УДК 537.226; 621.315; 538.936
PACS 33.20.Fb; 33.20.Tp

DOI: <https://doi.org/10.30970/vph.55.2018.71>

Синтез та фотолюмінесценція нанокристалів Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 , вбудованих у природні порожнини

М. Соловйов

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: Solov_Nik@ukr.net*

У статті представлено результати дослідження оптичних властивостей кристалів Tl_4CdI_6 та Tl_4HgI_6 , синтезованих в структурних матрицях природного цеоліту (морденіт), берилу та поруватого кремнію при зміні структури та параметрів матриць і створенні умов, при яких в “квантовій точці” кристалізується наперед задана дискретна кількість елементарних комірок кристала. Розглянуто основні підходи до проблеми розмірного квантування електронного та екситонного спектру кристалів і проаналізовано граничні умови існування цього ефекту залежно від розмірів “квантової точки” та інших параметрів кристала, зокрема таких як: співвідношення між ефективними масами носіїв, борівський радіус екситону та ін.

Ключові слова: квантова точка, екситон, нанокристал, мікроекритал, фотолюмінесценція, синтез, ширина забороненої зони

Вступ

На сьогодні актуальним завданням напівпровідникової мікроелектроніки залишається проблема керованої зміни фундаментальних характеристик та спектрально-кінетичних параметрів, зокрема, таких як: ширина забороненої зони напівпровідника, енергетичне положення та напівширина екситонних смуг поглинання і фотолюмінесценції та інше, не змінюючи при цьому їх, кристалічної будови та хімічного складу. Як виявилось, такими об'єктами могли б бути природні або синтетичні цеоліти, – мінерали, утворені почерговими тетраедричними підґратками сполук AlO_4 і SiO_4 з порожнинною структурою, в якій є лужні катіони та молекули кристалічної води [6, 7]. Канали, що існують у структурі цеолітів, формуються різними комбінаціями зв'язаних кілець тетраедрів. Залежно від виду природного цеоліту діаметр внутрішніх порожнин змінюється у межах від 2,2 до 8 Å, а синтетичних цеолітах – до 13 Å.

1 Методика експерименту

Матриці на основі природних цеолітів готувалися у такому порядку. Спочатку проводили відбір цеолітів, виходячи з міркувань стійкості до температурних режимів і деградації (руйнування) кристалічної решітки. Тобто, необхідно було підібрати такі мінерали, які б витримували технологічні режими утворення порожнин. Не розглядаючи детальніше цей процес, зауважимо, що вибір було зроблено на природному цеоліті – морденіті. Його хімічна формула має вигляд – $\text{Na}_2(\text{AlSi}_6\text{O}_{12})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Елементи кристалічної структури морденіту показано на рис. 1. Голкоподібні кристали морденіту утримують 7 молекул кристалічної води. Ці молекули є в порожнинах між тетраедрами AlO_4 і SiO_4 , що кристалічно зв'язані атомами натрію. Температура руйнування кристалічної ґратки морденіту 800°C , а температура зневоднення (виділення води з порожнин) – $150 \div 250^\circ\text{C}$. З огляду на це, в проміжку $200 < T < 700^\circ\text{C}$ можна було отримати стійку зневоднену матрицю нанопорожнин з ефективним діаметром $d \approx 7 \text{ \AA}$, в якій здійснювати синтез нанокристалів досліджуваних об'єктів.

Спочатку голкоподібні кристали морденіту подрібнювалися у центрифугі до мікронних розмірів. Потім у кварцовій ампулі за температури 200°C , шляхом вакуумування, здійснювалося зневоднення мікрокристалів цеоліту. Після чого, проводилась йоннообмінна реакція заміщення атомів натрію на атоми талію за схемою:

в процесі якої місця натрію заміщувалися на атоми талію. Далі, за температури $T = 200^\circ\text{C}$ вакуумно відбиралися продукти заміщення. В підготовлені порожнини матриць морденіту за відповідних температур росту методом вакуумної сублімації, здійснювався ріст нанокристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 .

Так, було отримано нанокристали з ефективним розміром $a \leq 7 \text{ \AA}$, тобто 6-8 молекул синтезованої речовини. Такі об'єкти забезпечували реалізацію умови $a_i/a_{\text{екс}} < 1$.

Далі необхідно було забезпечити реалізацію випадку $a_{\text{ex}} \geq a_i$. З цією метою проводили пошук можливих матриць, в яких можна створити порожнини з $50 \text{ nm} > a_i > 5 \text{ nm}$. Задовільними матеріалами виявилися поруватий кремній, лужноборосилікатне скло та мінерал $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (берил). Поруватий кремній готувався за методикою, описаною в [8].

На рис. 2 показано вигляд пластинки поруватого кремнію з наявністю порожнин діаметром $50 \text{ nm} > a_i > 10 \text{ nm}$. Залишки силоксену ($\text{Si}_5\text{O}_3\text{H}_6$), які призводять до появи червоного 0,7 мкм світіння, відбиралися термічно вакуумним шляхом. У підготовлені в такий спосіб порожнини матриць поруватого кремнію при відповідних температурах росту методом вакуумної сублімації здійснювався синтез нанокристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 . Так було отримано нанокристали з ефективним розміром $a_i \geq 10 \text{ nm}$, тобто 20-30 молекул синтезованої речовини. Такі об'єкти забезпечували реалізацію умови $a_i/a_{\text{екс}} \geq 3$.

Насамкінець для реалізації умови $3 \geq a_i/a_{\text{екс}} \geq 1$ необхідно було провести пошук матриць із порожнинами $10 \text{ nm} \geq a_i \geq 5 \text{ nm}$. Виявилось, що найбільш придатними склоподібними матрицями можуть бути протравлені в розчині соляної кислоти лужноборосилікатне скло $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, або природній мінерал “берил”- $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. У процесі травлення тримольярним розчином соляної кислоти (за температури $100-150^\circ\text{C}$) на поверхні лужноборосилікатного скла утворюються

Рис. 1: Елементи кристалічної будови природного цеоліту (морденіт) [7]

Рис. 2: Вигляд пластинки поруватого кремнію [8]

порожнини з середнім розміром $a_i = 5 \div 7$ нм [9]. Структура берилу є такою, що всередині мінералу існують нитковидні канали діаметром $a_i = 8 \div 12$ нм [10], заповнені кристалічною водою. За температури 150°C шляхом вакуумування здійснювали зневоднення каналів мінералу. У підготовлені в такий спосіб порожнини матриць лужноборосилікатного скла та берилу при відповідних температурах росту методом вакуумної сублимації здійснювався синтез досліджуваних нанокристалів.

Так було отримано зразки нанокристалів, синтезованих у різноманітних скло-подібних матрицях, з необхідною сукупністю співвідношень $a_i/a_{\text{екс}}$, які могли бути використані для експериментальної перевірки ефектів розмірного квантування екситонних станів у кристалах Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 .

Для підтвердження висновків теорії впливу розмірного ефекту на екситонні стани в нанокристалах Tl_4CdI_6 , Tl_4HgI_6 було проведено експериментальні дослідження залежності спектрів екситонної фотолюмінесценції нанокристалів синтезованих за методикою, описаною вище. Дослідження виконували на спектральному комплексі

СДЛ-2 за температури рідкого гелію і збудженні азотним лазером із $\lambda = 0,337$ мкм [12–14].

2 Результати та обговорення

На рис. 3 представлено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) нанокристалів Tl_4CdI_6 . Як видно з рисунка, у спектрах ФЛ блочного (а) Tl_4CdI_6 спостерігається лінія рекомбінації вільного екситона з $h\nu_{ex} = 2,0176$ еВ та лінія локалізованого екситону $h\nu_{ex} = 2,015$ еВ [14]. Крива (b) відображає спектральний розподіл випромінювання нанокристалів Tl_4CdI_6 , синтезованих у матрицях поруватого кремнію. Аналогічно до попереднього в спектрі її ФЛ спостерігається випромінювання вільного та локалізованого екситону, але зсунутих за енергією у “фіолетову” область. Інтенсивність випромінювання майже на порядок слабша, а величина зсуву становить $\Delta E \approx 80$ меВ.

Рис. 3: Спектри ФЛ нанокристалів Tl_4CdI_6 , синтезованих в різноманітних матрицях: блочний кристал (bulk crystal); матриця поруватого кремнію – (poros silicon); порожнини лужноборосилікатного скла – (alkaline glass); порожнини природного цеоліту – (zeolite (mordenite))

В наступному спектрі ФЛ (рис. 3) нанокристала Tl_4CdI_6 , синтезованому в порах лужноборосилікатного скла, чітко спостерігається подальший високоенергетичний зсув спектрів випромінювання. Величина цього зсуву порівняно зі спектром блочного кристала становить 100 меВ. Інтенсивність випромінювання співмірна з інтенсивністю смуг ФЛ нанокристалів, синтезованих у порожнинах поруватого кремнію.

Табл. 1: Експериментально розраховані параметри нанокристалів Tl_4CdI_6 та Tl_4HgI_6 , синтезованих у порожнинах поруватого кремнію, лужноборосилікатного скла та морденіту. ΔE – величина високоенергетичного зсуву смуги люмінесценції, R_y – енергія зв'язку екситона

Crystal	ΔE , meV	$\Delta E/R_y$	$a_{i\text{ theor}}/a_{i\text{ exper}}$
Tl_4CdI_6	40	8	2
Tl_4CdI_6	80	16	1,3
Tl_4CdI_6	250	50	0,4
Tl_4HgI_6	100	20	2
Tl_4HgI_6	200	40	0,32

Це свідчить про те, що густина розподілу синтезованих нанокристалів на поверхні досліджуваних матриць поруватого кремнію і лужноборосилікатного скла – майже однакова.

Далі на рис. 3 показано спектр випромінювання нанокристалів Tl_4CdI_6 , синтезованих у порожнинах морденіту з $a_i = 7 \text{ \AA}$, які відповідають випадку $a_{ex} > a_i$.

У спектрі ФЛ спостерігається слабка смуга з $h\nu_{ex} = 2,189 \text{ eV}$. Для неї величина високоенергетичного зсуву порівняно зі спектром блочного кристала становить 160 меВ. Причому напівширина цієї смуги менша напівширини смуги ФЛ вільного екситону, а її температурне гасіння має експоненціальний характер і відповідає $T = 35 \text{ K}$, що доволі добре узгоджується з моделлю локалізованого екситона. Зауважимо, що відсутність у цьому спектрі ФЛ смуги рекомбінації вільного екситону може бути пояснена виконанням умови $a_{ex} > a_i$. Тобто, при зменшенні розмірів нанокристалу до значень, менших борівського радіуса вільного екситону в кристалі, існування екситонних резонансів можливе тільки в локалізованому або автолокалізованих станах.

Як видно з табл. 1, яка має порівняльний характер, тобто, з однієї сторони чітко спостерігається ріст величини “фіолетового” зсуву екситонної ФЛ при зменшенні розміру нанокристалів, з іншої сторони відношення параметрів порожнин матриць, в яких здійснювався синтез, до експериментально розрахованих параметрів порожнин матриць дає досить задовільні значення для всіх вибраних матриць.

Порівняльний аналіз отриманих результатів приводить до думки, що в нанокристалах Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 , також спостерігається ефект розмірного квантування екситонного спектру, який проявляється у високо енергетичному зсуві екситонного спектру кристалів при пониженні розмірів квантових крапок.

Висновок

Синтезовано нанокристали Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 вбудовані в природних порожнинах. Отримані спектри фотолюмінесценції в нанокристалах Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 синтезованих у природних матрицях: поруватого кремнію, лужноборосилікатного скла, та в порожнинах природного цеоліту. Експериментально розраховані параметри розмірного квантування екситонних станів в нанокристалах Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 .

Список використаної літератури

1. Эфрос А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре / А.Л. Эфрос // ФТП. – 1982. – Т. 16, № 7. – С. 1209–1213.
2. Kayanuma Y. Wannier exciton in microcrystals / Y. Kayanuma // Solid State Communs. – 1986. – Vol. 59, № 6. – P. 405–408. DOI: 10.1016/0038-1098(86)90573-9.
3. Selvakumar V. Quantum size effects in spherical semiconductor microcrystals / V. Selvakumar, S. Sucharita, K. Rustagi // Phys. Rev.(B). – 1987. – Vol. 35, № 8. – P. 4098–4101. DOI: 10.1103/physrevb.35.4098
4. Kayanuma Y. Incomplete confinement of electron and holes in microcrystals / Y. Kayanuma, H. Momiji // Phys. Rev. (B). – 1990. – Vol. 41, № 14. – P. 10261–10263. DOI: 10.1103/physrevb.41.10261
5. Takeda J. Dynamics of free and momentarily localised excitons in HgI_2 and PbI_2 / J. Takeda, T. Goto, M. Tatsuoka // J. Luminescence. – 1988. – Vol. 40/41. – P. 481–486. DOI: 10.1016/0022-2313(87)90060-3
6. Nozue Y. Exciton in PbI_2 clusters incorporated into zeolite cages / Y. Nozue, Z.K. Tang, T. Goto // Solid State Communs. – 1990. – Vol. 73, – P. 531–534. DOI: 10.1016/0038-1098(90)91043-G
7. Сендеров Э. Э. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе / Э.Э. Сендеров, Н.И. Хитаров. – М.: Наука, 1970. – 283 с.
8. Reuben T. R.T. Collins, P.M. Fauchet and M.A. Tischler. Porous Silicon: From Luminescence to LEDs / T. Reuben // Physics Today. – 1997. – Vol. 1. – P.24–30. DOI: 10.1063/1.881650
9. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – М.: Мир, 1970. – 312 с.
10. Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений / А. А. Беус. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 332 с.
11. Piasecki M. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl_4HgI_6 / M. Piasecki, G. Lakshminarayana, A.O. Fedorchuk, O.S. Kushnir, V.A. Franiv, A.V. Franiv, G. Myronchuk, K.J. Plucinski // J. Mater Sci: Mater Electron. – 2013. – Vol. 24. – P. 1187–1193. DOI: 10.1007/s10854-012-0903-6
12. Franiv V. A. Franiv V.A. Structural transformation in Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals as evidenced by dielectric properties and conductivity / V.A. Franiv, Z. Czapla, S. Dacko, O.S. Kushnir // Ukr. J. Phys. – 2014. – Vol. 59, No 11. – P. 1078–1082. doi: DOI: 10.15407/ujpe59.11
13. Franiv A. V. Franiv A.V. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl_4CdI_6 single crystals / A.V. Franiv, O.S. Kushnir, I.S. Girnyk, V.A. Franiv, I. Kityk, M. Piasecki and K.J. Plucinski // Ukr. J. Phys. Opt. – 2013. – Vol. 14, No 1. – P. 6–14. DOI: 10.3116/16091833/14/1/6/2013
14. Franiv V. Franiv V. Simulation of optical spectra of novel Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 optoelectronic crystals / V. Franiv, O. Bovgyra, O. Kushnir, A. Franiv, K.J. Plucinski // Opt. Applicata. – 2014. – Vol. XXIV, No 2. – P. 317–326. DOI: 10.5277/oa140212

References

1. A.L. Efros, Fizy. tekhn. poluprovod. – Semicond. Phys. of The Solid St. **16**(7), 1209 (1982).
2. Y. Kayanuma, Solid State Communs **59**(6), 405 (1986).
3. V. Selvakumar, S. Sucharita and K. Rustagi, Phys. Rev.(B). **35**(8), 4098 (1987).
4. Y. Kayanuma and H. Momiji, Phys. Rev. (B). **41**(14), 10261 (1990).
5. J. Takeda, T. Goto and M. Tatsuoka, J. Luminescence. **40/41** 481 (1988).
6. Y. Nozue, Z. K. Tang and T. Goto, Solid St. Commun. **73** 531 (1990).
7. E.E. Senderov and N.Y. Khytarov. Zeolites, their synthesis and conditions of formation in nature. – М.: Nauka 283 (1970).
8. R.T. Collins, P.M. Fauchet and M.A. Tischler, Physics Today, **1** 24 (1997).
9. H.Rawson. Inorganic glass-forming systems — М.: Myr 312 (1970).
10. А.А. Беус. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений — М.: Изд. АН СССР, 1960. – 332 с.
11. M. Piasecki, G. Lakshminarayana, A.O. Fedorchuk, O.S. Kushnir, V.A. Franiv, A.V. Franiv, G. Myronchuk, K.J. Plucinski, J. Mater Sci: Mater Electron. **24** 1187 (2013). doi.org/10.1007/s10854-012-0903-6.
12. V.A. Franiv, Z. Czapla, S. Dacko and O.S. Kushnir, Ukr. J. Phys. **59**(11) 1078 (2014). doi:
13. A.V. Franiv, O.S. Kushnir, I.S. Girnyk, V.A. Franiv, I. Kityk, M. Piasecki and K.J. Plucinski, Ukr. J. Phys. Opt. **14**(1) 6 (2013).

14. V. Franiv, O. Bovgyra, O. Kushnir, A. Franiv, K.J. Plucinski, Opt. Applicata **XIV**(2) 317 (2014).

Synthesis and photoluminescence of Tl_4CdI_6 and Tl_4HgI_6 nanocrystals embedded in natural cavities

M. Solovyov

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: Solov_Nik@ukr.net*

At present, of an actual problem of semiconductor microelectronics is the controlled change in the fundamental characteristics and spectral-kinetic parameters of semiconductors, in particular, such as: band gap, energy position and half-width of excitonic absorption bands and photoluminescence, etc., without changing the crystalline structure and chemical composition of materials. It is known that the above tasks can be practically realized by means of gradual reduction of dimensionality and volume of an object during the transition from a block three-dimensional to quasizero-dimensional crystal of a quantum dot type. Periodic lattices of microcrystals of various compounds synthesized in cavities of various matrices as well as those grown by epitaxial methods are the perspective model objects of quasizero-dimensional media whose properties are being actively studied. The main scientific interest in such objects is concentrated around the following questions: possibility of formation of a three-dimensional superlattice, regularities of renormalization of the energy spectrum of charge carriers, general problems of the theory of the electron energy spectrum at transforming the latter from purely three-dimensional, block monocrystalline types to quasithree-dimensional, two-dimensional, and zero-dimensional structures. In this connection, the present paper presents the results of studying the optical properties of Tl_4CdI_6 and Tl_4HgI_6 crystals synthesized in structural matrices of natural zeolite (mordenite), beryl and porous silicon at changing the structure and parameters of a matrix and realizing the conditions under which the predetermined discrete number of elementary cells of a crystal is formed in the quantum dot. In this paper, we consider the main approaches to the problem of dimensional quantization of the electron and exciton spectra of crystals and analyze the boundary conditions for existence of this effect depending on the size of quantum dot and other parameters of the crystal, in particular, such as: the ratio between the effective masses of carriers, the Bohr radius of exciton, etc.

Key words: quantum dot, exciton, photoluminescence, nanocrystals, synthesis, bandgap

Статтю отримано: 25.06.2019
Прийнято до друку: 15.10.2019