

## РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ 10 Å-НЫХ ЧАСТИЦ СЕЛЕНА

В.Н.Богомолов, В.В.Поборчий, С.В.Холодкевич

В области  $10 - 300 \text{ см}^{-1}$  измерены спектры КРС ансамблей изолированных и связанных (трехмерная сетка) 10 Å-ных кластеров Se. Обнаружены РЭ в виде дискретизации колебательного спектра изолированного кластера и увеличения матричного элемента КРС на низкочастотных модах для обоих типов кластеров.

Ограничение размера твердых тел в одном (пленки), двух (нити) или трех (кластеры) измерениях приводит к изменениям в их структуре, электронных, колебательных спектрах, связанных с размерными эффектами (РЭ). Экспериментальное исследование РЭ в кластерах проводится обычно на ансамблях кластеров, стабилизированных в твердотельных матрицах. В работе <sup>1</sup> изучались РЭ в электронных оптических спектрах 10 Å-ных кластеров Se, стабилизированных в матрицах кристаллов цеолитов, а в настоящей работе РЭ обнаружены в их колебательных спектрах: спектрах комбинационного рассеяния света (КРС), измеренных в области как оптических, так и акустических мод массивного Se. РЭ типа обнаруженных в данной работе теоретически исследованы довольно широко, однако ранее, насколько нам известно, непосредственно экспериментально не наблюдались.

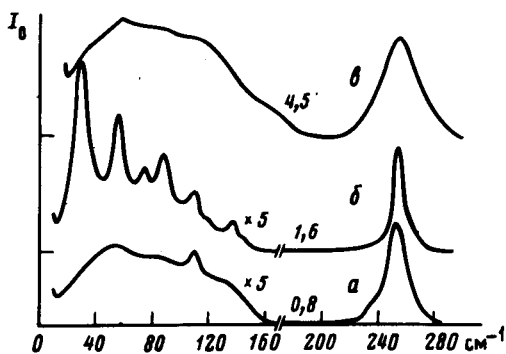
Объектами исследования, как и в <sup>1</sup>, служили два типа ансамблей  $\sim 10 \text{ Å}$ -ных кластеров Se, стабилизированных в матрицах кристаллов цеолитов типа *A* и типа *X*. Структура этих пористых алюмосиликатных матриц такова <sup>2</sup>, что в матрице цеолита типа *A* соседние кластеры изолированы друг от друга, а в матрице цеолита типа *X* имеют общие ковалентные связи, образуя трехмерную сетку связанных кластеров <sup>1</sup>. Содержание Se, введенного в цеолитовые полости путем адсорбции, измерялось по плотности кристаллов *A*-Se и *X*-Se (цеолиты типа *A* и *X* с Se) и составляло, соответственно,  $\sim 18$  и  $\sim 21$  атом на 1 полость (кластер). Кластеры халькогенов в цеолитовых полостях находятся в условиях физической адсорбции, поэтому влияние матрицы на их свойства мало <sup>3</sup>. Кроме того, матрицы этих цеолитов близки как по химическому составу, так и по физико-химическим свойствам <sup>2</sup>, что позволяет, учитывая вышеизложенное, путем сопоставления свойств ансамблей "одиночных" и "сшитых" друг с другом кластеров непосредственно выделять РЭ в их свойствах.

Измерение спектров КРС проводилось при комнатной температуре в 180-градусной геометрии с помощью тройного монохроматора RTI-30 фирмы "DILOR" (Франция) при возбуждении линией 5145 Å  $\text{Ar}^+$ -лазера. Во избежание перегрева порошковые образцы *A*-Se и *X*-Se помещались во вращающуюся стеклянную ампулу.

Из исследований спектров КРС *A*-Se в области валентных и деформационных колебаний известно <sup>4,5</sup>, что структура кластеров в *A*-Se близка к микроструктуре аморфного селена (*a*-Se). В настоящей работе наряду с более детальным исследованием спектра валентных и деформационных колебаний кластеров в цеолите *A* впервые измерена низкочастотная ( $10 - 100 \text{ см}^{-1}$ ) область колебательного спектра. Аналогичное исследование проведено для сетки кластеров Se в цеолите *X*.

На рисунке представлены приведенные спектры КРС *A*-Se (*b*) и *X*-Se (*a*). В низкочастотной части спектра изолированных кластеров отчетливо наблюдается РЭ, заключающийся в дискретизации спектра. В отличие от сплошного фононного спектра массивного *a*-Se, где минимальная частота  $\nu_{min} = 0$ , в дискретном спектре кластеров  $\nu_{min} \neq 0$  и зависит от размера кластера. В предположении, что диспергирование *a*-Se никак не влияет на его структуру,  $\nu_{min}$  частицы *a*-Se с линейным размером  $\alpha$  будет определяться частотой первого резонанса поперечной акустической моды  $\nu_{min} \sim v_t / 2\alpha d$ , где  $v_t = 0,98 \cdot 10^5 \text{ см/с}$  – скорость поперечной акустической

волны в  $a$ -Se <sup>7</sup>,  $c$  — скорость света. Для 10 Å-ной частицы  $a$ -Se  $\nu_{min} \sim 16 \text{ см}^{-1}$ . Это значение неплохо согласуется с наблюдаемым спектром 10 Å-ного кластера Se — рисунок (б).



Приведенные спектры КРС  $I_0(\nu)$  аморфного Se (а) <sup>6</sup>, изолированных (б) и связанных (в) 10 Å-ных кластеров Se. Числа показывают отношение интегральных интенсивностей низкочастотной и высокочастотной частей в каждом спектре.  $I_0(\nu) = I_{\text{эксп}}(\nu) (1 - e^{-h\nu/kT})$

Спектры КРС  $X$ -Se и  $a$ -Se согласуются по положению особенностей, но значительно отличаются по соотношению интенсивностей высокочастотной полосы валентных колебаний и низкочастотной полосы с максимумом  $50 - 60 \text{ см}^{-1}$ , которая в спектре  $X$ -Se почти на порядок интенсивнее аналогичной полосы в спектре  $a$ -Se. Такое усиление можно связать с изменением матричного элемента неупругого рассеяния света на низкочастотных колебаниях при диспергировании Se, полагая, что спектры плотности колебательных состояний  $a$ -Se и Se в цеолите  $X$  практически не отличаются. Проявление низкочастотной полосы в спектре КРС  $a$ -Se обусловлено нарушением правила отбора по квазиимпульсу в неупорядоченной системе (основной вклад в эту полосу дают акустические колебания <sup>6</sup>). При диспергировании Se возможен другой эффект, также стимулирующий проявление в спектре КРС низкочастотных колебаний. Этот эффект, рассмотренный в <sup>8</sup>, заключается в определяющем вкладе поверхностных атомов в эффективность КРС колебаниями микрокристалла, неактивными в случае массива. Применение теоретических выводов <sup>8</sup> к случаю  $X$ -Se дает существенное возрастание полосы  $60 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС, так как в этом случае большая часть атомов Se находится на поверхности профилированного массива, который представляет собой трехмерная сетка кластеров в  $X$ -Se. Следует отметить, что в спектре КРС изолированных 10 Å-ных кластеров в  $A$ -Se интегральная интенсивность низкочастотных мод меньше, чем в спектре  $X$ -Se. Это связано с естественным уменьшением числа низкочастотных колебательных состояний столь малых частиц. Полуширина полосы валентных колебаний ( $35 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре КРС сетки кластеров заметно больше, чем в спектре КРС  $a$ -Se ( $18 \text{ см}^{-1}$ ), но согласуется с полушириной аналогичной полосы в спектре плотности колебательных состояний  $a$ -Se ( $35 \text{ см}^{-1}$ ) <sup>9</sup>. Этот эффект мы также связываем с нарушением правил отбора в  $X$ -Se из-за влияния поверхностных атомов, что приводит к проявлению в КРС всех валентных мод. В случае изолированных кластеров, которые можно рассматривать как квазимолекулу, правила отбора, разумеется, более жесткие. Поэтому в спектре КРС доминирует одиночная полоса симметричного валентного колебания, что и обуславливает малую полуширину полосы валентных колебаний  $A$ -Se ( $10 \text{ см}^{-1}$ ). Узость этой полосы, в частности, подчеркивает идентичность кластеров Se, составляющих исследуемый макроансамбль.

Структура и свойства исследуемых образцов  $A$ -Se и  $X$ -Se позволяют рассматривать их как модельные объекты, иллюстрирующие закономерности формирования структуры и фононного спектра  $a$ -Se. Действительно, кластеры Se в  $A$ -Se — элементарные образования из  $\sim 18$  атомов — содержат в своем колебательном спектре многие черты, характерные для аморфного массива, что является следствием сходства структуры кластера и микроструктуры  $a$ -Se. Однако в колебательном спектре кластеров проявляется РЭ в виде дискретизации низкочастотной области спектра, что существенно отличает их спектр от сплошного спектра  $a$ -Se. В трехмерной сетке связанных кластеров (кристаллы  $X$ -Se) это отличие исчезает вследствие устранения размерных границ.

Экспериментально реализованные операции: разбиение массива на кластеры и "сшивание" их друг с другом близки по сути используемому для расчета спектров твердых тел приему, известному в теоретической физике, как метод решетки Бете<sup>10</sup>. Отмеченная аналогия указывает на одно из практических применений полученных в данной работе результатов: фононный спектр  $\alpha$ -Se может быть рассчитан методом решетки Бете с кластерами, содержащими  $\sim 20$  атомов Se.

Возможность отчетливого наблюдения размерных эффектов в колебательных спектрах макроскопических ансамблей кластеров в цеолитах открывает перспективы для изучения особенностей структуры, характера связей, фазовых переходов в низкоразмерных системах. Отметим, что основным достоинством ультрадисперсных систем на основе цеолитов является их уникальность как по малости, так и по идентичности размеров кластеров.

#### Литература

1. Богомолов В.Н., Луценко Э.Л., Петрановский В.П., Холодкевич С.В. Письма в ЖЭТФ, 1976, 23, 528.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
3. Богомолов В.Н., Петрановский В.П., Поборчий В.В., Холодкевич С.В. ФТТ, 1983, 25, 2466.
4. Богомолов В.Н., Поборчий В.В., Холодкевич С.В., Шагин С.И. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, 439.
5. Bogomolov V.N., Poborchy V.V., Romanov S.G., Shagin S.I. J. Phys. C, 1985, 18, L313.
6. Gorman M., Solin S.A. Solid State Comm., 1976, 18, 1401.
7. Vedam K., Miller D.K., Roy R. J. Appl. Phys., 1966, 37, 3432.
8. Hass M., Rosenstock H.B. Appl. Opt., 1967, 6, 2079.
9. Gomb F. J. Phys. Chem. Sol., 1981, 42, 539.
10. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983, т.1, стр. 359.