

КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СВЕРХРЕШЕТКИ $\text{NaX} - \text{Se}$

В.Н.Богомолов, В.В.Поборчий, С.В.Холодkevич

При заполнении каналов изотропной матрицы цеолита NaX селеном получены анизотропные кристаллы $\text{NaX} - \text{Se}$. Измерены их спектры КРС, отражения и пропускания. Из данных по оптическим свойствам и геометрии матрицы делается вывод о сверхрешеточной структуре кристаллов $\text{NaX} - \text{Se}$. Особенности в области края поглощения интерпретируются как проявление минизонной структуры энергетического спектра $\text{NaX} - \text{Se}$.

В работе [1] на примере селена, введенного под давлением из расплава в регулярную систему каналов цеолита $\text{NaX}^{1)}$, впервые была продемонстрирована возможность получения новых полупроводниковых кристаллов ($\text{NaX} - \text{Se}$), стабилизированных в диэлектрических матрицах кристаллов цеолитов.

В настоящей работе Se вводился в каналы цеолита путем адсорбции. Хотя рентгенограмма порошка $\text{NaX} - \text{Se}$ показала, что образец является кристаллическим веществом, провести детальное исследование структуры на монокристаллах $\text{NaX} - \text{Se}$ из-за их малых размеров (30–40 мкм) пока не удалось. Однако определенные выводы о структуре $\text{NaX} - \text{Se}$ можно сделать, используя данные по оптическим свойствам этих кристаллов и особенности структуры матрицы.

Как было показано в [3], частоты собственных колебаний Se в $\text{NaX} - \text{Se}$ и в тригональном Se совпадают. В соответствии с современными представлениями о влиянии межцепочечного взаимодействия на частоты колебаний цепей Se [4] из этого совпадения можно сделать вывод, что Se в каналах цеолита расположен подобно тригональной модификации селена, т.е. в виде параллельных спиральных цепей. Такое заполнение каналов накладывает определенные ограничения на возможности распределения Se в цеолитовой матрице, так как каналы расположены вдоль осей второго порядка алмазоподобной решетки цеолита NaX , пересекаясь в полостях (рис.1), и предельное заполнение некоторого канала бесконечными цепями Se исключает аналогичное заполнение всех каналов, пересекающих данный. Существует лишь два способа распределения Se в NaX , удовлетворяющих этому условию и не оставляющих пустых полостей: 1) цепи Se расположены только вдоль одной из осей второго порядка в параллельных каналах; 2) заполнение идет слоями произвольной толщины, параллельными одной из плоскостей (111) цеолита, причем в одном слое цепи Se во всех каналах параллельны друг другу и повернуты на 120° относительно цепей соседнего слоя. В обоих случаях кристаллы $\text{NaX} - \text{Se}$ должны проявлять анизотропию. Действительно, анизотропия была обнаружена по спектрам отражения (рис.2) от поверхности свежего скола монокристалла $\text{NaX} - \text{Se}$ при нормальном

¹⁾ Структура цеолитов подробно рассматривается в [2].

падении света на образец во взаимно перпендикулярных поляризациях, в то время как матрица NaX оптически изотропна.

Исходя из того, что каналы цеолита заполняются параллельными цепями Se, можно вычислить предельно возможную степень заполнения матрицы селеном. Из геометрии каналов NaX и цепей Se следует, что в одном канале может поместиться не более четырех цепей Se, а вдоль канала на "эффективной длине" одной полости укладывается 5,3 спирально упакованных атома Se; отсюда, предельная степень заполнения $n = 21,2$ ат/пол, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $n = 20 - 21$ ат/пол. Это также подтверждает высказанное предположение о структуре NaX-Se. Следует отметить, что электронным взаимодействием четверок селеновых спиралей из разных каналов можно пренебречь, так как они отделены друг от друга стенками цеолита на расстояния $\sim 10 \text{ \AA}$.

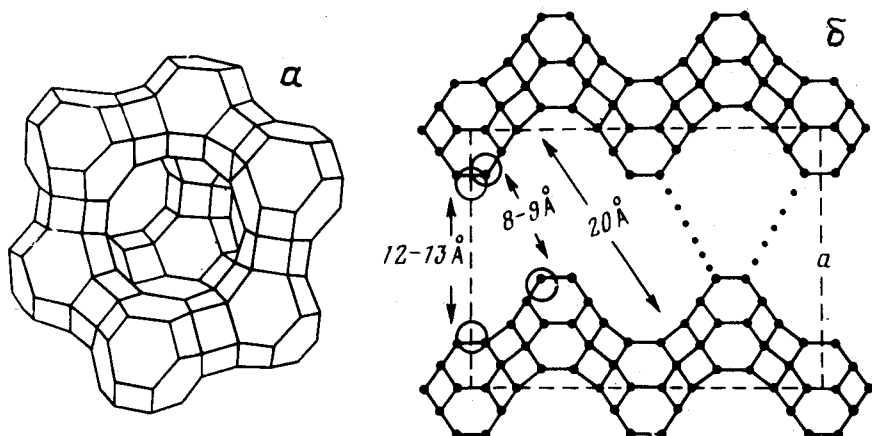


Рис.1. Матрица цеолита NaX: *a* – фрагмент структуры; *b* – проекция элементарной ячейки на плоскость (110), пунктиром схематически выделена проекция одной полости

Интересным свойством цепей Se в канале цеолита NaX является то, что они находятся в периодическом потенциальном поле, обусловленном цеолитовой матрицей. Период решетки NaX вдоль оси второго порядка составляет $17,5 \text{ \AA}$, что заметно превышает период спирали Se $4,95 \text{ \AA}$. Очевидно, что NaX-Se представляет собой структурную сверхрешетку (СР). Возникает вопрос, могут ли в подобной системе проявиться электронные свойства СР.

Тригональный селен является дырочным полупроводником, у которого при комнатной температуре подвижность дырки вдоль цепочки $\mu_{\parallel} = 30 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{сек}$ [6], а эффективная масса дырки, вычисленная для одной цепочки, $m_{\parallel} = 2 m_0$ [5]. Используя эти значения для оценки неопределенности энергии дырки ΔE в NaX-Se получаем: $\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar e}{m_{\parallel} \mu_{\parallel}} \sim 10^{-2} \text{ эВ}$. Основной вклад в периодический потенциал, создаваемый цеолитовой матрицей обусловлен, по-видимому, электростатическим полем структурных катионов Na^+ , регулярно расположенных в каналах цеолита. Как следует из данных работы [7] по величине электростатического потенциала, создаваемого ионами в каналах цеолита NaX, ам-

плитуда предполагаемого потенциала $CP A \gg \Delta E$, что говорит о возможности разрешения минизонной структуры по крайней мере валентной зоны. Провести аналогичную оценку для электрона не представляется возможным из-за отсутствия надежных данных по μ электрона в тригональном Se.

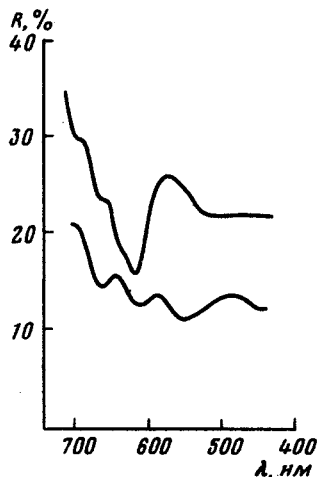


Рис.2. Спектры отражения монокристалла NaX – Se для взаимно перпендикулярных поляризаций падающего света, полученные на микроспектрорефлектометре "Блеск" [9]; область фотометрирования ~ 2 мкм

В спектре пропускания монокристалла NaX – Se толщиной ~ 10 мкм (рис.3) видны ступеньки 1,69, 1,77 и 1,88 эВ в области края поглощения. При этом, начало интенсивного роста поглощения соответствует энергии $E_{g_0} = 1,9$ эВ¹⁾, что практически совпадает с шириной запрещенной зоны тригонального Se [6]. Таким образом, ступеньки поглощения расположены с длинноволновой стороны от E_{g_0} и спектр поглощения NaX – Se имеет вид аналогичный спектру поглощения CP с ковариантной модуляцией зон [10], т.е. ступеньки поглощения могут быть интерпретированы как проявление минизонной структуры сверхрешетки с потенциалом CP электростатической природы.

Следует отметить, что электроны и дырки в канале цеолита находятся в условиях размерного квантования при движении поперек цепочки. Этот эффект также мог бы повлечь за собой появление структуры в спектре поглощения, но структура, обусловленная размерным квантованием, не может иметь длинноволновый сдвиг относительно края поглощения массивного полупроводника.

¹⁾ E_{g_0} определялось по методу Фокса [8] из спектров диффузного отражения порошка NaX – Se.

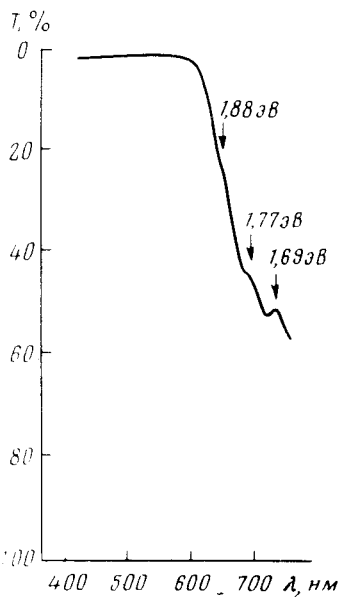


Рис.3. Спектр пропускания монокристалла NaX — Se ($d \sim 10$ мкм), полученный на микро-спектрофотометре "Марш" [9]; область фотометрирования ~ 2 мкм

Таким образом, полученные результаты дают основание рассматривать NaX — Se, как полупроводник, обладающий структурой и электронными свойствами сверхрешетки.

Авторы приносят благодарность Л.С.Агроскину и Л.П.Раутиан за содействие в проведении измерений спектров отражения и пропускания, а также Г.Б.Будровскому за полезные дискуссии при обсуждении результатов.

Физико-технический
институт им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 марта 1980 г.

Литература

- [1] В.Н.Богомолв, Э.Л.Луценко, В.П.Петрановский, С.В.Холодкевич. Письма в ЖЭТФ, **23**, 528, 1976.
- [2] Д.Брек. Цеолитовые молекулярные сита. М., изд. Мир, 1976.
- [3] В.Н.Богомолв, А.И.Задорожний, В.П. Петрановский, А.В.Фокин, С.В.Холодкевич. Письма в ЖЭТФ, **29**, 411, 1979.
- [4] R.M.Martin, G.Lucovsky, K.Helliwell. Phys. Rev., B., **13**, 1383, 1976.
- [5] D.J.Olechna, R.S.Кнох. Phys. Rev., **140**, A986, 1965.
- [6] J.Stuke. In: Selenium, ed. by R.A.Zingaro and W.C.Cooper. New York, 1974, p.174.
- [7] E.Dempsey. Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 1968, p.293.
- [8] P.D.Fochs. Proc. Phys. Soc. B, **69**, part I, 70, 1956.
- [9] Л.С.Агроскин, Г.В.Папаян. Цитофотометрия. Л., изд. Наука, 1977.
- [10.] А.Я.Шик. ФТП, **8**, 1841, 1974.