отсутствие рефлексов, соответствующих орторомбической модификации, при размере желтых образований до 150 nm может указывать на то, что $\beta\text{-HgI}_2$, возникающая на поверхности матриц, в основном также находится в аморфной фазе либо имеет текстуру с направлением

кристаллографических плоскостей, не попадающим в отражающее положение.

5) Для уточнения параметров элементов микроструктуры, формирующих рельеф поверхности спрессованных матриц Al_2O_3 , был получен ряд АСМ-изображений исходной поверхности матрицы (рис. 5) и поверхности матрицы, заполненной двуиодной ртутью (рис. 6, 7).

Установлено, что чистая матрица имеет пористую поверхность со случайным изменением рельефа в диапазоне $\Delta \sim 4 \text{ nm}$ (рис. 5, *b*). Анализ АСМ-изображений и их поперечных сечений, полученных в различных точках на поверхности матрицы, показывает наличие большого количества пор овальной формы с характерным латеральным средним размером $\sim 40 \text{ nm}$; самые мелкие поры имеют характерный латеральный размер $\sim 15\text{--}20 \text{ nm}$, что в основном согласуется с результатами исследования матрицы Al_2O_3 методом рентгеноструктурного анализа. Кроме того, на поверхности матрицы присутствуют вытянутые полости (каналы) шириной более 50 nm , однако их значительно меньше, чем в объеме матрицы.

Рельеф поверхности заполненной двуиодной ртутью матрицы существенно отличается (рис. 2, 6, 7). Структура покрытой преимущественно желтыми образованиями части поверхности представляет собой равномерно расположенные частицы овальной формы (рис. 6, *a*) с характерным размером $40\text{--}150 \text{ nm}$. Как указывалось выше, на поверхности таких $\text{HgI}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -образцов наблюдаются также (рис. 2) ориентированные в пространстве частицы вытянутой формы (столбики) с характерным размером $\sim 1.5 \mu\text{m}$ и средним отношением длины к ширине 1.25. На рис. 7 приведено АСМ-изображение поверхности $\text{HgI}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -таблетки, состоящей в основном уже из красных кристаллов, после нескольких месяцев пребывания образца в атмосфере воздуха. На поверхности сформировавшихся кристаллов отчетливо видны ступеньки

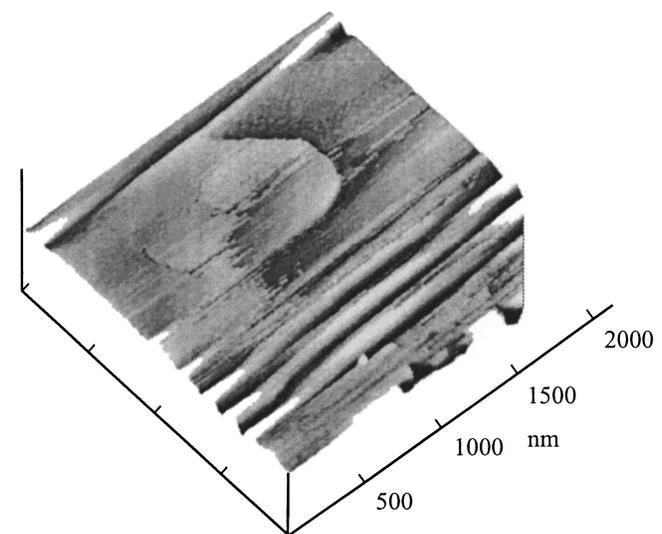


Рис. 7. АСМ-изображение поверхности матрицы Al_2O_3 , заполненной HgI_2 . Площадь сканирования $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$.

нанометровых размеров. Можно предположить, что они имеют деформационное происхождение и связаны с возникающими при напряжениях дислокациями [10].

Таким образом, результаты исследования динамики образования кристаллической фазы HgI_2 на поверхности спрессованных матриц Al_2O_3 , как и анализ фазового состава $HgI_2-Al_2O_3$ - и HgI_2-SiO_2 -композитов, показывают, что двуиодная ртуть в образцах малого размера при температурах, много меньших температуры ($\alpha \rightarrow \beta$)-фазового перехода, может существовать в форме высокотемпературной желтой β -фазы. Эта форма остается устойчивой при размерах частиц до 150–200 nm. При больших размерах она переходит в стабильную при этих температурах красную α -модификацию.

Ранее в [4] было установлено, что на поверхности заполненных двуиодной ртутью пористых стекол по мере выхода вещества из пор образуется метастабильная оранжевая модификация HgI_2 ; подобный результат был получен и для HgI_2 в полимерной матрице [11]. В зависимости от условий роста зародышеобразование HgI_2 , возможно, происходит в форме различных метастабильных модификаций. Образование желтой модификации на поверхности различных матриц, и в частности пористых стекол, т. е. тех же матриц, которые были изучены в [4], свидетельствует о том, что влияние подложки, ее структуры, геометрии не является определяющим. Возможно, появление той или иной метастабильной модификации зависит от способа заполнения объема матриц двуиодной ртутью и как следствие от скорости образования и роста зародышей, от содержания в них дефектов, в частности от степени отклонения от стехиометрии.

Можно предположить также, что во всех изученных случаях рост кристаллической фазы стабильной HgI_2 проходит последовательно через этапы образования двух неравновесных модификаций — сначала желтой, затем оранжевой. Заметим, что в [4,11] методом регистрации присутствия HgI_2 на поверхности матриц, и в частности идентификации оранжевой модификации, была люминесценция, а, как указывалось выше, желтая β -фаза двуиодной ртути не люминесцирует.

Таким образом, получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о размерной зависимости кристаллической структуры малых образцов HgI_2 , оценены максимальные размеры частиц, существующих в форме метастабильной β -модификации.

Список литературы

- [1] С.В. Гапоненко. ФТП **30**, 4, 577 (1996).
- [2] R.Rossetti, S. Nakamura, L.E. Brus. J. Chem. Phys. **79**, 2, 1086 (1983); H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Haglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Diemah. Chem. Phys. Lett. **124**, 6, 557 (1986).
- [3] А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, О.Г. Люблинская. ФТТ **39**, 9, 1657 (1997).
- [4] И.Х. Акопян, О.Н. Волкова, Б.В. Новиков, Б.И. Вензель. ФТТ **39**, 3, 468 (1997).
- [5] R.H. Bube. Phys. Rev. **106**, 4, 703 (1957).
- [6] В.С. Горский. ЖЭТФ **5**, 2, 155 (1935).
- [7] J.B. Newkirk. Acta Met. **4**, 3, 316 (1956).
- [8] J.E. Maskasky. Phys. Rev. **B43**, 7B, 5769 (1991).
- [9] И.Х. Акопян, Б.В. Бондаренко, Б.А. Казеннов, Б.В. Новиков. ФТТ **29**, 2, 419 (1987).
- [10] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 2, 248 (2001).
- [11] В.Ф. Агекян, А.Ю. Серов, Ю.А. Степанов. ФТТ **42**, 10, 1786 (2000).