

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛОИДНЫХ МОЛЕКУЛ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОДАЛИТАХ

© В.П.Денкс, В.В.Мюрк, Е.А.Васильченко

Институт физики Эстонской академии наук,
ЕЕ 2400, Тарту, Эстония
(Поступила в Редакцию 25 июля 1995 г.)

При температурах 4.2–250 К в содалитах состава $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaHal})_{2x}$, где Hal — I или Br, а $x \approx 0.7$, методами импульсной и стационарной люминесцентной спектроскопии исследованы полосы свечения при 4.17 и 4.6 eV в I- и Br-содалите соответственно. Подтверждена высказанная ранее гипотеза о том, что эти полосы обусловлены излучательным распадом галоидных молекул $(\text{Hal}_2^-)^*$, образующихся на стыке двух соседних полостей алюмосиликатного каркаса содалита: бездефектной и содержащей дорадиационную вакансию иона Na^+ . Впервые обнаруженные в содалитах эксимерные галоидные молекулы являются аналогами триплетных автолокализованных экситонов в щелочных галогенидах.

1. Катодохромными являются нестехиометрические галогенсодалиты состава $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaHal})_{2x}$ при $0.5 \leq x \leq 0.8$ [1,2]. При таком химическом составе полости алюмосиликатного содалитового каркаса (общая концентрация $N \approx 2.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) подразделяются на бездефектные содалитовые (содержат Na_4Hal , $N \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) и цеолитовые (Na_3 , $N \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) и содержащие дорадиационные одиночные вакансии ионов галогена (Na_4 , $N \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) и натрия (Na_3Hal , $N \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Видимую окраску содалитов при комнатных температурах ($T > 200 \text{ K}$) обуславливают F-центры — полости с вакансией галогена, захватившие электроны $(\text{Na}_4)e^-$ [1]. На первой фотостираемой стадии окрашивания концентрации $N(F)$ достигают 10^{18} cm^{-3} , на второй термостираемой стадии $N(F)$ приближаются к 10^{20} cm^{-3} [1,2]. Природа основных комплементарных дырочных центров установлена в [2,3].

При низких температурах ($T < 200 \text{ K}$) процессы радиационного дефектообразования в содалитах заморожены, а электроны преимущественно захватываются на цеолитовых полостях — создаются центры $(\text{Na}_3)e^-$, причем в случае I-содалита эти центры суть автолокализованные электроны [4]. Природа основных дырочных центров захвата при $T < 200 \text{ K}$ оставалась невыясненной.

В процессе люминесцентных исследований катодохромных содалитов были обнаружены [5] полосы излучения при ≈ 4.2 , 4.6 и 3.4 eV (по данным [6], при 3.3 eV) в I-, Br- и Cl-содалите соответственно. Эти полосы практически совпадают по положению с полосами излучения три-

плетных автолокализированных экситонов (ТАЛЭ) в соответствующих галогенидах натрия (см., например, [7]), их полуширины также близки ($H \approx 0.4-0.6$ eV). При $T > 200$ К эти полосы наблюдаются в содалитах только при возбуждении в области фундаментального поглощения и не наблюдаются в рекомбинационных процессах (фосфоресценция, фото- и термостимулированная люминесценция). В стехиометрических содалитах данное свечение практически отсутствует. На основании этих и других фактов в [2] предполагалось, что рассматриваемая люминесценция содалитов обусловлена излучательным распадом возбужденных галоидных молекул (Hal_2^{2-})*. В настоящей работе приводятся доказательства в пользу этого предположения.

2. Объектами исследования служили однофазные I-содалитовые оптические керамики и Vg-содалитовые порошки с величиной x в химической формуле содалита, равной 0.7. При $T = 4.2-250$ К измерялись спектры и зависимости интенсивного свечения I и постоянной времени затухания τ при импульсном рентгеновском возбуждении [8] с варьированием длительности импульса от 10^{-8} до $3 \cdot 10^{-6}$ с. Для I-содалита измерялись также спектры фотолюминесценции (ФЛ), спектры и интенсивность фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) во время или после возбуждения ВУФ-радиацией из области 5.5–7.8 eV. Во все приводимые далее спектры внесены все необходимые поправки.

3. При импульсном возбуждении кинетика затухания в обоих объектах в актуальных полосах свечения оказалась моноэкспоненциальной, постоянной в пределах полосы и не зависящей от мощности и длительности возбуждения. На рис. 1 кривые 2 изображают температурные зависимости полного (интегрального) выхода исследуемых свечений, которые оказались весьма близкими к зависимостям для стационарных условий [3]. Из всех этих фактов следует, что возбужденные излучающие состояния создаются за времена, много меньшие 10^{-8} с, в импульсах свечения регистрируется основная доля светосуммы, а кинетику определяют только внутрицентровые процессы.

Кривые 1 (рис. 1) показывают температурные зависимости τ для актуальных свечений. Параллельный ход кривых $\tau(T)$ и $I(T)$ в области температурного тушения люминесценции ($T \geq 100$ К) подтверждает сделанные выше выводы, в частности то, что тушение происходит из релаксированного состояния центра свечения и не связано с заметным уменьшением эффективности создания центров.

В случае I-содалита при $T < 100$ К наблюдается (рис. 1, а) сложный ход зависимости $\tau(T)$, отражающий, очевидно, взаимодействие излучающего и метастабильного энергетических уровней возбужденного центра свечения. Более подробно этот вопрос в данной работе обсуждаться не будет. Здесь укажем только, что при температурах в районе 100 К на обеих зависимостях $\tau(T)$ и $I(T)$ I-содалита наблюдается плато, что позволяет оценить время жизни излучающего состояния: $\tau \approx 1.6 \cdot 10^{-7}$ с.

В случае Vg-содалита (рис. 1, б) метастабильный энергетический уровень проявляется не столь явно, величина τ монотонно растет с понижением температуры при постоянстве выхода свечения и достигает при $T = 4.2$ К значения $5.6 \cdot 10^{-7}$ с. Полученные величины τ достаточ-

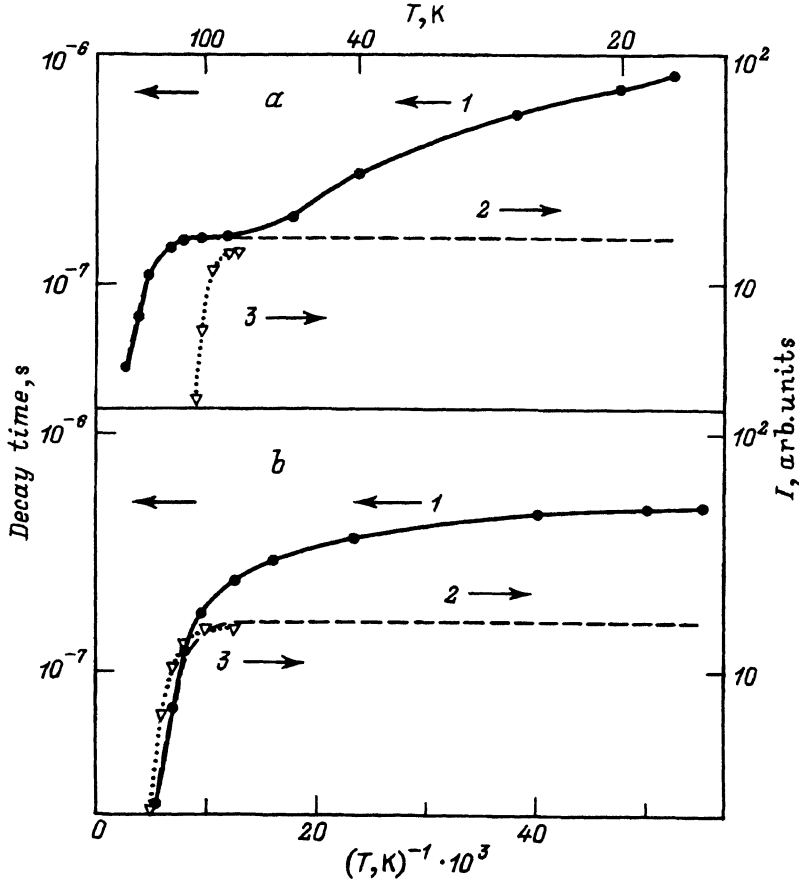


Рис. 1. Температурные зависимости τ затухания (1) и интенсивности импульсов рентгенолюминесценции (2) в I-содалите ($h\nu_m = 4.17 \text{ eV}$) (a) и Br-содалите ($h\nu_m = 4.6 \text{ eV}$) (b).

Стрелками у оси ординат показаны величины τ при 4.2 К. Кривые 3 — температурное тушение триплетной люминесценции автолокализованных экситонов в NaI ($h\nu_m = 4.2 \text{ eV}$) [9] и NaBr ($h\nu_m = 4.6 \text{ eV}$) [10].

но близки к соответствующим значениям для ТАЛЭ в NaI ($9 \cdot 10^{-8} \text{ s}$) и NaBr ($4.6 \cdot 10^{-7} \text{ s}$) [7], что хорошо согласуется с гипотезой работы [2].

На рис. 1 также приведены высокотемпературные фрагменты зависимостей $I(T)$ для излучения ТАЛЭ в NaI [9] и NaBr [10] (кривые 2). В случае Br-содержащих систем области температурного тушения свечения весьма близки, в случае I-содержащих молекула $(\text{Na}_2^{2-})^*$ температурно более стабильна в содалитовой матрице.

Характеристики данного галоидного излучения были подробнее изучены на примере I-содалита. Объект возбуждался фотонами 6.9 eV в области коротковолнового компонента спин-орбитального дублета поглощения регулярных ионов I^- (бездефектные содалитовые полости), т.е. там, где эффективность возбуждения свечения 4.2 eV была наивысшей [3]. В качестве примера на рис. 2 представлен спектр ФЛ при 14 К (кривая 1). Сплошная кривая — аппроксимация эксперимен-

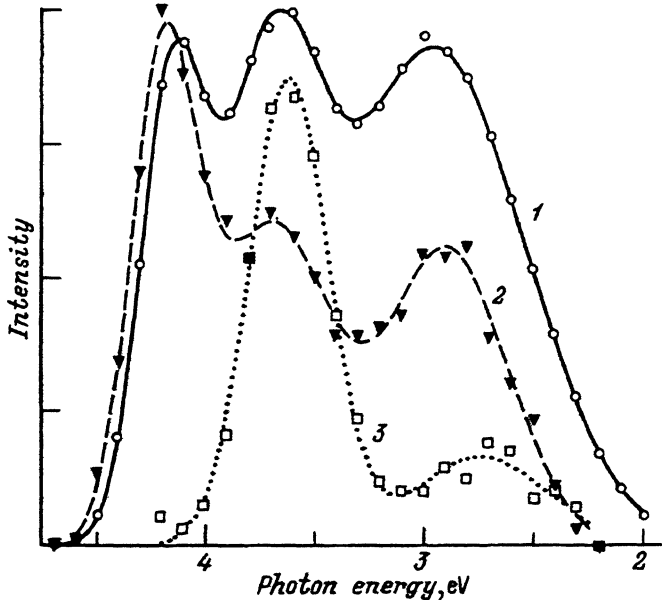


Рис. 2. Спектры ФЛ ($T = 14$ К) (1) и ФСЛ I-содалита до изохронного отжига ($T = 4.2$ К) (2) и после него ($T = 10$ К) (3).

Кривые 2 и 3 построены друг относительно друга в реальном масштабе.

тального спектра (точки) набором из трех гауссианов, что позволяет более точно определять положения максимумов и полуширины полос излучения. Такие опыты были проведены при температурах от 4.2 до 250 К, и на рис. 3 представлены экспериментальная зависимость (точки) полуширины H от $T^{1/2}$ и ее аппроксимация (кривая) функцией $H(T) = H(0) \coth(h\nu_e/2kT)$. Здесь необходимо отметить, что спектральные контуры актуальной полосы в I-содалите, наблюдаемой в импульсной рентгенолюминесценции, совпадают с таковыми, получаемыми в результате аппроксимационной процедуры для ФЛ.

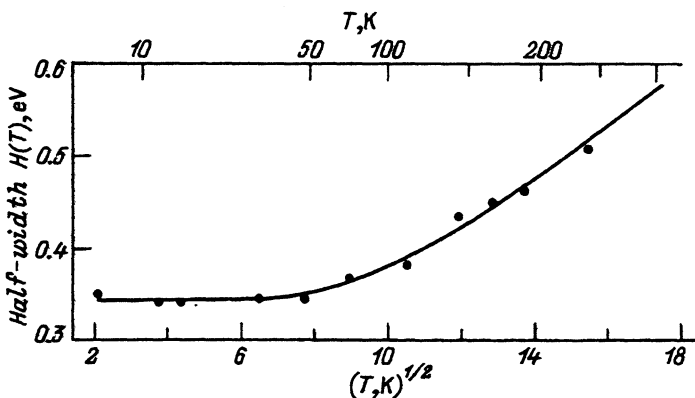


Рис. 3. Температурная зависимость полуширины полосы люминесценции 4.17 эВ I-содалита.

Для актуального излучателя в I-содалите получаем $h\nu_m = 4.17 \text{ eV}$, $H(0) = 0.35 \text{ eV}$ и при 300 K $H = 0.57 \text{ eV}$, $h\nu_e \approx 4.75 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, что дает для основного фона возбужденного состояния $\omega \approx 160 \text{ cm}^{-1}$. Последнюю величину следовало бы сопоставить с фономом ТАЛЭ в NaI, но такие данные нам неизвестны. Для молекулы же I_2^- в газе $\omega = 115 \text{ cm}^{-1}$ [11], в кристалле NaI (для V_k -центра) $\omega = 104 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Отметим, что частота колебания молекулы I_2 при помещении ее в цеолитовую матрицу смещается на величину до 30 cm^{-1} [12]. Поэтому в целом полученную нами оценку частоты колебания молекулы $(I_2^-)^*$, размещенной в содалитовой матрице, можно считать реалистической.

4. Рассмотрим теперь на примере I-содалита возможные механизмы создания в содалитах возбужденной двухголоидной молекулы $(\text{NaI}_2^-)^*$, являющейся, как известно, эксимерной молекулой (см., например, [7]). При $T > 200 \text{ K}$ полоса 4.17 eV наблюдается в I-содалите только в процессе непосредственного возбуждения в области фундаментального поглощения. Наиболее эффективно она возникает при прямом оптическом возбуждении регулярных ионов I^- (ячейки с составом Na_4I) и практически не возникает при возбуждении «дефектных» ионов I^- (ячейки с составом Na_3I) [3]. Следовательно, в нестехиометрическом содалите возбужденное состояние регулярного иона $(I^-)^*$ каким-то образом (с предварительной миграцией или без нее) трансформируется при определенных условиях в молекулу $(I_2^-)^*$.

При $T < 200 \text{ K}$ к этому экситоноподобному механизму создания эксимера добавляется чисто рекомбинационный механизм. В предварительно возбужденном рентгеновской или ВУФ-радиацией I-содалите полоса 4.17 eV четко наблюдается в туннельной люминесценции или доминирует в ФСЛ [4]. В последнем случае источником электронов могут быть как F -центры, так и автолокализованные электроны. В качестве примера на рис. 2 приведен спектр ФСЛ I-содалита (кривая 2), возбужденного ВУФ-радиацией и облучаемого затем в области полосы поглощения автолокализованных электронов квантами 1.75 eV (весь эксперимент при 4.2 K). Следовательно, при низкотемпературном возбуждении I-содалита в нем возникают и длительно живут такие дырочные йодные центры, которые превращаются в эксимеры при захвате электрона.

Используя явление ФСЛ в полосе 4.17 eV , мы измерили температурную стабильность этих центров методом изохронного отжига (прогрев возбужденного объекта до некоторой температуры, охлаждение и регистрация амплитуды вспышки). Факт полного терморазрушения исследуемых центров подтверждается тем, что в финальном спектре ФСЛ (кривая 3 на рис. 2) полоса 4.17 eV отсутствует, зато выросла полоса при 3.65 eV , обусловленная рекомбинацией электронов с дырочными центрами первой фотостираемой стадии окрашивания содалитов [2,5]. Последнее есть естественный результат пересадки дырок на соответствующие центры — полости состава Na_3NaI .

Полученная кривая терморазрушения исследуемых дырочных центров представлена на рис. 4; температура полуспада равна 125 K . Перестройка кривой в моттовских координатах дает для оценки энергии активации разрушения центра (освобождения дырки) величину $\approx 70 \text{ meV}$.

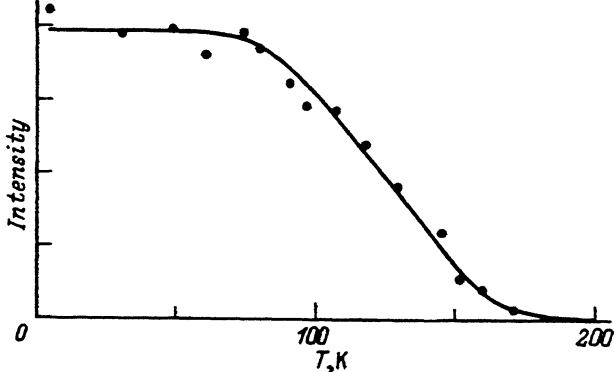


Рис. 4. Зависимость интенсивности ФСЛ 4.17 eV I-содалита от температуры прогрева при изохронном отжиге.

5. Какой же могла бы быть структура дырочного центра в нестехиометрических галогенсодалитах, превращающегося в эксимер (Hal_2^{2-})* при захвате электрона?

В процессе радиационного дефектообразования на второй стадии окрашивания содалитов регулярные ионы Hal^- захватывают дырки, атомарный галоген термодиффундирует по полостям структуры через шестичленные кислородные окошки каркаса и образует при встрече с ионом Hal^- молекулу Hal_2^- , занимающую одну полость каркаса [2]. Эти молекулярные дырочные центры не несут избыточного относительно решетки заряда и являются аналогами H -центров в щелочных галогенидах [7,9]. Энергии активации их разрушения равны 1–1.3 eV в гомологическом ряду галогенсодалитов. Однако при $T < 200$ K радиационное дефектообразование в содалитах заморозено, и по этой и ряду других причин данную модель искомого центра приходится отвергнуть.

Мы предполагаем, что молекула (Hal_2^{2-})* образуется на стыке (на границе) двух полостей алюмосиликатного каркаса, одна из которых бездефектная (состав Na_4Hal), а вторая содержит дорадиационную катионную вакансию (состав Na_3Hal). В этом случае одно из шестичленных кислородных окошек, соединяющих две соседние полости, свободно от блокирующего это окошко иона Na^+ . Но тогда возбужденное состояние регулярного иона (Hal^-)*, имеющее относительно большой радиус, может захватить в орбиту своего влияния соседний «дефектный» ион Hal^- , возникающая химическая связь стягивает навстречу друг другу оба иона (канал для взаимосближения свободен!), и образуется эксимер (Hal_2^{2-})*. Возбужденное состояние регулярного иона галогена может возникнуть любым путем: при непосредственном оптическом возбуждении, при экситонном механизме передачи энергии либо при рекомбинации электрона с дырочным галоидным атомарным центром $\text{Hal}^-e^+ = \text{Hal}^0$. Последний механизм эффективен лишь при низких температурах, когда время жизни такого дырочного центра достаточно велико.

В рамках нашей гипотезы энергию активации разрушения дырочного центра (рис. 4), равную ≈ 70 meV, логично интерпретировать как энергию миграции дырки по ионам галогена (либо прямым путем, либо через кислородную валентную зону).

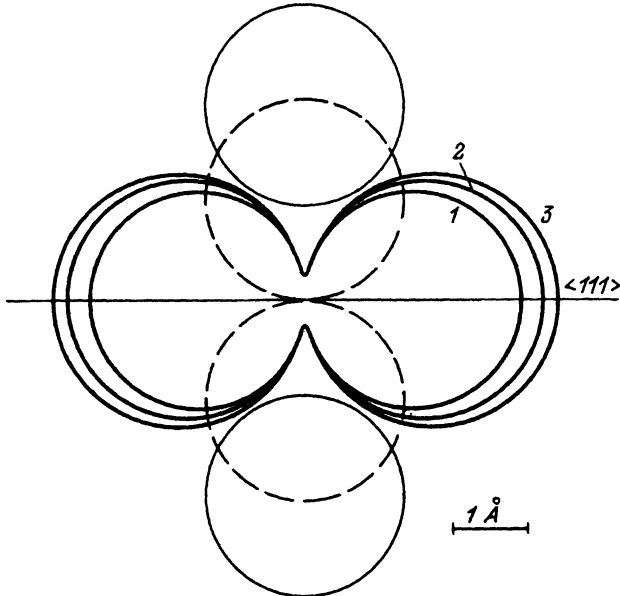


Рис. 5. Масштабное изображение участка содалитовой структуры [13], в которой расположены молекулы I_2^- (1, 2) и $(I_2^-)^*$ (3).

1 — V_k -центр в KI [7], 2 — молекула в газе [11], 3 — ТАЛЭ в KI [14].

Для геометрической проверки возможности размещения молекул типа $(NaI_2^{2-})^*$ в районе шестичленного кислородного окошка, соединяющего две полости каркаса, строились масштабные изображения различных участков структуры содалита. На рис. 5 представлено одно из таких построений: плоскость рисунка перпендикулярна плоскости кислородного окошка и делит его пополам. Два из шести ионов O^{2-} , находящихся выше плоскости рисунка, удалены, два иона кислорода, лежащие в плоскости рисунка, изображены сплошными кругами, последние два иона O^{2-} , находящиеся ниже плоскости рисунка, изображены штриховыми кругами (данные для построения взяты из [13]). В плоскости рисунка (перпендикулярно плоскости кислородного окна) расположены различные йодные молекулы так, что ось молекулы направлена по оси $\langle 111 \rangle$, проходящей через центр полости и центр кислородного окна. Цифрами обозначены молекулы: 1 — I_2^- в кристалле KI (V_k -центр, по данным [11,14]), 2 — I_2^- в газе [11], 3 — оценка ТАЛЭ $(I_2^{2-})^*$ в KI [14]. Из рисунка видно, что даже для наибольших по размеру галоидных молекул нет стерических затруднений для их размещения в содалитовой структуре вышеуказанным образом.

6. В работе [15] сообщается о первом наблюдении эксимерного излучения молекул антрацена, размещенных в больших полостях цеолита NaX. В этом случае образование эксимера облегчено тем, что молекулы антрацена находятся в одной полости и легко контактируют друг с другом. В нашей работе впервые показано, что создание эксимерных галоидных молекул возможно в структуре нестехиометрического галогенсодалита.

В работах [2,5] расшифрована структура дырочного центра первой стадии окрашивания содалитов: полость каркаса, содержащая дорадиационную катионную вакансию и захватившая дырку, — $(\text{Na}_3\text{Hal})e^+$. Эти центры (концентрации порядка 10^{18} cm^{-3}), являющиеся, по существу, центрами атомарного галогена, живут при 300 К в течение нескольких дней, а при $T < 250 \text{ K}$ неопределенно долго. В настоящей работе мы показали на примере I-содалита, что при $T < 100 \text{ K}$ в нестехиометрических содалитах возможно создание других центров атомарного галогена со структурой $(\text{Na}_4\text{Hal})e^+$ и концентрацией потенциально еще большей. Таким образом, содалитовая структура позволяет создавать, накапливать и изучать такие радикалы, как атомы галогена, располагающиеся изолированно в полостях структуры.

В заключение авторы выражают свою благодарность академику Ч.Б.Лущику за обсуждение результатов работы.

Данная работа частично финансировалась Эстонским научным фондом (грант № 943).

Список литературы

- [1] Faughnan B.W., Heyman P.M., Gorog J., Shidlovsky J. *Adv. in Image Pickup and Display* **4**, 87 (1981).
- [2] Ленкс В.П. *ФТТ* **35**, 6, 1499 (1993).
- [3] Ленкс В.П. *ФТТ* **36**, 6, 1679 (1994).
- [4] Ленкс В.П., Васильченко Е.А., Корсаков В.С., Кярнер Т.Н., Семан В.О. *ФТТ* **30**, 1, 73 (1988).
- [5] Ленкс В.П., Дудельзак А.Э., Лущик Ч.Б., Руус Т.В., Социн Н.П., Трофимова Т.И. *ЖПС* **24**, 1, 37 (1976).
- [6] Chang I.F., Onton A.J. *Electron. Mater.* **2**, 1, 17 (1973).
- [7] Song K.S., Williams R.T. *Self-Traped Excitons*. Springer-Verlag Berlin (1993). 404 p.
- [8] Мюрк В.В., Исмаилов К.М. *ФТТ* **35**, 2, 498 (1993).
- [9] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*. М. (1989). 264 с.
- [10] Куусман И.Л., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б. *Тр. ИФ АН ЭССР* **46**, 5 (1976).
- [11] Tasker P.W., Balint-Kurti G.G., Dixon R.N. *Mol. Phys.* **32**, 6, 1651 (1976).
- [12] Rubin J.C., Sala O.J. *J. Raman. Spectr.* **9**, 3, 155 (1980).
- [13] Брек Д. *Пеолитовые молекулярные сита*. М. (1976). 761 с.
- [14] Стоунхэм А.М. *Теория дефектов в твердых телах*. М. (1978). V. 2, 357 с.
- [15] Hashimoto S., Fukazawa N., Fukumura H., Masuhara H. *Chem. Phys. Lett.* **219**, 5-6, 445 (1994).