

ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ 10Å-НЫХ КЛАСТЕРОВ СЕЛЕНА И КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ АМОРФНОГО СЕЛЕНА

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

Обнаружено сходство электронной и колебательной структур 10Å-ого кластера селена и массивного аморфного селена, что рассматривается как обоснование применимости кластерного подхода при описании свойств аморфного селена.

Для описания свойств твердых тел последнее время все чаще используется кластерный подход, т.е. моделирование свойств массивных объектов на основании рассмотрения свойств кластеров (совокупности конечного числа атомов). Такой теоретический прием в ряде случаев успешно применялся при анализе физических свойств и структуры как кристаллических, так и аморфных материалов. В частности, как показано в недавних работах ^{1, 2}, аморфный селен (*a*-Se) следует рассматривать как квазинеупорядоченную структуру с вполне определенным ближним порядком в пределах кластера радиусом 11 Å. В связи с этим представляет несомненный интерес выяснить, в какой степени те или иные свойства кластеров Se могут определять свойства *a*-Se.

Используя экспериментальный матричный метод ³, можно произвести реальное разбиение вещества на частицы размером в несколько ангстрем. В настоящей работе исследовались 10Å-ные кластеры Se, стабилизированные в полостях цеолита NaA путем адсорбции паров Se при $T \sim 500^\circ \text{C}$. Размер и концентрация кластеров при этом определяются диаметром (11,4 Å) и числом больших полостей в 1 см^3 кристалла NaA ($5,36 \cdot 10^{20}$). Среднее чис-

ло атомов Se в одной полости $n \approx 18$ (число атомов в кластере) определялось по плотности полученных кристаллов NaA – Se. Поскольку размер монокристаллов исходного цеолита NaA составлял 20 – 40 мкм, измерения проводились на порошковых образцах. Дифрактограммы порошков исходного цеолита NaA и NaA – Se показали, что параметр решетки цеолита $a = 12,31 \text{ \AA}$ и степень кристалличности не изменились после введения в него селена. Цеолит, практически прозрачный в видимой и ближних УФ и ИК областях, а также обладающий очень слабым спектром КРС, является удобной матрицей для исследования оптических свойств кластеров.

В данной работе исследовались электронные (спектры поглощения) и колебательные (спектры КРС) свойства полученных описанным выше способом 10 Å-ных кластеров Se. Спектры КРС измерялись в 90-градусной геометрии с помощью двойного монохроматора ДФС-24 при возбуждении линией 5145 Å Ar⁺-лазера. Во избежание перегрева порошок NaA – Se помещался во вращающуюся стеклянную ампулу. Спектры КРС исследуемых порошковых образцов были полностью деполаризованы. Информация о спектрах поглощения получена нами из измерения спектров диффузного отражения, проведенных на спектрофотометре СФ-16 со стандартной приставкой диффузного отражения.

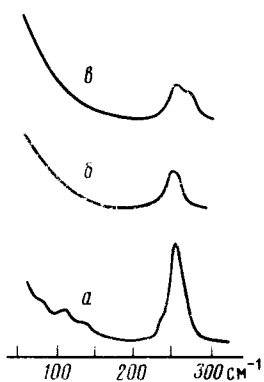


Рис.1

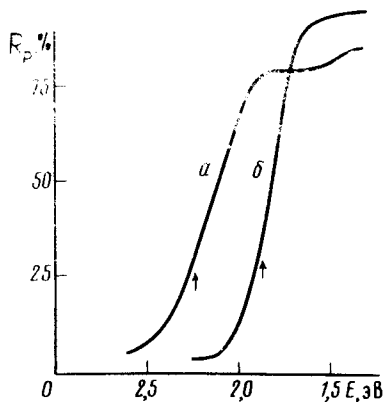


Рис.2

Рис.1. Спектры КРС: а – α -Se⁴, б – кластеров Se, стабилизированных в полостях цеолита NaA, в – одиночных цепей Se, стабилизированных в каналах морденита аналогично⁷

Рис.2. Спектры диффузного отражения (стрелка указывает положение края поглощения E_0 , определенное согласно¹⁰): а – NaA – Se, $E_0 = 2,24 \text{ эВ}$, б – α -Se, $E_0 = 1,86 \text{ эВ}$ ¹⁰

Спектр КРС 10 Å-ных кластеров Se (рис.1, б) содержит лишь одну достаточно интенсивную для регистрации полосу с максимумом 258 см^{-1} . Это хорошо согласуется со спектром КРС α -Se (рис.1, а), также обладающим лишь одной интенсивной полосой, имеющей максимум 256 см^{-1} . Эта полоса обусловлена симметричным растяжением связей в случае двухкоординированных атомов Se. Как было показано в работе⁵, частота такого колебания существенно зависит от расположения не только ближайших, но и более далеких соседей атома Se. Таким образом, из спектра КРС 10 Å-ного кластера Se следует, что взаимное расположение атомов в кластере совпадает с координацией атомов в α -Se, а также, что колебательный спектр α -Se формируется уже в пределах 10 Å-ного кластера.

В ряде работ^{4, 5, 6} допускается, что спектр КРС α -Se может определяться колебаниями одиночных цепей Se. Однако спектр КРС (рис.1, в) одиночных цепей Se, хотя они и обладают электронным спектром аналогичным α -Se⁷, существенно отличается от спектра α -Se наличием дублетной структуры, что показывает несостоятельность такого допущения.

Другим эффектом, наглядно демонстрирующим аналогию физических свойств α -Se и 10 Å-ного кластера Se, является фотоиндуцированное поглощение (фотопотемнение) при

низких температурах. Это явление, связанное не только с особенностями электронной структуры, но и с наличием определенных дефектов в полупроводниках типа α -Se⁸, наблюдалось нами и у 10 Å-ных кластеров Se при облучении светом с длиной волны $\lambda = 5145$ Å при $T = 77$ К. В отличие от α -Se этот эффект отсутствует у кластеров при облучении светом с $\lambda = 6328$ Å, что связано с высокоэнергетическим сдвигом края поглощения 10 Å-ного кластера Se по сравнению с α -Se (рис.2). Величина обнаруженного сдвига находится в хорошем согласии с оценкой порядка величины энергии частицы при движении в ограниченной области $E \sim \hbar^2/ml^2 \sim 10^{-1}$ эВ⁹, где масса частицы m полагалась равной массе свободного электрона, а линейный размер области движения $l = 10$ Å. Эти данные свидетельствуют, на наш взгляд, о наличии у α -Se нелокализованных (по крайней мере в пределах 10 Å) электронных состояний, которые испытывают размерное квантование при разбиении массива на 10 Å-ные кластеры. Таким образом, электронные свойства 10 Å-ного кластера Se могут рассматриваться как претерпевшие некоторое возмущение электронные свойства α -Se. При этом имеет место качественное сходство их электронных структур, включая состояния дефектов.

Для дополнительного подтверждения такого сходства нами была предпринята попытка наблюдения спектра фотолюминесценции кластеров Se. Поскольку в общепринятой модели Стрита⁸ люминесценция в α -Se связана с переходами между локализованными состояниями, сдвига полосы люминесценции (0,8 эВ) у кластера Se наблюдаться не должно. Действительно, в спектре люминесценции NaA-Se была обнаружена полоса в указанной области, однако однозначное отнесение этой полосы к излучению кластеров осложняется возможностью возникновения дефектов цеолита при введении в него Se, люминесцирующих в том же спектральном диапазоне, и поэтому требует отдельного исследования.

Резюмируя данные настоящей работы, можно утверждать, что основные черты электронной и колебательной структуры α -Se содержатся уже в 10 Å-ном кластере. Этот результат является экспериментальным обоснованием кластерной модели, в которой α -Se рассматривается как совокупность кластеров размером ~ 10 Å. При этом для лучшего количественного согласия с электронными свойствами α -Se следует наложить определенные граничные условия, исключающие рассеяние электронов на искусственных границах между кластерами. Возможно, эти выводы подлежат обобщению в смысле их применимости и к другим аморфным материалам.

Авторы благодарны С.Г.Романову за приготовление образцов морденита с Se и А.В.Чернышову за измерения спектров фотолюминесценции.

Литература

1. Wei W., Corb B.W., Averbach B.L. J. Non-cryst. sol., 1982, 53, 19.
2. Corb B.W., Wei W., Averbach B.L. J. Non-cryst. sol., 1982, 53, 29.
3. Богомолов В.Н. УФН, 1978, 124, 171.
4. Lucovsky G. In "Physics of selenium and tellurium," Springer-Verlag, Berlin etc., 1979.
5. Martin R.M., Lucovsky G., Helliwell K. Phys. Rev., 1976, 13, 1383.
6. Бродский М.Х. Кн. „Рассеяние света в твердых телах“ под ред. М.Кардоны, М.:Мир, 1979.
7. Bogomolov V.N., Kholodkevich S.V., Romanov S.G. Sol. St. Comm., 1983, 47, 181.
8. Street R.A. Adv. Phys., 1976, 25, 397.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, М.: Наука, 1974, 88.
10. Fochs P.D. Proc. Phys. Soc., 1956, B69, pt1, № 433, 70.