

07; 12

© 1991

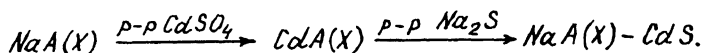
СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ СВЕРХРЕШЕТОК КЛАСТЕРОВ CdS В ЦЕОЛИТАХ ТИПОВ А И Х

В.Н. Богомолов, М.С. Иванова,
В.П. Петрановский, В.В. Поборчий,
В.Г. Соловьев, С.И. Шагин

Нами синтезированы кластеры CdS в цеолитовых полостях. Этот способ создания ультрадисперсных (УД) полупроводников имеет преимущества перед традиционными методами (синтез коллоидных частиц в растворах или стеклообразных матрицах [1-3]) благодаря идентичности, высокой концентрации ($\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и малым размерам ($\leq 10 \text{ \AA}$) получаемых частиц. Кроме того, следует отметить, что в силу упомянутых достоинств цеолиты, содержащие кластеры полупроводников, могут представлять интерес как среды, перспективные для записи информации с высокой плотностью.

Существуют различные способы получения УД частиц в цеолитовых полостях: адсорбция, введение веществ под давлением из расплава, прямой химический синтез [4, 5]. Структура использованных нами цеолитов типов А и Х описана в [6] и представляет собой алюмокремнекислородный каркас, построенный из чередующихся тетраэдров SiO_4 и AlO_4 ; избыточный заряд тетраэдров AlO_4 компенсируется катионами металлов, занимающими определенные кристаллографические позиции. Каркасы построены таким образом, что в случае цеолита А образуются полости диаметром 11.4 \AA , разделенные окнами диаметром 4.2 \AA , а в случае цеолита Х $\sim 13 \text{ \AA}$ и 7.4 \AA соответственно. Кроме упомянутых больших полостей в обоих цеолитах имеются малые полости диаметром 6.6 \AA (содалитовые ячейки) с входными окнами диаметром 2.2 \AA .

Ультрадисперсный CdS получен нами посредством следующих реакций в водных растворах:



Символы Na и Cd перед названием цеолита указывают катионную форму. Для увеличения содержания CdS реакция может быть повторена. Визуально появление CdS в цеолитах можно контролировать по бледно-желтой окраске кристаллов, которые в исходном состоянии бесцветны.

В настоящей работе измерялись спектры поглощения (СП), комбинационного рассеяния (СКР) и фотопроводимости (СФ) получен-

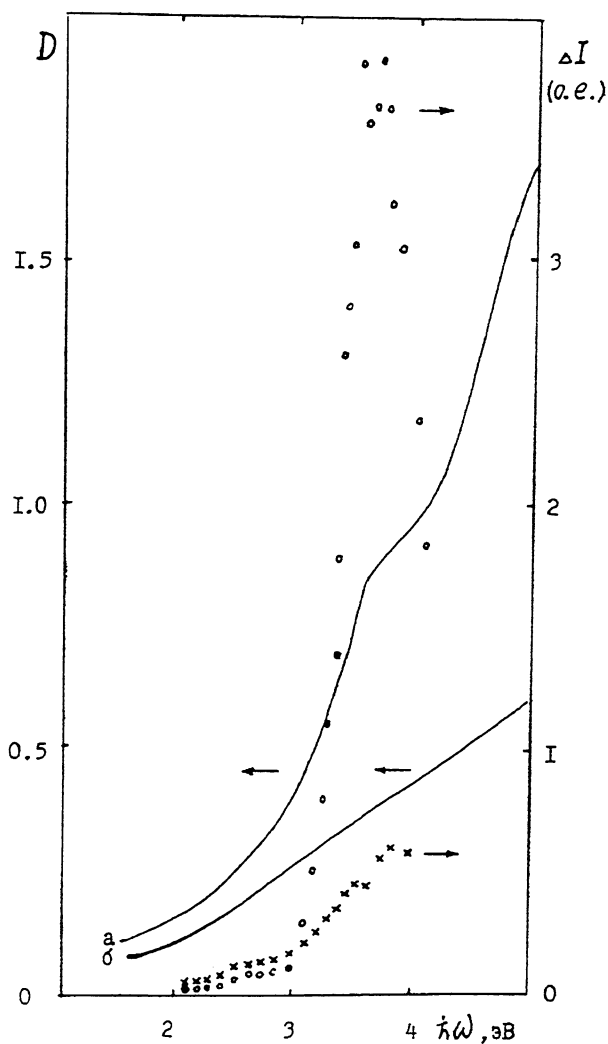


Рис. 1. Спектры оптической плотности монокристаллов λ -CdS (a), A-CdS (б) и фототока - X-CdS (o), A-CdS (x).

ных кристаллов A-CdS и X-CdS. Соответствующие спектры исходных цеолитов мы не приводим, т. к. их интенсивность либо ничтожно мала (СП, СКР) в измеренном частотном диапазоне, либо эффект отсутствует вовсе (СФ).

Все измерения проводились на монокристаллах размерами ~ 30 - 50 мкм. Измерительные установки, предназначенные для работы с микрообразцами, представляли собой самостоятельно сконструированные комбинации оптически согласованных стандартных микроскопов и монохроматоров, выпускаемых ЛОМО. С деталями измерений СФ микрокристаллов можно ознакомиться в [7].

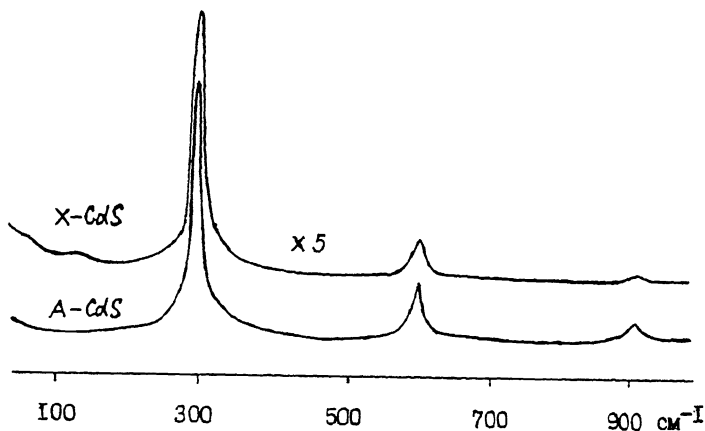


Рис. 2. СКР монокристаллов X- CdS и A- CdS (в низкочастотной области спектра использовались данные СКР соответствующих кристаллических порошков), $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$.

СП измерялись в диапазоне 1–5 эВ. В СП X- CdS отчетливо проявляется полоса ~ 3.7 эВ (рис. 1). Подобная полоса ~ 3.5 эВ наблюдалась в спектрах диффузного отражения кристаллических порошков цеолита типа Y, содержащего в содалитовых ячейках кластеры $(CdS)_4$ [8], имеющие форму слегка искаженного куба. (Структура цеолита Y подобна структуре цеолита X). Метод получения таких кластеров существенно отличается от метода, примененного в настоящей работе. Однако, вероятно, вследствие предпочтительного расположения катионов кадмия в содалитовых ячейках цеолитов CdX и CdY [9] в полученных нами кристаллах X- CdS образуются кластеры $(CdS)_4$, как и в [8]. При этом в больших полостях, по-видимому, также образуются кластеры CdS , размер и структура которых неизвестны.

По данным СП минимальных частиц CdS , полученных в коллоидных растворах ($\sim 28 \text{ \AA}$ [1], $\sim 15 \text{ \AA}$ [2]) и в стеклах ($\sim 24 \text{ \AA}$ [3]), полоса поглощения, обусловленная переходом между верхним заполненным и нижним свободным размерно-квантованными уровнями, расположена при ~ 3.5 эВ, ~ 4.0 эВ и ~ 3.5 эВ соответственно. Исходя из этих данных, можно было бы ожидать более высокоэнергетического положения аналогичной полосы для кластеров $(CdS)_4$, чем у наблюдаемой нами полосы ~ 3.7 эВ. В работе [8] было высказано предположение о сильном взаимодействии кластеров $(CdS)_4$ в соседних содалитовых ячейках, что и приводит к понижению энергии рассматриваемого перехода. Ниже нами будет подтверждено наличие такого взаимодействия.

В СП кристаллов A- CdS полосы, подобной наблюдавшейся в СП X- CdS , не обнаружено, виден лишь монотонный рост поглощения с увеличением (рис. 2). Отсутствие полосы ~ 3.7 эВ в СП A- CdS связано, на наш взгляд, с малым количеством или от-

существованием кластеров $(CdS)_4$ в содалитовых ячейках цеолита А вследствие малого количества катионов Cd^{2+} в содалитовых ячейках CdA [10]. Кластеры CdS в цеолите А, на наш взгляд, образуются в основном в больших полостях.

На рис. 2 представлены СКР монокристаллов А- CdS и Х- CdS . В обоих спектрах отчетливо проявляется эффект резонансного комбинационного рассеяния на колебании с частотой 302 см^{-1} . Близость наблюдаемой частоты и частоты LO -фонона кристалла CdS 305 см^{-1} [11] говорит о близости межатомных расстояний в кластерах и в кристалле. Полуширины полос 302 см^{-1} в А- CdS и Х- CdS составляют $\sim 12\text{ см}^{-1}$ и $\sim 15\text{ см}^{-1}$ соответственно. Более широкие полосы в случае Х- CdS , на наш взгляд, подтверждают представления о кластерах $(CdS)_4$ в содалитовых ячейках цеолита Х, сильно взаимодействующих друг с другом, а также с матрицей. Для кластеров CdS в больших полостях цеолита А оба типа взаимодействия должны быть несколько слабее.

Наиболее ярко эффекты взаимодействия кластеров CdS в цеолитах проявились в обнаруженных и исследованных нами фотоэлектрических свойствах кристаллов А- CdS и Х- CdS . На рис. 1 представлены СФ монокристаллов А- CdS и Х- CdS . Они довольно хорошо коррелируют с соответствующими СП этих кристаллов, причем пик $\sim 3.7\text{ эВ}$ в СФ Х- CdS более ярко выражен, чем в СП. Как и следовало ожидать, более сильный фототок наблюдается в случае Х- CdS , где взаимодействие между кластерами сильнее. Интересно отметить, что кристаллы Х- CdS в несимметричных контактах проявляют фотоэдс $\sim 0.3\text{ В}$ со спектральной чувствительностью, несколько сдвинутой в сторону высоких энергий относительно СФ.

Механизм фотопроводимости в Х- CdS нам представляется достаточно простым. Взаимодействие между кластерами $(CdS)_4$ (расстояние между ближайшими атомами Cd в соседних содалитовых ячейках составляет $\sim 6\text{ \AA}$ [10]) приводит к образованию минизон из размерно-квантованных электронных состояний кластеров, по которым и осуществляется фотопроводимость.

Таким образом, рассмотренные нами системы представляют собой новый тип полупроводниковых сверхрешеток – трехмерные кластерные сверхрешетки. Обнаружение фотоэффекта в таких системах интересно не только с научной точки зрения, но и в совокупности с обнаруженным ранее обратимым фотопотемнением цеолитов, содержащих кластеры селена [12], демонстрирует возможность практического применения наноструктур на основе цеолитов в качестве новых фоточувствительных сред.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Rossetti R., Hull R., Gibson J.M., Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 552.

- [2] H e n g l e i n A. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 1861.
- [3] Е к и м о в А.И., Е ф р о с А.Л., О н у - ш ч е н к о А.А. // Sol. St. Comm. 1985. V. 56. P. 921.
- [4] Богомоллов В.Н. // УФН. 1978. Т. 124. С. 171.
- [5] Алексеев Ю.А., Богомоллов В.Н., Жу - кова Т.Б., Петрановский В.П., Рома - нов С.Г., Холодкевич С.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. С. 418.
- [6] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
- [7] Марков В.Н., Соловьев В.Г. // ПТЭ. 1990. № 5. С. 232.
- [8] H e r r o n N., W a n g Y., E d d y M.M., S t u c k y G.D., С о х D.E., M o l l e r K., B e i n T. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 530.
- [9] C a l l i g a r i s M., N a r d i n G., R a n - d a c c i o L., Z a n g r a n d o E. // Zeoli - tes. 1986. V. 6. P. 439.
- [10] C u s k e r L.B., S e f f K. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 166.
- [11] C e l l B., D a m e n T.C., P o r t o S.P.S. // Phys. Rev. 1966. V. 144. P. 771.
- [12] Богомоллов В.Н., Поборчий В.В., Хо - лодкевич С.В., Шагин С.И. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. С. 439.

Поступило в Редакцию

5 марта 1991 г.