

Hzsm-5 和 Y 沸石中 Se 链的吸收和喇曼光谱*

林兆军 王占国 李国华¹ 陈伟 林兰英

(中国科学院半导体研究所 半导体材料国家开放实验室 北京 100083)

(1 中国科学院半导体研究所 半导体超晶格国家开放实验室 北京 100083)

摘要 本文用扩散的方法,在 HZSM-5 和 Y 沸石中制备了具有不同 Se 组分的 Se 链样品,并对样品进行了吸收和喇曼光谱测试。结果表明:制备的样品均为非晶 Se 链结构,随制备条件的不同,非晶 Se 链的混乱度有所不同。

PACC: 7890, 8120, 7830

1 引言

低维物理系统的研究已引起人们的广泛重视。在制备低维物理系统的众多方法中,通过扩散的方法往沸石的孔穴或孔道中填入材料原子或分子,形成零维的团簇和一维的量子线是一种新颖有效的手段。用此方法在各种沸石中形成 Se 链的研究已有很多报道^[1~6]。这些工作包括在 Mordenite 沸石中形成孤立 Se 链的研究,研究发现孤立 Se 链中的电子特性类似于非晶 Se 中的电子。还有证实了在 X 和 Y 等沸石中形成了 Se 链结构,并研究了这些 Se 链结构中的电子特性。我们的工作是基于以下几点考虑:(1) 在同一沸石中,不同的 Se 与沸石重量比率(Se 组分)对所生成的 Se 链是否有影响?(2) 具有不同硅铝比的沸石对生成的 Se 链有何影响?(3) 不同的扩散温度和时间对生成的 Se 链有否影响?为此,我们用了硅铝比差别比较大的 Y 及 HZSM-5 两种不同沸石,在 HZSM-5 沸石中制备了对应三种不同 Se 组分的链结构,并且在制备过程中采用了不同的扩散温度和时间。我们的工作表明:所制备的 Se 链都是非晶结构,只是随制备条件的不同,非晶 Se 链的混乱度有所不同。

2 实验

实验所用材料包括双 Se₈ 环粉末(纯度 99.95%),Y 型沸石粉末(SiO₂:Al₂O₃=10)和 HZSM-5 沸石粉末(SiO₂:Al₂O₃=300)。上述粉末颗粒度均为 1 μm 左右。

* 中国科学院院长基金特别支持项目

林兆军 男, 1962 年生, 博士生, 现从事半导体团簇物理的研究

王占国 男, 1938 年生, 中国科学院院士, 从事半导体材料物理的研究

1996 年 3 月 25 日收到初稿, 1996 年 5 月 16 日收到修改稿

样品制备的第一步是对沸石粉末进行脱水处理。将沸石粉末放入真空系统中，在抽气条件下，升温到400℃（Y型沸石为300℃），并恒温两小时。然后以一定的重量比混合脱水的沸石粉末和Se粉末，形成具有一定Se组分的混合粉末，研磨两小时。接着把混合粉末放入石英管中抽真空烧结封管，封管时管内真空间度可达 6.7×10^{-3} Pa。最后将封管的样品放入控温炉内，升温到300℃和400℃，恒温8小时和20小时，然后缓慢降温到室温。

吸收光谱的测试是把样品粉末配成溶液，在室温，用HITACHI340测定样品溶液的吸收及透射光谱。测量光谱波段：300~800nm，在此波段沸石粉末基本无吸收。由于沸石及Se粉末都不与水发生作用，因此溶于水后的样品特性不发生变化。为了消除粉末样品颗粒对光散射作用的影响，先测量样品溶液的透射光谱。在红外波段，样品基本没有光吸收，透射光的减弱主要是由样品颗粒的散射所致，稀释样品溶液，使之在红外波段透射光的减弱近乎为零，这时测定已稀释溶液的吸收光谱可不考虑样品颗粒对光散射作用的影响。

喇曼光谱的测量是将粉末样品压片，在室温，采用SP-165-09Ar⁺激光器的488.0nm线激发样品，其功率大约8mW，散射光通过JY-HRD-2系统收集。

3 结果与讨论

由于沸石材料的喇曼光谱强度比较弱^[3]，因此，可以不考虑衬底材料沸石的喇曼光谱。图1是扩散前单质Se的喇曼光谱，图2是扩散后所制备样品的喇曼光谱。由图1和图2比较看出，扩散前后Se的结构发生了变化。图3是把所制备样品配成稀溶液后测试的吸收光谱。图3表明：所制备样品的吸收边接近三角Se(t-Se)结构的吸收边^[1]，因此，可以推断这些样品中的Se具有链的结构。又从图2喇曼光谱看出，仅有一较宽的谱带存在，其谱峰大约在262cm⁻¹处，它与非晶Se唯一的谱带（谱峰在256cm⁻¹）相对应^[3]，这一谱带对应非晶Se近程有序的特征振动模^[7]。特别是谱峰的展宽，说明振动模对应的声子不具有确定的动量，从而我们推断：所制备的样品都是非晶Se链结构。图4是喇曼光谱中唯一谱带的积分强度与沸石(HZSM-5)样品中Se组分的关系，图4表明谱峰强度与Se组分有近似正比关系，这是由于非晶Se是近程有序的结构，如以近程有序尺度范围内的Se原子作为非晶原胞，那么随Se组分增大，非晶原胞的密度要相应增大，从而导致散射光强度的增大。

图3表明：对应同一沸石(HZSM-5)，曲线c相对曲线a,b吸收边发生红移，这是由于曲线c对应较大的Se组分，从而使非晶原胞的密度增大，非晶原胞间的距离变小且相互作用增强，导致非晶Se链的能带变宽，吸收边发生红移。曲线a,b的吸收边基本一致，这可能是由于当Se组分小到一定程度，非晶Se原胞间距离的变化对原胞间的相互作用没有影响。比较图3中的曲线c和d，Y沸石中Se的组分大于HZSM-5沸石中Se的组分，可曲线d相对c吸收边出现了蓝移。我们认为：由于HZSM-5沸石的孔径仅有0.54nm^[8]，窗口直径更小，

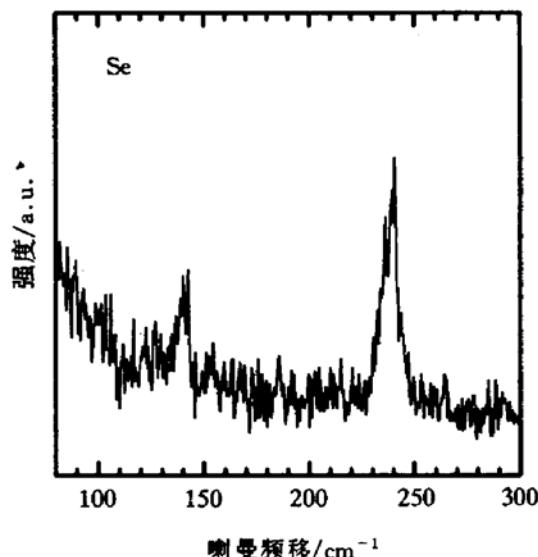


图1 Se单质(双Se₈环)的喇曼光谱

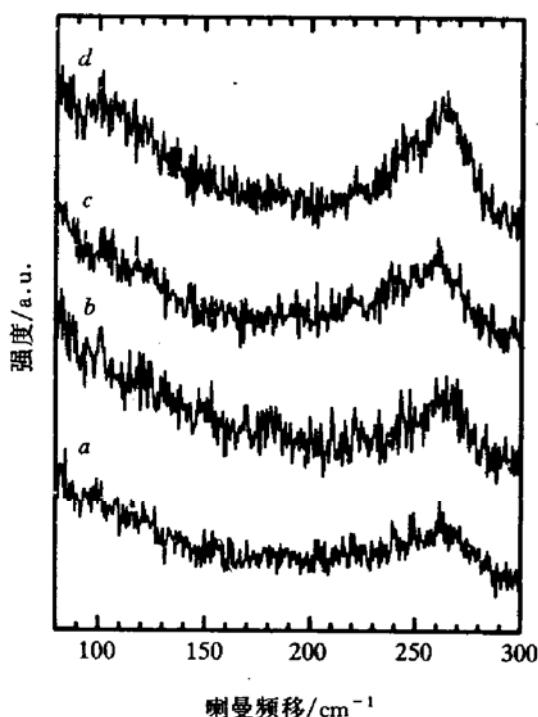


图 2 制备样品的喇曼光谱

- a: HZSM-5 沸石, 5Wt% Se, 扩散温度 400℃, 时间 8 小时;
 b: HZSM-5 沸石, 10Wt% Se, 扩散温度 400℃, 时间 8 小时;
 c: HZSM-5 沸石, 20Wt% Se, 扩散温度 400℃, 时间 20 小时;
 d: Y 沸石, 25Wt% Se, 扩散温度 300℃, 时间 20 小时.

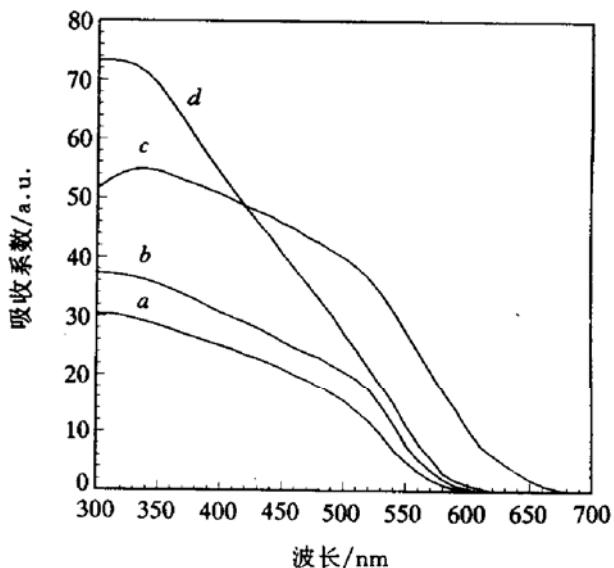


图 3 制备样品的吸收光谱

- a: HZSM-5 沸石, 5Wt% Se;
 b: HZSM-5 沸石, 10Wt% Se;
 c: HZSM-5 沸石, 20Wt% Se;
 d: Y 沸石, 25Wt% Se.

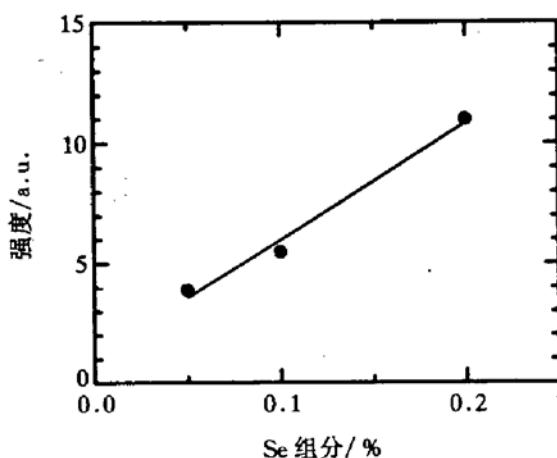
Se 是以气态的方式扩入沸石孔穴中的, 而最小的气态 Se 分子是 Se_2 , 不可能有 Se_2 分子填入 HZSM-5 沸石孔穴内, 因此, 对于 HZSM-5 沸石, 仅有非晶 Se 链结构存在. 对于 Y 沸石, 其孔径和窗口直径分别为 1.18nm 和 0.74nm ^[8], Se_2 分子可填入孔穴内形成 Se_8 环团簇, 因此, 在 Y 沸石中, 有非晶 Se 链和 Se_8 环团簇两种结构存在, 这样就降低了非晶 Se 原胞的密度, 使非晶原胞间的相互作用减弱, 从而吸收边发生蓝移.

由喇曼光谱和吸收光谱的分析我们认为: 尽管 Y 沸石与 HZSM-5 沸石硅铝比差别较大, 但都形成了非晶 Se 链结构. 因此, 沸石硅铝比的差别对所生成 Se 链的结构没有什么影响.

4 结论

图 4 HZSM-5 沸石样品的喇曼积分强度

我们用 Y 和 HZSM-5 两种沸石制备了具有不同 Se 组分的 Se 链样品, 通过分析这些样品的吸收和喇曼光谱, 我们可得出结论: 在 Y 和 HZSM-5 两种沸石上生长的 Se 链为非晶 Se 链, 随 Se 组分的不同和制备条件的变化, 非晶 Se 链原胞间的相互位置及距离发生相应变化, 即非晶 Se 链的混乱度有所不同.



参 考 文 献

- [1] John B. Parise, James E. MacDougall, Norman Herron *et al.*, Inorg. Chem., 1988, **27**: 221.
- [2] V. N. Bogomolov, S. V. Kholodkevich, S. G. Romanov *et al.*, Solid State Communications, 1983, **47**(3): 181.
- [3] V. N. Bogomolov, V. V. Poborchy, S. G. Romanov *et al.*, J. Phys. C: Solid State Phys., 1985, **18**: L313.
- [4] Yoshinori Katayama, Makoto Yao, Yoshitami Ahro *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan, 1989, **58**(5): 1811.
- [5] Kozaburo Tamura, Shinya Hosokawa, Hirohisa Endo *et al.*, Journal of Physical Society of Japan, 1986, **55**(2): 528.
- [6] Y Nozue, T Kodaira, O Terasak *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter, 1990, **2**: 5209.
- [7] V. N. Bogomolov, V. V. Poborchil, S. V. Kholodkevich *et al.*, J. E. T. P. Lett., 1983, **38**(9), 532.
- [8] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗, 等著, 沸石分子筛的结构与合成, 吉林: 吉林大学出版社(1987), 第一章, 1~47.

Absorption and Raman Spectra of Se Chains in Zeolites HZSM-5 and Y

Lin Zhaojun, Wang Zhanguo, Li Guohua¹, Chen Wei and Lin Lanying

(Laboratory of Semiconductor Materials Sciences, Institute of
Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

(1 National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute
of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beiging 100083)

Received 25 March 1996, revised manuscript received 16 May 1996

Abstract Samples with different Se content have been prepared by diffusion method loading Se into zeolites HZSM-5 and Y. The absorption and Raman spectra of the prepared samples have been measured. The results show that amorphous Se chains are formed in the zeolites, and the chaotic extent of amorphous Se chains is different with the different preparing conditions.

PACC: 7890, 8120, 7830