

УДК 549.621.51:535[34+683]

©1993

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ И ИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КАТОДОХРОМНЫХ СОДАЛИТАХ

В. П. Денкс

Для катодохромных запоминающих сред на основе содержащих ионы I^- , Br^- или Cl^- алюмосиликатов (нестехиометрических содалитов) методами оптической спектроскопии исследованы основные электронно-дырочные и ионные процессы и проанализированы зависимости от температуры (4.2–600 К) эффективности радиационного создания локализованных (автолокализованных) электронов, F -центров и дырочных центров окраски.

Интерес к исследованию нестехиометрических галогенсодалитов (далее кратко — содалиты) $Na_6Al_6Si_6O_{24}(NaX)_{2n}$, где $X=Cl, Br$ или I , обусловлен тем обстоятельством, что уже более четверти века они продолжают оставаться наилучшими катодохромными средами для запоминающих устройств [1,2]. На первой, быстро насыщающейся и фотообратимой стадии окрашивания в содалитах создаются электронные F -центры окраски с концентрацией N_F , превышающей 10^{18} см^{-3} (так называемый фотостираемый катодохромизм). На второй, приблизительно линейной и термообратимой стадии N_F приближается к 10^{20} см^{-3} (термостираемый катодохромизм). Для достижения таких рекордных параметров материал должен иметь определенный химический состав: в химической формуле содалита $n \simeq 0.8$ и $n \simeq 0.5$ для вышеперечисленных типов катодохромизма соответственно [2].

Особенностью кристаллической структуры содалита является образование алюмосиликатным каркасом (его химический состав $Al_6Si_6O_{24}$) трехмерной системы полостей (ячеек) с внутренним диаметром $\sim 6.6 \text{ \AA}$ [3]. Полости соединяются друг с другом (по направлениям типа (III)) шестичленными кислородными окошками с диаметром $\sim 2.5 \text{ \AA}$. При $n = 1$ и $n = 0$ в химической формуле имеем соответственно стехиометрический содалит и цеолит Ж [4], а при $0 < n < 1$ — твердофазный раствор содалита и цеолита, в котором в общем алюмосиликатном каркасе статистически перемешаны ячейки с содалитовым $(Na^+)_4X^-$ и цеолитовым $(Na^+)_3$ заполнением [2]. Суммарное число ячеек в Br -содалите $\simeq 2.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [3].

При радиационном облучении содалитов в районе комнатных температур электроны запасаются в дефектных ячейках с вакансией галогена (создаются F -центры; $F \equiv V_a^+e^-$ [1,2]), а дырки — либо в ячейках с вакансией натрия (V_F -центры, т.е. основные дырочные центры первой стадии;

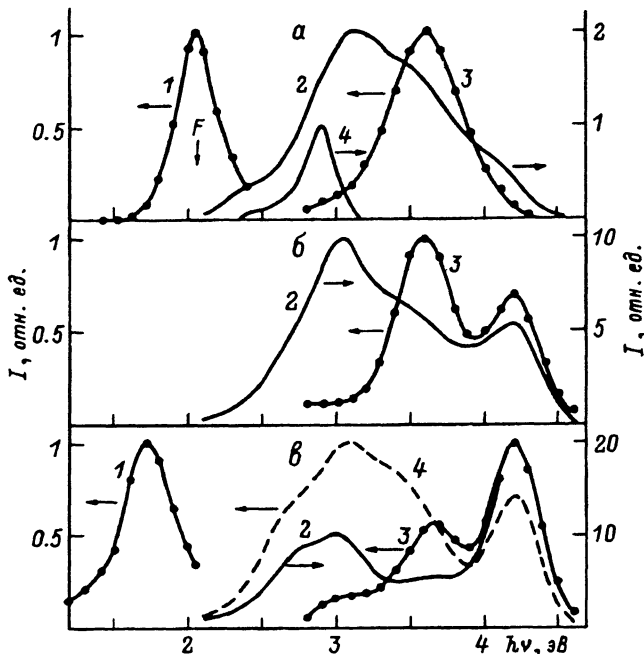


Рис. 1. Спектры стимуляции свечения (1) и излучения (2-4) I-содалита и цеолита Ж (4а): рентгенолюминесценция (2, 4а), фотостимулированная люминесценция (3) и туннельная люминесценция (4е).

Стрелкой обозначено положение F-полосы при 90 К. а — 300, б — 90, в — 4.2 К.

$V_F \equiv X^0V_C^-$ [2,5], либо же на более сложных молекулярных галоидных центрах (основной дырочный центр второй стадии X_2^-) [2,6].

В настоящей работе на основе анализа новых экспериментальных результатов и известных ранее данных сделана попытка построения общей схемы основных физических процессов, протекающих в радиационно-возбуждаемых содалитах при температурах $T = 4.2 \div 600$ К.

Как и в предыдущих работах, объектами исследования служили преднамеренно нелегированные порошковые и керамические [7] содалиты с химическим составом $n \approx 0.4 \div 0.8$. Образцы облучались рентгеновской радиацией (аппарат УРС-1, 50 кВ, 18 мА) в течение различных времен (до 8 ч) при различных температурах (см. ниже). За концентрацией F-центров при $T \geq 90$ К следили путем регистрации спектров поглощения (спектрофотометр «Specord» М40), при более низких температурах — с помощью чувствительного метода фотостимулированной люминесценции (ФСЛ). В приводимые ниже спектры внесены все необходимые поправки, за исключением спектров стимуляции ФСЛ при 4.2 К.

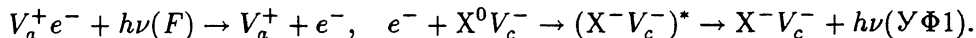
1. Люминесценция галоидных центров

За катодохромизм содалитов ответствен в первую очередь щелочно-галоидный (NaX) компонент их структуры [2,8], поэтому изучение «галоидной» люминесценции оказывается очень полезным для исследования физических процессов в этих сложных системах.

Введение компонента NaX в полости содалитового каркаса приводит к двум «люминоесцентным» последствием [5,9]. Усиливаются в несколько раз видимое свечение собственных дефектов каркаса (доминирующая полоса находится при ≈ 2.9 эВ): в качестве примера на рис. 1, а приведены спектры рентгенолюминесценции цеолита Ж (кривая 4) и I-содалита (кривая 2). Но самое главное то, что в ультрафиолетовой (УФ) области появляются новые полосы излучения (кривые 2а на рис. 1, 2 для I- и Vg-содалита соответственно). Полосы при 3.1, 3.7 и 3.6 эВ (далее — УФ1 полосы) в Cl-, Vg- и I-содалите соответственно обусловлены излучательными переходами в ячейках, содержащих ион галогена рядом с вакансией натрия (центры $X^-V_c^-$). УФ2 полосы расположены при 3.4, 4.6 и 4.2 эВ в Cl-, Vg- и I-содалите соответственно.

При оптическом освобождении электронов в окрашенных содалитах наблюдается интенсивная электронная рекомбинационная люминесценция (электронная ФСЛ). В случае комнатных температур в спектре стимуляции присутствует только F-полоса (см. кривые 1а на рис. 1, 2 для I- и Vg-содалита соответственно), а в спектре излучения доминирует УФ1 полоса (кривые 3а рис. 1, 2 для I- и Vg-содалита соответственно).

Поскольку при этом временные зависимости падения интенсивности ФСЛ и концентрации F-центров практически совпадают [9], то излучательный процесс описывается элементарной реакцией



При понижении температуры эксперимента (рентгенизация образца и оптическая стимуляция) до гелиевых температур в спектре ФСЛ содалитов появляются и УФ2 полосы (кривые 3б и 3в на рис. 1 и кривые 3б на рис. 2 для I- и Vg-содалита соответственно). Положения максимумов этих полос и их полуширины [8] очень близки к таковым же величинам

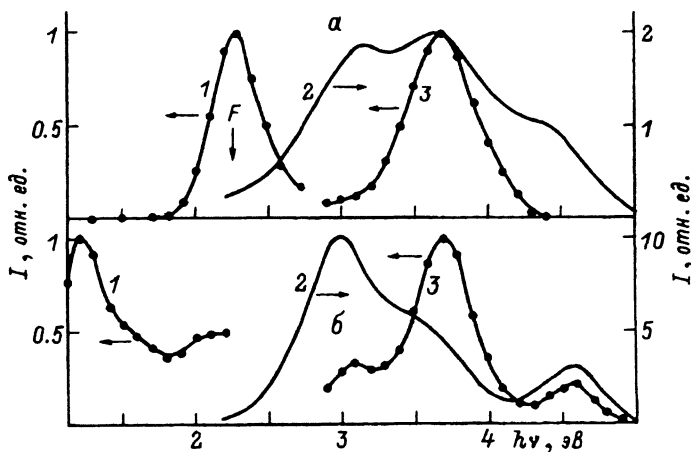


Рис. 2. Спектры стимуляции свечения (1) и излучения (2, 3) Vg-содалита: рентгенолюминесценция (2) и фотостимулированная люминесценция (3).

Стрелкой обозначено положение F-полосы при 90 К. а — 300, б — 4.2 К.

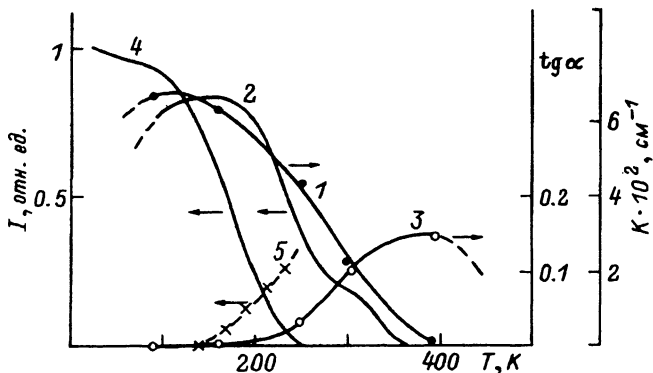


Рис. 3. Температурные зависимости создания F -центров на первой (1) и второй (3) стадиях окрашивания, интенсивности фотостимулированной с F -центрами люминесценции (2), изотропного отжига ЭРП-сигнала центров $(\text{Na}^+)_{3e^-}$ (4) и нарастание ЭПР-сигнала F -центров (5) в I-содалитах с $n \approx 0.5 \div 0.7$.

для излучательной рекомбинации электронов с V_k -центрами (дырочными молекулярными центрами X_2^-) в соответствующих щелочно-галогидных кристаллах (ШГК): NaCl, NaBr и NaI (см., например, [10]). Поскольку центры X_2^- эффективно создаются в содалитах в процессе радиационного облучения [2,6], то на основании этих и других результатов в [8] было заключено, что УФ2 полосы свечения в содалитах обусловлены рекомбинациями электронов с дырочными молекулярными центрами X_2^- .

Таким образом, чувствительный метод ФСЛ (температурные и другие зависимости) можно было использовать в содалитах для слежения за концентрациями соответствующих пар центров (радиационных дефектов).

2. Низкотемпературная локализация электронов и дырок

В работе [11] методами ЭПР и люминесцентной спектроскопии было показано, что в I-содалитах ($n \approx 0.4 \div 0.8$) при $T < 100$ К зонные электроны автолокализуются на бездефектных цеолитовых ячейках структуры с образованием центров $(\text{Na}^+)_{3e^-}$. При этом в спектре стимуляции электронной ФСЛ галогидных центров вместо F -полосы ($h\nu_m = 2.08$ эВ при 90 К [12]) появляется и доминирует новая полоса поглощения в инфракрасной (ИК) области (см. переход от кривой 1а к кривой 1в на рис. 1). Рентгенизация объектов при 80, 25 и 4.2 К приводила к западанию в них больших светосумм, энергетический выход (η) этого процесса был не менее 1%. Данные светосуммы могли быть реализованы либо при нагреве (возникала интенсивная термостимулированная люминесценция — ТСЛ), либо при длительном ИК-высвечивании. Часть электронов, освобождающихся при терморазрушении центров $(\text{Na}^+)_{3e^-}$ (кривая 4 на рис. 3), захватывалась галогидными вакансиями с образованием F -центров (кривая 5 на рис. 3). Такая же пересадка электронов происходила и при ИК-высвечивании, как это было показано методами люминесцентной спектроскопии [11].

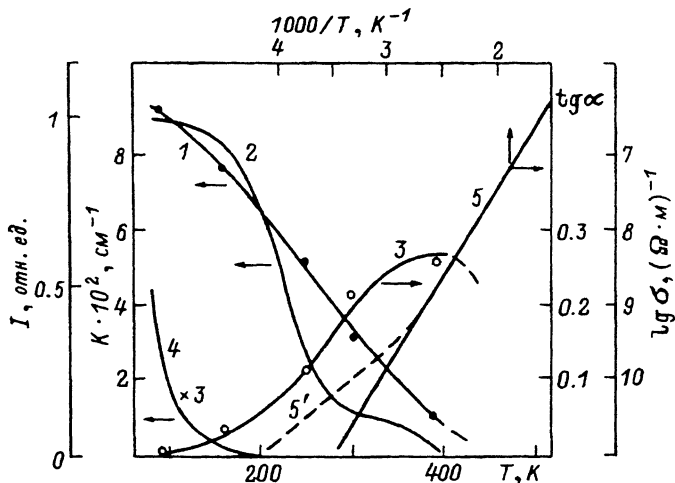


Рис. 4. Температурные зависимости создания F -центров на первой (1) и второй (3) стадиях окрашивания, интенсивности фотостимулированной с F -центров (2) и ИК-центров (4) люминесценции и ионной (катионной) проводимости (5' — 5) в Вг-содалитах с $n \approx 0.5 \div 0.7$, проводимость в стехиометрическом ($n = 1$) Вг-содалите (5).

Совершенно аналогичные оптические явления при температурах 4.2–150 К были наблюдаемы также в Вг- и Сl-содалитах (по данным [13] и настоящей работы). На рис. 2 приведены результаты для Вг-содалита: при 4.2 К в спектре стимуляции электронной рекомбинационной люминесценции бромных центров (кривые 3) появляются дополнительные полосы в ИК-области (переход от кривой 1а к кривой 1б). Соответствующие электронные центры стабильны в Вг-содалите при $T < 100$ К, как свидетельствует температурная зависимость интенсивности ИК-вспышки (кривая 4 на рис. 4). С помощью методов ФСЛ и ТСЛ как в Вг-, так и в Сl-содалите наблюдается при $T < 100$ К пересадка электронов из F -центров на ИК-центры и обратно. Во всех случаях в спектрах излучения доминируют полосы галоидных центров (см., например, для Вг-содалита кривые 3 на рис. 2).

Таким образом, во всех трех содалитах при $T < 100$ К зонные электроны локализируются в основном на бездефектных цеолитовых полостях структуры, причем как минимум для одного объекта (I-содалит) это явление есть автолокализация. Естественно, что при этих температурах часть электронов может быть захвачена и галоидными вакансиями, но поскольку их концентрация примерно на 3 порядка меньше концентрации цеолитовых полостей [2–8], то этот захват не доминирует.

Запасание в содалитах больших светосумм ($\eta \approx 1\%$) при низкотемпературном рентгеновском возбуждении означает локализацию в системе не только электронов, но и адекватного количества дырок. Из сопоставления спектров рентгенолюминесценции, фотостимулированной (электронной рекомбинационной) люминесценции и туннельной люминесценции (сводка таких данных приведена для I-содалита на рис. 1,е) следует с учетом других экспериментальных данных, что дырки в основном локализируются на галоидных центрах (см. выше — центры УФ1 и УФ2) и в

меньшей степени на различных кислородных дефектах алюмосиликатного каркаса.

3. Захват электронов и дырок при промежуточных температурах

В настоящей работе впервые были измерены кривые накопления F -центров окраски в I - и Vg -содалитах, рентгенизуемых при 90, 160, 250, 300 и 390 К. Длительности экспериментов были достаточны для надежного разделения I и II стадий окрашивания.

За концентрацией F -центров, созданных на I стадии, следили по величине поглощения в максимуме F -полосы K (см^{-1}). На рис. 3, 4 приведены зависимости $K(T)$ (кривые 1) для I - и Vg -содалита соответственно. Там же приведены, по данным [13], зависимости интенсивности фотостимулированной с F -центров рекомбинационной люминесценции (кривые 2).

Из этих данных однозначно следует, в согласии с предварительными результатами работы [12], что с наибольшей эффективностью процесс захвата носителей заряда (электронов и дырок) в запоминающих содалитах дорадиационными точечными дефектами (галоидными и натриевыми вакансиями соответственно) протекает при температурах $\approx 100 \div 200$ К. Концентрации, образующиеся при этом F - и V_F -центров, приближаются к $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. практически сравниваются с концентрациями дорадиационных дефектов [2,8]. Поскольку при комнатных температурах энергозатраты на создание пары центров в беспримесных содалитах равны $\epsilon \approx 80 \div 100$ эВ [1,9], то в рассматриваемой температурной области они будут в 3–5 раз меньше. Следовательно, с учетом оцененной в [8,14] ширины запрещенной зоны E_g содалитов в 7.5 эВ получаем, что $\epsilon \approx (3 \div 4)E_g$, т.е. ϵ порядка энергии, затрачиваемой на создание одной электронно-дырочной пары. Иными словами, эффективность окрашивания содалитов на I стадии при $T \approx 100 \div 200$ К практически равна предельно возможной (см., например, [10]).

При $T < 100$ К эффективность создания F -центров в содалитах уменьшается вследствие появления конкуренции со стороны локализации электронов на цеолитовых ячейках структуры (см. раздел 2). Спад же эффективности при $T > 200$ К обусловлен двумя следующими физическими процессами.

Во-первых, из измерений ионной проводимости [15,16] следует, что при $T > 200$ К в нестехиометрических (при $T > 300$ К в стехиометрических) содалитах катионы Na^+ приобретают заметную подвижность (энергии активации $\approx 0.5 \div 0.7$ эВ в ряду I -, Vg -, Cl -содалит). В качестве примера на рис. 4 приведены соответствующие данные для Vg -содалитов (кривые 5', 5). Основной дырочный центр I стадии окрашивания V_F представляет из себя дырку, захваченную катионной вакансией. Попадание диффундирующего катиона Na^+ в полость с V_F -центром разрушает последний, а освобожденная дырка рекомбинирует с F -центром (подробнее см. [8,13]).

Во-вторых, спад заключается в появлении конкуренции со стороны радиационного дефектообразования в щелочно-галоидной подрешетке содалитов (см. ниже).

4. Радиационное дефектообразование в содалитах

В краткой форме этот процесс (термостираемый катодохромизм содалитов) может быть описан следующим образом [2,8]. При любом межзонном возбуждении содалитов дырки из основной валентной (кислородной) зоны захватываются расположенными выше по энергиям уровнями регулярных ионов галогена (X^-), т.е. в содалитовых бездефектных ячейках.¹ В содалитах с $n < 1$ часть кислородных окошек алюмосиликатного каркаса свободна от блокирующих эти окошки катионов Na^+ (при $n = 0.5$ освобождено каждое четвертое окно). При достаточно высоких температурах атомы X^0 диффундируют по полостям структуры до встречи с ионами X^- и образования стабильных молекул X_2^- (аналог H -центра в ШГК). Освобожденные галоидные вакансии превращаются в F -центры при последующем захвате электронов. Реверсивность процесса обеспечивается возвращением назад атомов X^0 после термической или оптической диссоциации молекул X_2^- .

За меру эффективности процесса на данной, приблизительно линейной стадии окрашивания содалитов принимали тангенс угла наклона $tg \alpha$ зависимости коэффициента поглощения в максимуме F -полосы от времени рентгенизации объекта. Полученные впервые зависимости $tg \alpha(T)$ для I- и Br-содалита приведены на рис. 3 и 4 (кривые 3) соответственно. С учетом данных работы [17] по окрашиванию Cl-содалитов при азотных температурах можем заключить следующее.

Процесс радиационного дефектообразования начинается при температурах выше ~ 100 , ~ 150 и ~ 200 К в Cl-, Br- и I-содалите соответственно. Такая гомологическая закономерность обусловлена зависимостью от размера галогена стерических трудностей перехода (диффузии) частицы из одной полости каркаса в другую через (сквозь) соединяющие их шестичленные кислородные окошки.²

При комнатных температурах эффективность процесса дефектообразования в содалитах характеризуется удельными энергозатратами $\simeq 300 \div 400$ эВ на один стабильный F -центр [1,2], что на 1–2 порядка меньше, чем даже в радиационно-нестойких ШГК [10]. С дальнейшим ростом температуры эффективность растет до тех пор, пока остаются стабильными основные дырочные центры — молекулы X_2^- . Разрушение этих центров, т.е. термообесчечивание окрашенных содалитов, происходит при температурах 450–550 К в ряду I-, Br-, Cl-содалит, при этом энергии активации отжига окраски $\simeq 1.1 \div 1.3$ эВ практически совпадают с энергиями диссоциации молекул X_2^- [6].

При еще более высоких температурах ($T > 1100$, > 1200 и > 1300 К в ряду Cl-, Br-, I-содалит) из решетки содалита начинает вообще улетучиваться компонент NaX [18], и в пределе содалит превращается в ту или

¹ Такой же процесс протекает, хотя и с меньшей эффективностью, даже при прямом оптическом возбуждении регулярных ионов X^- благодаря частичной термоионизации возбужденных состояний (X^-)*.

² Совершенно аналогичная закономерность наблюдается ранее на цеолитах типа фожита [3] для диффузии ионов галогена внутрь содалитовых полостей с той только разницей, что больший размер частицы (ион, а не атом) потребовал больших энергий активации: температуры от 1000 до 1300 К в ряду Cl-Br-I.

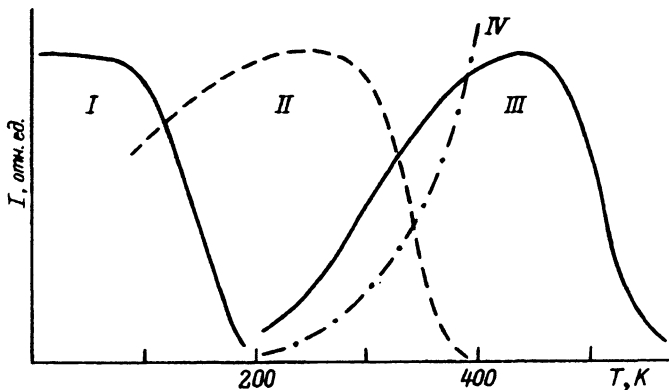


Рис. 5. Схематическое изображение температурных зависимостей основных электронных и ионных процессов в нестехиометрических галогенсодалитах.

Области: *I* — локализация (автолокализация) носителей заряда на бездефектных полостях структуры,

II — захват носителей заряда доррадиационными галоидными и натриевыми вакансиями (создание F - и V_F -центров),

III — радиационное дефектообразование (создание F - и X_2^- -центров),

IV — ионная (катионная) проводимость.

иную кристаллическую структуру (цеолит Ж, карнегиты, нефелины) с химическим составом $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ [18,19].

Составленная на основе вышеприведенного материала общая схема температурных зависимостей электронных и ионных процессов в содалитах изображена на рис. 5.

При $T < 100$ К созданные возбуждением зонные электроны и дырки преимущественно локализируются на бездефектных цеолитовых и содалитовых ячейках соответственно (в случае I-содалита электроны автолокализируются). При $T > 100$ К конкуренция со стороны этого процесса резко уменьшается и носители заряда преимущественно захватываются доррадиационными галоидными и натриевыми вакансиями, образуя F - и V_F -центры (фотостираемый катодохромизм, N_F до $5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$). При $T > 200$ К в содалитах начинают интенсифицироваться ионные процессы (диффузия ионов Na^+ и атомов X^0), вследствие чего генерируются новые радиационные дефекты (термостираемый катодохромизм, N_F до 10^{20} см $^{-3}$). Наконец, при $T > 450$ К интенсивный термораспад дырочных центров препятствует образованию стабильных радиационных дефектов.

Таким образом, проведенное в Тарту первое достаточно систематическое исследование электронных возбуждений и дефектов в содалитах [2,8] позволило выявить специфику физических процессов, обусловленную принадлежностью этих широкощелевых твердых тел к нестехиометрическим соединениям включения (см., например, [20]). В частности, было показано, что энергия, поглощенная радиационно-стойким алюмосиликатным каркасом, эффективно передается фрагментарно расположенному в полостях этого каркаса радиационно-нестойкому щелочно-галоидному компоненту. Перестройки в этом компоненте приводят к созданию аномально высоким концентраций центров окраски, а каркас с системой полостей атомных размеров ограничивает «размер» центра окраски (F -центры уже не образуются) и обеспечивает реверсивность катодохро-

мизма. Уже из краткой характеристики содалитов видны их принципиальные отличия как от щелочных галогенидов и бинарных оксидов [10], так и от других неорганических запоминающих материалов (см., например, [21]).

В заключение автор выражает свою искреннюю благодарность Ч.Б.Лущику за плодотворные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] Faughnan В.В., Gorog I., Neuman P.M., Shidlovsky I. // Proceed. IEEE. 1973. V. 61. N 7. P. 927-941.
- [2] Ленкс В.П. // Труды ИФ АН Эстонии. 1985. Т. 55. С. 14-71.
- [3] Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо, М.: Мир, 1980. Т. I. 506 с.
- [4] Шишакова Т.Н., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 11. С. 2020-2022.
- [5] Ленкс В.П., Дудельзак А.Э., Лущик Ч.Б., Руус Т.В., Социн Н.П., Трофимова Т.И. // ЖПС. 1976. Т. 24. № 1. С. 37-43.
- [6] Денисов Р.А., Ленкс В.П., Руус Т.В. // ЖПС. 1982. Т. 36. № 2. С. 255-258.
- [7] Волынец Ф.К., Демиденко В.А., Денисов Р.А., Ленкс В.П. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. № 4. С. 232-236.
- [8] Ленкс В.П. // Автореф. докт. дис. Тарту, ИФ АН Эстонии, 1989.
- [9] Денисов Р.А., Ленкс В.П., Дудельзак А.Э., Осминин В.С., Руус Т.В. // ЖПС. 1977. Т. 27. № 1. С.149-154.
- [10] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
- [11] Ленкс В.П., Васильченко Е.А., Корсаков В.С., Кярнер Т.Н., Семан В.О. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 73-75.
- [12] Болясникова Л.С., Востров А.Н., Демиденко В.А., Ленкс В.П., Корсаков В.С. // Труды ИФ АН Эстонии. 1986. Т. 58. С. 142-152.
- [13] Грабовскис В.Я., Ленкс В.П., Кангро А.Р., Руус Т.В. // Труды ИФ АН ЭССР. 1979. Т. 49. С. 116-139.
- [14] Ленкс В.П., Дудельзак А.Э., Мельников О.К., Триодина Н.С., Абрамов В.Н. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 3. С. 630-634.
- [15] Paul D.K., Chang I.F. // J. Electron. Mater. 1974. V. 3. N 3. P. 709-729.
- [16] Денисов Р.А., Ленкс В.П., Фрорип А.Г. // Труды ИФ АН ЭССР. 1982. Т. 53. С. 109-121.
- [17] Ленкс В.П., Руус Т.В. // Труды ИФ АН ЭССР. 1980. Т. 51. С. 97-124.
- [18] Bhalla R.J.R.S. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N. 9. P. 3703-3709.
- [19] Демиденко В.А., Астахова В.В., Волынец Ф.К. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 593-595.
- [20] Нестехиометрические соединения / Под ред. Л.Манделькорна. М.: Химия, 1971. 607 с.; Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 303 с.
- [21] Барачевский В.А., Лашков Г.И., Пехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. 280 с.; Шварц К.К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. Рига: Зинатне, 1986. 232 с.

Институт физики АН Эстонии
Тарту

Поступило в Редакцию
29 декабря 1992 г.