

УДК 549.51:535 [34+683]

©1994

## СОБСТВЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

В. П. Денжс

Проанализированы опубликованные ранее и новые экспериментальные данные по спектрам поглощения монокристаллов гидроксил- и гидроксилгалогенсодалитов, а также по спектрам возбуждения стационарной и рекомбинационной люминесценции, создания центров окраски и другие характеристики порошковых катодохромных содалитов состава  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaX})_{2n}$ , где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  или  $\text{I}$ , измеренные в широкой области спектра. Впервые рассмотрена возможная зонная структура содалитов и показано, что край фундаментального поглощения алюмосиликатного каркаса располагается при  $\sim 8$  eV, а максимумы низкоэнергетических полос поглощения частиц, внедренных в полости каркаса, находятся при  $\approx 7.5$  (ионы  $\text{Cl}^-$ ),  $\approx 6.9$  ( $\text{Br}^-$ ),  $\approx 5.9$  ( $\text{I}^-$ ),  $\approx 6.6$  ( $\text{OH}^-$ ) и  $\approx 7.4$  eV (молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Радиационная нестойкость многих широкощелевых диэлектриков обусловлена распадом собственных электронных возбуждений на структурные дефекты [1]. Это же фундаментальное явление лежит в основе механизма памяти нестехиометрических галогенсодалитов [2], наилучших из известных катодохромных материалов [3]. Укажем только, что при термостатируемом катодохромизме содалитов концентрации F-центров окраски приближаются к предельным величинам порядка  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

С кристаллохимической точки зрения содалиты являются относительно простыми представителями большого семейства каркасных алюмосиликатов (цеолитов), нашедших широкие применения в промышленности. Изучению структуры и химии цеолитов посвящено необозримое количество работ (см., например, монографии [4,5]), однако исследование их электронной структуры, оптических свойств, процессов радиационного дефектообразования и т.д. только начинаются.

Поэтому представлялось целесообразным на основе анализа спектров поглощения, возбуждения стационарной и рекомбинационной люминесценции, создания центров окраски и других характеристик содалитов и близких к ним соединений попытаться рассмотреть в первом приближении возможную схему зонных процессов в этих телах. Большая часть анализируемых данных опубликована нами ранее (ссылки приводятся ниже), часть результатов публикуется впервые.

## 1. Объекты исследования

Химический состав содалитов описывается идеализированной формулой  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaX})_{2n}$ , где  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  или  $\text{OH}$  [4]. Катодохромными являются галогенсодалиты при  $0.5 \leq n \leq 0.8$  [2,3]. Алюмосиликатный каркас содалита (химический состав  $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ ) формирует трехмерную систему полостей (ячеек) с внутренним диаметром  $\sim 6.6 \text{ \AA}$  [4]. При  $n = 1$  и  $n = 0$  в химической формуле имеем соответственно стехиометрический содалит и цеолит Ж [5], а при  $0 < n < 1$  твердофазный раствор содалита и цеолита, в котором в общем алюмосиликатном каркасе статистически перемешаны ячейки с содалитовым  $(\text{Na}^+)_4\text{X}^-$  и цеолитовым  $(\text{Na}^+)_3$  заполнением.

## 2. Спектры поглощения

В работе [6] приведены спектры поглощения в области 5–14 eV монокристаллов OH-содалита и смешанных OH(Cl)- и OH(Br)-содалитов. На рис. 1 изображены низкоэнергетические фрагменты этих спектров, а также спектры поглощения актуальных ионов, молекул и кристаллов. Рассмотрим последовательно эти данные.

1. OH-содалит имеет состав  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaOH})_{2y}\text{H}_2\text{O}$  ( $y \leq 6$ ) [5,6]. Содержание ионов  $\text{OH}^-$ , равное числу полостей каркаса, составляет  $2.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , концентрация молекул  $\text{H}_2\text{O}$  по порядку величины та же. Такие концентрации частиц обязаны проявиться в спектре поглощения OH-содалита (кривая 1).

Кривая 6 на рис. 1 есть спектр поглощения ионов  $\text{OH}^-$  в водной матрице [7]: максимум находится при 6.72 eV, сила осциллятора перехода  $f = 0.1$ . В случае кристалла NaCl в длинноволновой полосе экситонного поглощения коэффициент поглощения  $k = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  при  $f \simeq 0.25$  [8,9]. С учетом концентраций соответствующих частиц ( $\text{Cl}^-$  в NaCl и  $\text{OH}^-$  в OH-содалите) и их величин  $f$  получаем для области предполагаемого поглощения ионов  $\text{OH}^-$  в OH-содалите (6–7 eV)  $k \simeq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Поглощение исследованного образца в этой области  $\simeq 2.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , что неплохо согласуется с нашей оценкой.<sup>1</sup> Таким образом, поглощение OH-содалита в области 6–7 eV, вероятнее всего, обусловлено фотопереходами в ионах  $\text{OH}^-$ , расположенных в полостях алюмосиликатного каркаса содалита.

Рассматривая аналогичным образом спектр поглощения отдельных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (кривая 7 на рис. 1 [10]), спектры поглощения жидкой воды и льда и параметры этого поглощения [10,11], можем предположить, что поглощение OH-содалита в области 7–8 eV, приближающееся к  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , обусловлено в основном фотопереходами в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Эти и другие оценки выполнены в предположении независимости силы осциллятора  $f$  от матрицы, в которой находится данная частица. Это, разумеется, не так, но величина ошибки обычно не превосходит двух раз (см., например, [7,9]), что более чем приемлемо при оценке порядка величины.

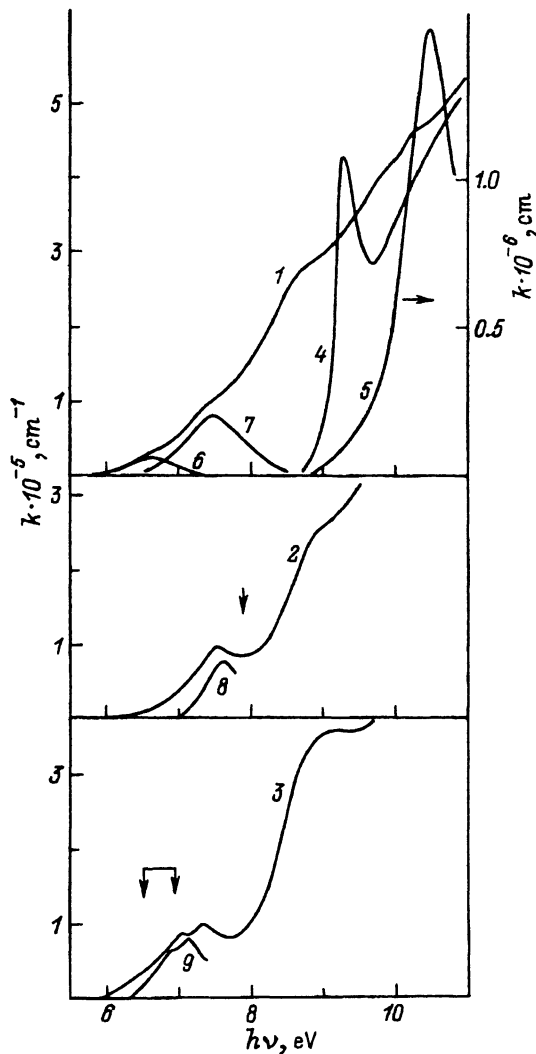


Рис. 1. Спектры поглощения монокристаллов ОН-содалита (1), ОН(Сl)-содалита (2) и ОН(Вr)-содалита (3) [6],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4, [12]) и  $\text{SiO}_2$  (5, [13]), ионов  $\text{OH}^-$  (6, [7]), молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (7, [10]), ионов  $\text{Cl}^-$  (8, [9]) и  $\text{Br}^-$  (9, [15]).

Стрелками обозначены максимумы экситонного поглощения в  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaBr}$  [8]. Кривые 6–9 приведены в масштабе, удобном для сопоставления.

Фундаментальное поглощение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  интенсивно растет после 9 eV (кривая 4 на рис. 1 [12]), а  $\text{SiO}_2$  — после 9.5 eV (кривая 5 на рис. 1 [13]). При переходе к смешанным оксидам (алюмосиликатам) край поглощения смещается в низкоэнергетическую сторону, добавление же оксида натрия еще сильнее смещает спектр [13,14]. Поэтому можно считать, что поглощение ОН-содалита после 8 eV обусловлено фотопереходами в ионах кислорода каркаса (создание кислородных экситонов), к которым постепенно добавляются с ростом энергии фотонов фотопереходы

электронов из  $p$ -уровней кислородной валентной зоны на  $s$ -уровни катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  (межзонное поглощение).

Действительно, наблюдающиеся особенности в спектрах поглощения монокристаллов  $\text{OH-}$ ,  $\text{OH}(\text{Cl-})$ - и  $\text{OH}(\text{Br-})$ -содалитов при 8.5–9.0 и 10.0–10.5 eV (кривые 1, 2 и 3 на рис. 1) очень близки к соответствующим экситонным полосам в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (кривые 4, 5 на рис. 1) не только по спектральному положению, но и по величине поглощения. Например, поглощение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в максимуме экситонной полосы при 9.3 eV  $k = 4.3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , а в содалитах при 8.5–9.0 eV  $k \approx 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

2.  $\text{OH}(\text{Cl-})$ -содалит имеет состав  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 0.27(\text{NaCl})_2 \cdot 0.73[(\text{NaOH})_2\text{yH}_2\text{O}]$ , т.е. 27% полостей содержали ионы  $\text{Cl}^-$  и не содержали  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Такое изменение состава объекта относительно  $\text{OH-}$ -содалита привело к двум естественным результатам: поглощение в области 6–8 eV несколько уменьшилось, а при  $\approx 7.5 \text{ eV}$  появился достаточно четкий максимум (ср. кривые 1 и 2 на рис. 1). На рис. 1 также приведен спектр поглощения ионов  $\text{Cl}^-$ , изолированных в растворе трифторэтанола (кривая 8 [9]), стрелкой указано положение максимума экситонного поглощения в кристалле  $\text{NaCl}$  [8].

Предположим, что данный пик при  $\approx 7.5 \text{ eV}$  обусловлен фотопереходами в регулярных ионах  $\text{Cl}^-$  в  $\text{OH}(\text{Cl-})$ -содалите, и опемим, каково могло бы быть их поглощение. При переходе от кристалла  $\text{NaCl}$  к нашему объекту концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  уменьшается примерно в 30 раз ( $2.23 \cdot 10^{22} \rightarrow 0.73 \cdot 10^{21}$ ), соответственно должна измениться величина поглощения  $3 \cdot 10^5 \rightarrow 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Тогда реальное поглощение  $\text{OH}(\text{Cl-})$ -содалита в точке 7.5 eV будет складываться

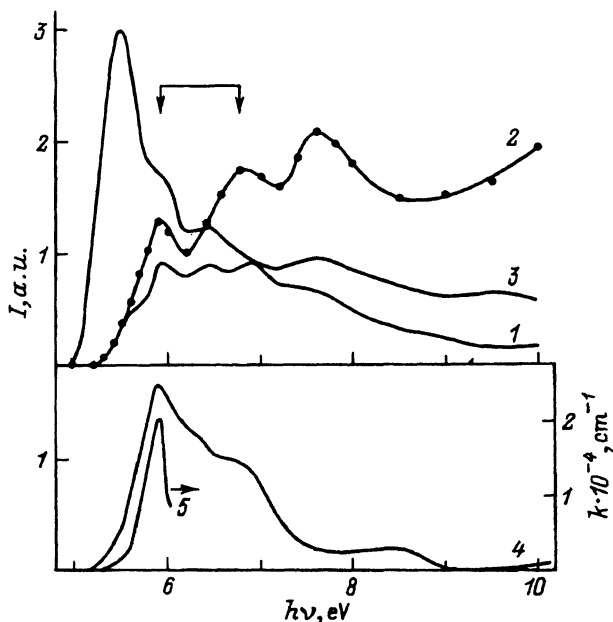


Рис. 2. Спектры возбуждения УФ1 люминесценции (1),  $F$ -вспышки (2), разгорающейся люминесценции (3) и УФ2 люминесценции (4)  $I$ -содалита; спектр поглощения  $I$ -содалита (5).

из поглощения молекул  $H_2O$  (ожидаемая величина при переходе от  $OH$ -содалита  $\approx 7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) и поглощения ионов  $Cl^-$  (ожидаемая величина  $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Как видно, соответствие экспериментальной величины ( $9 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) и оценки ( $8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) хорошее.

В рамках нашей модели пик поглощения  $OH(Cl)$ -содалита при  $\approx 7.5 \text{ eV}$  обусловлен электронными переходами в ионах  $Cl^-$  между термами  $^1S_0(3p^6) \rightarrow ^2P_{3/2;1/2}(3p^5 4s^1)$  [8]. Спин-орбитальное расщепление в ионах  $Cl^-$  (расстояние между подуровнями  $^2P$ ) равно  $\approx 0.15 \text{ eV}$  и в наших условиях не может быть наблюдеено.

3.  $OH(Br)$ -содалит имеет состав  $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 0.16(NaBr)_2 \cdot 0.84[(NaOH)_2yH_2O]$ , т.е. 16% полостей содержали ионы  $Br^-$  и не  $Br^-$  содержали  $OH^-$  и  $H_2O$ . На рис. 1 представлены фрагмент спектра поглощения этого объекта (кривая 3) и спектр поглощения ионов  $Br^-$  в растворе трифторэтанола (кривая 9 [15]), а парной стрелкой указано положение максимумов экситонного поглощения в  $NaBr$  [8].

Проводя рассуждения, аналогичные выше изложенным для  $OH$ - и  $OH(Cl)$ -содалита, мы приходим к выводу, что максимумы полос поглощения ионов  $Br^-$  в содалите расположены при  $\approx 6.9$  и  $\approx 7.1 \text{ eV}$  (спин-орбитальное расщепление для  $Br^-$   $0.4-0.45 \text{ eV}$  по данным [8]).

4.  $I$ -содалит. Вырастить монокристалл  $OH(I)$ -содалита с заметным содержанием ионов  $I^-$ , по-видимому, не удастся [16], поэтому нами был измерен [17] край спектра поглощения (до  $6.1 \text{ eV}$ ) порошкового  $I$ -содалита ( $n = 0.7$ ), помещенного в иммерсионную матрицу из  $KBr$ . Максимум зарегистрированной полосы находится при  $\approx 5.9 \text{ eV}$  ( $k \approx 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ; кривая 5 на рис. 2), максимумы полос экситонного поглощения (спин-орбитальный дублет) кристалла  $NaI$  расположены при  $5.4$  и  $6.3 \text{ eV}$  [8], а поглощение ионов  $I^-$  в растворе трифторэтанола — при  $6.03$  и  $6.97 \text{ eV}$  [18]. Поэтому на основании всего вышеизложенного можно считать, что низкоэнергетическая полоса поглощения регулярных ионов  $I^-$  в содалите находится при  $5.9 \text{ eV}$ , тогда второй компонент дублета должен располагаться в районе  $6.8 \text{ eV}$ .

Таблица 1

Полосы фундаментального поглощения содалитов

Полоса (край) поглощения, eV	Предполагаемая природа
$\approx 7.5$	Поглощение регулярных ионов $Cl^-$
$\approx 6.9$ и $7.3$	$Br^-$
$\approx 5.9$ и $6.8$	$I^-$
$\approx 6.6$	$OH^-$
$\approx 7.4$	Поглощение $H_2O$ в гидроксилсодалите
$\sim 8$	Край поглощения алюмосиликатного каркаса (цеолита Ж)
$\approx 8.5 \div 9.0$	Фотосоздание кислородных экситонов

В табл. 1 суммированы результаты интерпретации различных полос поглощения содалитов, а в следующих частях статьи мы сопоставим их с другими спектральными данными.

### 3. Спектры возбуждения галоидных свечений

По мере заполнения полостей алюмосиликатного каркаса (т.е. цеолита Ж) щелочно-галоидным компонентом ( $\text{NaX}$ ) система переходит в содалит и приобретает ярко выраженные катодохромные свойства [2]. Параллельно этому процессу в содалитах появляется ультрафиолетовая ( $\text{УФ}$ ) галоидная люминесценция, изучение которой очень помогло выяснению физических процессов в этих сложных нестехиометрических веществах. В табл. 2 приведены (по данным [17,19]) максимумы  $\text{УФ}$  полос излучения для трех галогенсодалитов.

Природа центра  $\text{УФ1}$  свечения установлена в [19-21]: это ион  $\text{X}^-$ , расположенный в полости каркаса вместе с катионной (натриевой) вакансией ( $\text{V}_c^-$ ), т.е.  $\text{X}^- \text{V}_c^-$ -центр. Центры этого типа являются основными дырочными центрами захвата при фотостираемом катодохромизме содалитов. При  $T > 100 \text{ K}$  в рекомбинационных процессах  $\text{УФ1}$  излучение доминирует, в частности, при оптическом освобождении электронов из  $F$ -центров (фотостимулированная люминесценция — ФСЛ).

Природа центра  $\text{УФ2}$  свечения остается невыясненной: наиболее вероятная модель излучательного состояния — это молекула  $(\text{X}_2^-)^*$ , т.е. аналог автолокализованного экситона в щелочно-галоидных кристаллах [22].

На рис. 3 приведена в качестве примера эволюция спектров возбуждения  $\text{УФ1}$  свечения в  $\text{Вг}$ -содалитах (кривые 1-5) при изменении величины заполнения полостей компонентом  $\text{NaВг}$  от 4 до 82% ( $0.04 \leq n \leq 0.82$ ). Из этих данных однозначно следует, что свечение центров  $\text{Вг}^- \text{V}_c^-$  возбуждается с высокой эффективностью именно в области ожидаемого поглощения (обозначена парной стрелкой на рис. 3) регулярных ионов  $\text{Вг}^-$  структуры содалита. Аналогичная концентрационная зависимость наблюдается на  $\text{Cl}$ -содалитах в работе [23] (спектр для образца с  $n = 0.7$  приведен на рис. 4, кривая 1);  $\text{I}$ -содалиты в этом отношении детально не исследовались (спектр для образца с  $n = 0.7$  приведен на рис. 2, кривая 1).

Более детальное сопоставление спектров возбуждения  $\text{УФ1}$  люминесценции (рис. 2-4, кривые 1) и областей ожидаемого поглощения ио-

Таблица 2

Максимумы полос галоидной люминесценции содалитов (eV)

Тип содалита	УФ1	УФ2
I	3.6	4.2
Вг	3.7	4.5
Cl	3.1	3.4
Cl[ <sup>20</sup> ]	3.1	3.3

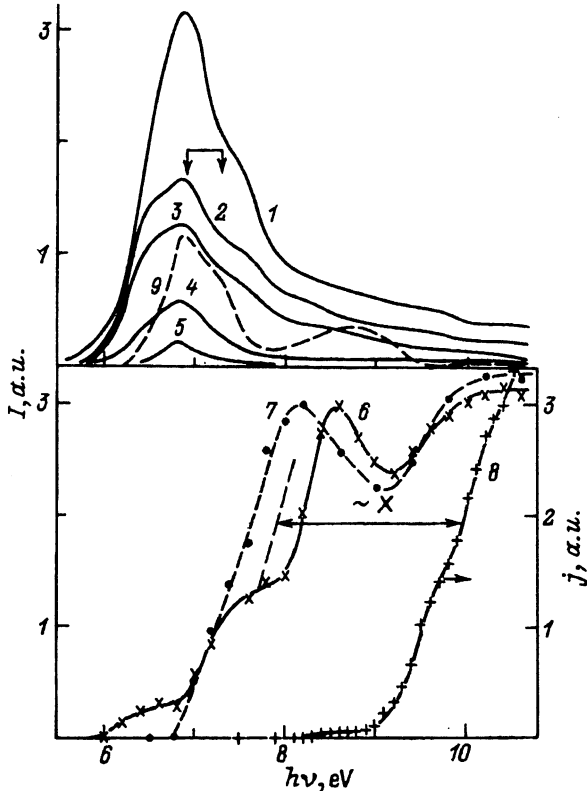


Рис. 3. Спектры возбуждения УФ1 люминесценции (1-5),  $F$ -вспышки (6), высокотемпературной ТСЛ (7), внешнего фотоэффекта (8) и УФ2 люминесценции (9) в Вг-содалитах.

Для объектов  $n = 0.82$  (1, 6-9), 0.60 (2), 0.48 (3), 0.12 (4), 0.04 (5).

нов  $X^-$  во всех трех галогенсодалитах (стрелки на рис. 2-4 по данным табл. 1) показывает, что максимум спектра возбуждения свечения сдвинут в низкоэнергетическую сторону от поглощения  $X^-$ . Это естественно, поскольку поглощение центров  $X^-V_c^-$  в содалитах находится в низкоэнергетической области относительно поглощения регулярных ионов  $X^-$ , а при внутрицентровом возбуждении эффективность свечения всегда выше из-за отсутствия миграционных потерь энергии.

Сдвиг в низкоэнергетическую сторону поглощения иона  $X^-$ , находящегося в одной полости с вакансией  $V_c^-$ , связан с двумя обстоятельствами. Во-первых, даже в бездефектной полости, содержащей тетраэдр  $(Na^+)_4X^-$ , имеется свободное пространство (например, в случае гидроксилсодалита в полости помещается еще до трех молекул  $H_2O$  [16]). Во-вторых, жесткий алюмосиликатный каркас содалита в сильной степени изолирует друг от друга соседние полости (например, даже при концентрациях  $F$ -центров, приближающихся к  $10^{20} \text{ см}^{-1}$ , не наблюдается, по данным ЭПР [24] и оптической [25] спектроскопии, взаимодействия  $F$ -центров). Поэтому появление в полости содалита катионной вакансии дополнительно увеличивает долю свободного вну-

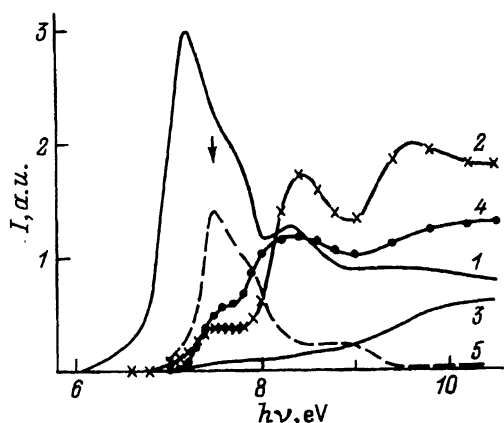


Рис. 4. Спектры возбуждения УФ1 люминесценции (1), F-вспышки (2), разгорающейся люминесценции (3), высокотемпературной ТСЛ (4) и УФ2 люминесценции (5) Cl-содалита.

трикристаллического пространства и расстояние между ближайшими ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{X}^-$ , а это и должно, согласно выводам работы [26], приводить к смещению поглощения в низкоэнергетическую сторону.

Были измерены также спектры возбуждения УФ2 люминесценции I-содалита (рис. 2, кривая 4), Вг-содалита (рис. 3, кривая 9) и Cl-содалита (рис. 4, кривая 5). Для этих центров области наивысшей эффективности возбуждения уже совпадают с областями поглощения регулярных ионов  $\text{X}^-$ . Существенно и то, что свечение этих центров, практически не возбуждающихся в рекомбинационных процессах при  $T > 100 \text{ K}$ , возбуждается с заметной эффективностью в области 8.5–9.0 eV, где могут фотогенерироваться кислородные экситоны (табл. 1). С дальнейшим ростом энергии возбуждающих фотонов ( $h\nu > 9 \text{ eV}$ ) эффективность возбуждения УФ2 свечения падает почти до нуля, однако при заведомо межзонном возбуждении ( $h\nu > 10 \text{ eV}$ , рентгеновская радиация, электронный пучок) УФ2 полоса в спектрах излучения явно присутствует.

При исследовании влияния внешних электрических полей (напряженность до  $10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) на люминесценцию щелочно-галогидных кристаллов было показано [27], что такие поля эффективно тушат рекомбинационную люминесценцию (на многие десятки процентов) и практически не влияют на экситонный механизм передачи энергии. Применение этой методики к I- и Вг-содалитам показало, что в спектрах люминесценции при ВУФ возбуждении объектов тушение полем с напряженностью  $5 \cdot 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  в УФ1 полосе достигает 30%, а в УФ2 полосе практически отсутствует.

Вышеперечисленные экспериментальные данные о галоидной УФ2 люминесценции содалитов позволяют заключить, что путем регистрации этого свечения можно следить за протеканием экситонных процессов в этих системах.

В противоположность этому галоидная УФ1 люминесценция эффективно возбуждается в различных рекомбинационных процессах (например, ФСЛ и ТСЛ), тушится электрическим полем и доминирует в спектрах возбуждения разгорающейся (рекомбинационной) люминесценции (эти спектры приведены для I-содалита на рис. 2 (кривая 3) и для Cl-содалита на рис. 4 (кривая 3)). Поэтому регистрация данно-



го свечения позволяет следить за протеканием электронно-дырочных процессов в содалитах.

В заключение данного раздела кратко сопоставим рассмотренные люминесцентные данные с результатами работ [23,28].

При введении в цеолит Ж только хлора или только брома (а не галогенида натрия) в спектрах излучения появляются полосы в УФ области [23], близкие по положению к УФ1 и УФ2 полосам излучения соответствующих содалитов. Эти свечения не наблюдаются при возбуждении объектов светом с  $h\nu < 6$  eV, эффективно возбуждаются в области 6–8 eV и относительно слабы при  $h\nu > 8$  eV.

При введении в цеолит NaA бромида натрия или хлорида меди [28] в спектрах излучения появляются в первом случае УФ полосы при 3.4 и 4.7 eV, во втором случае — известное ранее [29] излучение центров  $\text{Cu}^+$  при 2.3 eV. Полосы наиболее эффективного возбуждения этих свечений находятся в области 5–8 eV, а при  $h\nu > 8$  eV эффективность возбуждения относительно мала.

Таким образом, все выше рассмотренные люминесцентные данные подтверждают интерпретацию полос фундаментального поглощения содалитов (табл. 1).

#### 4. Спектры создания центров окраски

Центры окраски содалитов, созданные на первой стадии окрашивания, разрушаются при облучении видимым светом из области *F*-полосы поглощения; при этом возникает интенсивная ФСЛ (*F*-вспышка) [19]. Терморазрушение центров окраски, созданных на второй стадии окрашивания, сопровождается ТСЛ, максимумы которой находятся в области 410–560 К [30]. Использование этих чувствительных методов регистрации позволило нам [23] изменить спектры создания центров окраски при облучении содалитов ВУФ радиацией. Соответствующие спектры приведены для I-содалита на рис. 2, кривая 2 (только спектр возбуждения ФСЛ), для Вг-содалита — на рис. 3, кривые 6 и 7 (ФСЛ и ТСЛ соответственно) и для СI-содалита — на рис. 4, кривые 2 и 4 (ФСЛ и ТСЛ).

Основные выводы из анализа спектров возбуждения *F*-вспышки следующие.

Во всех трех содалитах создание *F*-центров путем заполнения дорадиационных галоидных вакансий электронами начинается уже при облучении в полосах поглощения  $X^-V_c^-$ -центров. Следовательно, возбужденные состояния  $(X^-V_c^-)^*$  успевают за время своей жизни частично ионизироваться, причем этот процесс при азотной температуре протекает примерно с той же эффективностью, что и при комнатной.

Переход к возбуждению в полосах поглощения регулярных ионов  $X^-$  приводит к увеличению в несколько раз количества создаваемых *F*-центров и одновременно к некоторому уменьшению интенсивности галоидной люминесценции. Это естественно, так как данные процессы являются конкурирующими. Поскольку соотношение этих процессов мало меняется при понижении температуры до азотной, то приходится заключить, что энергетические уровни возбужденных ионов  $(X^-)^*$  расположены вблизи дна зоны проводимости содалита.

При переходе к возбуждению алюмосиликатного каркаса эффективность создания  $F$ -центров продолжает расти (в районе  $\approx 8$  eV), затем в спектрах наблюдается провал в области 8.5–9.0 eV (предполагаемое фотосоздание кислородных экситонов) и при  $h\nu > 10$  eV, когда в содалитах генерируются электронно-дырочные пары, эффективность создания  $F$ -центров наивысшая.

Спектры возбуждения высокотемпературной ТСЛ в  $\text{Cl}$ - и  $\text{Br}$ -содалитах (т.е. спектры создания новых радиационных дефектов [2,23]) показывают, что при возбуждении  $X^-V_c^-$ -центров дефектообразование практически отсутствует, возбужденные состояния регулярных ионов  $X^-$  уже частично распадаются на дефекты, наивысшей же эффективности процесс достигает при фотогенерации электронно-дырочных пар ( $h\nu > 9$  eV). При понижении температуры дефектообразование быстро замораживается [22].

Спектры создания центров окраски можно считать аналогом спектра внутреннего фотоэффекта [31]. В случае  $\text{I}$ - и  $\text{Cl}$ -содалита это прямо подтверждается при сопоставлении спектров возбуждения рекомбинационной люминесценции и создания  $F$ -центров (кривые 2 и 3 на рис. 2 и 4 соответственно). Для  $\text{Br}$ -содалита был измерен спектр внешнего фотоэффекта [6] (рис. 3, кривая 8). Энергетический сдвиг последнего относительно спектров создания центров окраски примерно равен электронному сродству системы  $X$ , тогда для  $\text{Br}$ -содалита получаем оценку  $\chi \sim 2$  eV (рис. 3).

## 5. Поиск фотонного умножения в содалитах

Анализ спектров возбуждения интегральной стационарной люминесценции твердых тел, измеренных в широкой области энергий возбуждающих фотонов, позволяет сделать некоторые заключения о зонной структуре этих тел [32]. Измеренные до энергий  $h\nu = 21.2$  eV соответствующие спектры для трех содалитов приведены на рис. 5. При энергиях возбуждающих фотонов, примерно равных удвоенной ширине запрещенной зоны содалитов ( $\sim 16 \div 20$  eV), не наблюдается фотонного умножения, т.е. резкого увеличения выхода свечения. Отсюда следует, что, во-первых, в щелочно-галлоидной подрешетке содалитов в отличие от щелочных галогенидов [32] размножения электронных возбуждений не происходит и, во-вторых, валентная зона содалитов должна быть широкой, по крайней мере не уже запрещенной зоны.

Прикладная значимость катодохромных содалитов стимулировала исследование электронных возбуждений и структурных дефектов в них, но такие исследования сильно затруднялись отсутствием расчетов зонной структуры этих сложных нестехиометрических соединений и монокристаллов. Поэтому нам пришлось широко использовать методы люминесцентной спектроскопии, а также «опорные» некатодохромные объекты — порошок цеолит Ж и монокристаллы гидроксил- и гидроксилгалогенсодалитов. Проведенный цикл исследований позволяет следующим образом впервые оценить зонную структуру содалитов.

Край фундаментального поглощения цеолита Ж состава  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$  (т.е. безгаллоидного «содалита») находится при  $\sim 8$  eV.

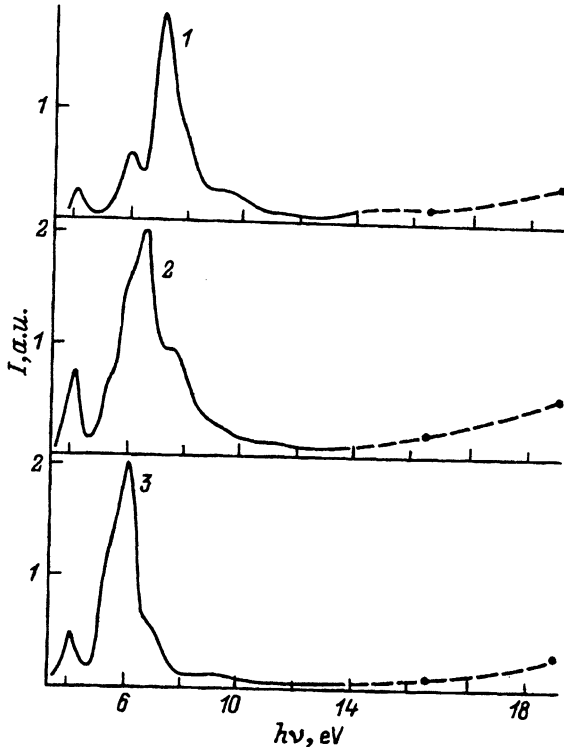


Рис. 5. Спектры возбуждения стационарной интегральной люминесценции Cl (1)-, Br (2)- и I-содалита (3).

В области  $\approx 8.5 \div 9.0$  eV в алюмосиликатном каркасе фотогенерируются кислородные экситоны, а при больших энергиях возбуждающих фотонов создаются электронно-дырочные пары.

Эта относительно простая ситуация резко усложняется при введении в полости каркаса галогенидов натрия, гидроксида натрия или воды, полосы поглощения которых располагаются в области прозрачности матрицы (табл. 1). Концентрации вводимых частиц приближаются к  $\approx 3 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, поэтому их уже нельзя считать примесями, а соответствующие твердые тела — сильно легированными [33]. Очевидно, что энергетические уровни вводимых частиц уширяются и образуют дополнительные энергетические зоны, являющиеся теперь уже собственными зонами данного твердого тела. Действительно, возбуждение содалитов по крайней мере при  $T > 100$  K в полосах поглощения регулярных ионов  $X^-$  вызывает протекание в них тех же самых процессов (рекомбинационная люминесценция, радиационное дефектообразование и др.), что и при возбуждении алюмосиликатного каркаса (хотя, естественно, и с другими соотношениями эффективностей). Но тогда край фундаментального поглощения содалитов определяется самой низкоэнергетической полосой поглощения ионов  $X^-$ , максимум которой находится при  $\approx 7.5$ ,  $\approx 6.9$  и  $\approx 5.9$  eV для Cl-, Br- и I-содалитов соответственно.

- [1] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
- [2] Денкс В.П. // Труды ИФ АН Эстонии. 1985. Т. 55. С. 14-71.
- [3] Faughnan B.W., Gorog I., Neyman P.M., Shidlovsky I. // Advan. in Image Pickup and Display. 1981. V. 4. P. 87-155.
- [4] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.
- [5] Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. 264 с.
- [6] Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Мельников О.К., Триодина Н.С., Абрамов В.Н. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 3. С. 630-634.
- [7] Fox M.F., McIntyre R., Hayon E. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1977. V. 64. P. 167-172.
- [8] Mijata T. // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 31. N 2. P. 529-551.
- [9] Fox M.F., Barker V.E., Hayon E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74. Pt 1. N 7. P. 1776-1785.
- [10] Onaka R., Takahashi T. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 24. N 3. P. 548-550.
- [11] Quickenden T.I., Irvin J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 8. P. 4416-4428.
- [12] Abramov V.N., Ivanov V.G., Kuznetsov A.I., Meriloo I.A., Musatov M.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. V. 48. N 2. P. 287-292.
- [13] Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>. Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
- [14] Siegel G.H. // J. Non-Cryst. Sol. 1973/74. V. 13. N 3. P. 372-398.
- [15] Fox M.F., Hayon E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V. 73. N 6. P. 872-882.
- [16] Мельников О.К., Лобачев А.Н., Гречушников Б.Н., Триодина Н.С., Паршин А.Я. // Сб. «Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов». М.: Наука, 1977. С. 5-18.
- [17] Денисов Р.А., Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Миленина Р.В., Руус Т.В. // Труды ИФ АН Эстонии. 1977. Т. 47. С. 142-167.
- [18] Fox M.F., Hayon E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1977. V. 73. Pt. 1. N 7. P. 1003-1016.
- [19] Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Лущик Ч.Б., Руус Т.В., Социн Н.П., Трофимова Т.И. // Журн. прикл. спектр. 1976. Т. 24. № 1. С. 37-43.
- [20] Chang I.F., Onton A. // J. Electron. Mater. 1973. V. 2. N 1. P. 17-46.
- [21] Денисов Р.А., Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Осминин В.С., Руус Т.В. // Журн. прикл. спектр. 1977. Т. 27. № 1. С. 149-154.
- [22] Денкс В.П. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 6. С. 1499-1507.
- [23] Денкс В.П., Руус Т.В. // Труды ИФ АН Эстонии. 1980. Т. 51. С. 97-124.
- [24] Bhalla R.J. // J. Appl. Phys. V. 45. N 9. P. 3703-3709.
- [25] Богданов Е.В., Демиденко В.А., Денкс В.П., Корсаков В.С. // Труды ИФ АН Эстонии. 1985. Т. 57. С. 147-156.
- [26] Лайсаар А.И., Завт Г.С., Кирс Я.Я., Шербаков В.С. // Труды ИФ АН Эстонии. 1989. Т. 63. С. 177-222.
- [27] Денкс В.П., Лейман В.И. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 6. С. 1812-1818.
- [28] Денкс В.П., Мере А.Л., Миленина Р.В. // Труды ИФ АН Эстонии. 1983. Т. 54. С. 167-187.
- [29] Texter J., Strome D.H., Nerman R.S., Klier K. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. N 4. P. 333-338.
- [30] Денкс В.П., Руус Т.В., Тале И.А. // Труды ИФ АН Эстонии. 1979. Т. 50. С. 55-78.
- [31] Лущик Ч.Б. // Труды ИФ АН Эстонии. 1966. Т. 31. С. 19-83.
- [32] Ильмас Э.Р., Лущик Ч.Б. // Труды ИФ АН Эстонии. 1966. Т. 34. С.3-29.
- [33] Шкловский Б.И., Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.