

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТИОННЫХ ВАКАНСИЙ В КАТОДОХРОМНЫХ Вг-СОДАЛИТАХ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

В.П.Денкс

Содалиты состава $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaX})_{2n}$, где $X-\text{Cl}$, Вг или I, уже более четверти века являются наилучшими катодохромными материалами (при $0.4 \leq n \leq 0.9$) [1]. Создание на основе порошковых содалитов оптически прозрачных керамик [2] расширило потенциальные возможности применения этих сред для запоминания и отображения информации. Одновременно содалиты являются интересными объектами физики твердого тела: например, в иодсодалитовой керамике при температурах (T) ниже 100 К обнаружено методом ЭПР явление автолокализации электрона (e^-), имеющего структуру $(\text{Na}^+)_3e^-$ [3].

Алюмосиликатный каркас содалитов, построенный из тетраэдров AlO_4 и SiO_4 , образует трехмерную систему полостей с диаметром $\sim 6.6 \text{ \AA}$ [4]. При $n = 1$ в химической формуле содалита все полости заполнены тетраэдрами Na_4X (стехиометрический содалит), при $n = 0$ полости заполнены группировками Na_3 (цеолит Ж), при $0 < n < 1$ в полостях дополнительно имеются дорадиационные одиночные галоидные V_a^+ и натриевые V_c^- вакансии с равной, но неизвестной концентрацией. Окраска содалитов обусловлена F -центрами ($V_a^+e^-$), концентрация N которых на первой стадии окрашивания (так называемый фотостираемый катодохромизм) превосходит 10^{18} см^{-3} [1,5].

Впервые ионная проводимость (σ) всех трех содалитов (при $n \simeq 1$) была измерена в [6] при $T = 300-700 \text{ К}$ и частотах f электрического поля 13 Гц и 13 кГц. Показано, что σ является собственной и обусловлена движением катионов Na^+ . Представлялось целесообразным распространить эти исследования на нестехиометрические содалиты. В настоящей работе проводимость измерена при $T = 250-600 \text{ К}$ и $f = 1-10 \text{ кГц}$ на Вг- и Cl-содалитах, в которых n варьировалось от 0 до 0.94. Величины σ пересчитывались в удельную проводимость ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) с учетом точной геометрии измерительного конденсатора и объекта (прессованная таблетка). Чувствительность методики и точность эксперимента определялись параметрами "пустого" конденсатора: σ и диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$) не более $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Результаты для Вг-содалитов при $T > 350 \text{ К}$ и Cl-содалитов очень близки к данным работы [6] и далее здесь не рассматриваются. В случае Вг-содалитов при $T = 250-350 \text{ К}$ в зависимостях $\sigma(T)$ обнаружился максимум, величина которого немонотонно зависела от n , а положение на оси T зависело от f . Последнее обстоятельство означало [7], что к активной составляющей проводимости (дрейф Na^+) добавилась реактивная составляющая. Поэтому ниже мы рассматриваем результаты в виде $\text{tg } \delta(T)$, а не $\sigma(T)$.

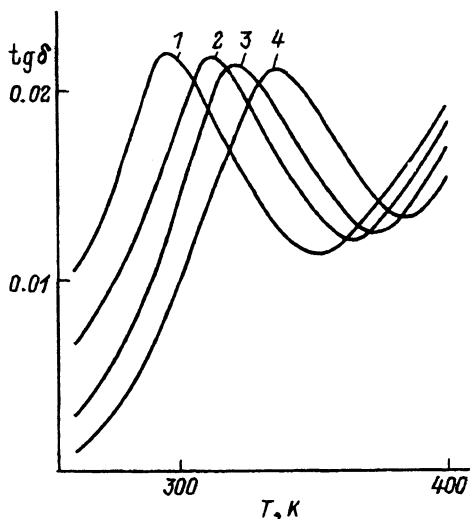


Рис. 1. Зависимости $\text{tg } \delta(T)$ в Вг-содалите ($n = 0.58$) при частотах поля $f = 1$ (1), 3 (2), 5 (3) и 10 кГц (4).

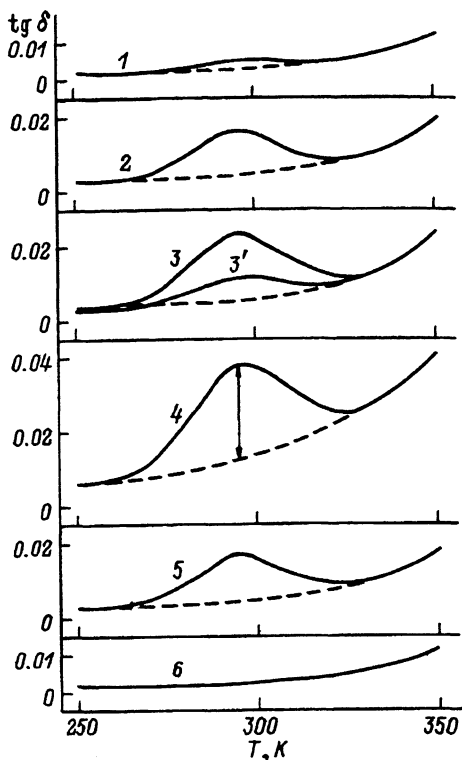


Рис. 2. Зависимости $\text{tg } \delta(T)$ в Вг-содалитах с $n = 0.94$ (1), 0.65 (2), 0.58 (3 и 3'), 0.38 (4), 0.19 (5) и 0.00 (6) при частоте поля $f = 1$ кГц.

На рис. 1 приведено семейство кривых $\text{tg } \delta(T)$ для образца с $n = 0.58$ и при $f = 1-10$ кГц. Смещение максимума $\text{tg } \delta$ в высокотемпературную сторону с ростом f доказывает, согласно [7], что проводимость в основном обусловлена релаксационным поляризационным процессом, т.е. переориентациями во внешнем поле каких-то центров (релаксаторов), обладающих дипольным моментом. Поскольку время переориентации (τ) зависит от T как $\tau = \tau_0 \exp(-E_a/kT)$ и $\text{tg } \sigma$ максимален при $\omega\tau = 1$ ($\omega = 2\pi f$) [7], то перестроение данных рис. 1 в координатах $\ln \tau$ от $1/T$ дает оценочные значения для энергии активации переориентации диполя $E_a \approx 0.5$ эВ и $\tau_0 \sim 10^{-11}$ с.

На рис. 2 приведены измеренные при $f = 1$ кГц зависимости $\text{tg } \delta(T)$ для Вг-содалитов с $n = 0-0.94$. Стрелкой обозначено превышение над активной составляющей, которое принималось равным истинной величине $\text{tg } \delta$ (см. таблицу).

Анализ этих данных позволяет предположить, что обнаруженные дипольные центры суть содалитовые полости, содержащие вакансию иона Na^+ , т.е. центры со структурой $(\text{Na}^+)_3\text{Vg}^-\text{V}_c^-$. Действительно, прыжок одного из трех катионов в вакансию эквивалентен повороту дипольного центра, ориентация таких центров эквивалентна поляри-

Величины $\text{tg } \delta$ в Вг-содалитах с различной нестехиометрией состава

n	$\text{tg } \delta$
0.00	0.000
0.19	0.012
0.38	0.025
0.58	0.018
0.65	0.011
0.94	0.002
~ 1.6 [6]	0.00

зации образца, а очевидные стерические трудности перехода катиона из узла в вакансию между кислородной стенкой каркаса и крупным центральным ионом Vg^- означают необходимость энергии активации для переориентации диполя.

В [5,8] было показано, что катионные вакансии являются основными центрами захвата дырок при фотостираемом катодохромизме содалитов: $(\text{Na}^+)_3\text{Vg}^-V_c^- + e^+ \rightarrow (\text{Na}^+)_3\text{Vg}^0V_c^-$. Из стерических соображений очевидно, что эти центры уже не будут вносить вклад в $\text{tg } \delta$. Результат такого эксперимента представлен на рис. 2, где кривая \mathcal{J}' получена на образце, предварительно облученном (окрашенном) рентгеновской радиацией при 250 К. Резкое уменьшение диэлектрических потерь подтверждает нашу гипотезу о природе центра.

В [7] приведена формула, связывающая $\text{tg } \delta$ с концентрацией N соответствующих релаксаторов. Модификация этой формулы к содалитовой структуре дает $\text{tg } \delta = 4\pi N(er)^2\omega\tau/3kT\varepsilon[1 + (\omega\tau)^2]$. Здесь e — заряд электрона, r — длина прыжка катиона (расстояние Na^+-Na^+ в тетраэдре Na_4Vg , равное 4.8 \AA [4]), ε — диэлектрическая постоянная. Для образца с $n = 0.58$ имеем $\text{tg } \delta = 0.018$, $T_m = 295 \text{ K}$ (при этом $\omega\tau = 1$), для ε примем значение, полученное на монокристалле гидроксилсодалита [9], ≈ 6.2 . Тогда $N \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Концентрации дорадиационных V_a^+ и V_c^- должны в первом приближении равняться друг другу. При фотохромизме легированных и беспримесных содалитов [1,10] и фотостираемом катодохромизме [1,5] создаются F -центры ($V_a^+e^-$) с концентрацией до $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с нашим результатом.

Основные источники ошибок в оценке $N(V_c^-)$ заключаются в использовании завышенных значений для r (расстояние $\text{Na}^+-V_c^-$ должно быть меньше, чем расстояние Na^+-Na^+ в тетраэдре Na_4Vg) и ε (в дегидратированном и нестехиометрическом Вг-содалите ε должна быть меньше, чем в гидроксилсодалите, содержащем $2.8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ионов OH^- и $10^{21}-10^{22}$ молекул H_2O). Однако эти ошибки частично компенсируют друг друга.

Список литературы

- [1] *Faughnan B.W., Gorog I., Neuman P.M., Shidlovsky I.* // *Advances in Image Pickup and Display*. 1981. Vol. 4. P. 87–155.
- [2] *Вольнец Ф.К., Демиденко В.А., Денисов Р.А., Денкс В.П.* // *Письма в ЖТФ*. Т. 8. Вып. 4. С. 232–236.
- [3] *Денкс В.П., Васильченко Е.А., Корсаков В.С., Кярнер Т.Н., Семан В.О.* // *ФТТ*. 1988. Т. 30. Вып. 1. С. 73–75.
- [4] *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.
- [5] *Денкс В.П.* // *ФТТ*. 1993. Т. 35. Вып. 6. В печати.
- [6] *Paul D.K., Chang I.F.* // *J. Electron. Mater.* 1974. Vol. 3. N 3. P. 790–729.
- [7] *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М.: ИЛ, 1962. 222 с.
- [8] *Денисов Р.А., Денкс В.П., Дудельзак А.Э. и др.* // *ЖПС*. 1977. Т. 27. № 1. С. 149–154.
- [9] *Иванов Н.Р., Галицкий В.Ю.* // *Кристаллография*. 1973. Т. 18. № 6. С. 1214–1217.
- [10] *Chang I.F., Onton A.* // *J. Electron. Mater.* 1973. Vol. 2. N 1.P. 17–46.

Институт физики
Тарту

Поступило в Редакцию
21 июля 1993 г.

10;11
© 1994 г.

Журнал технической физики, т. 64, в. 6, 1994

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ЭНЕРГИЯМ АТОМОВ Fe И Sn, РАСПЫЛЕННЫХ С ПОВЕРХНОСТИ ИОННЫМ ПУЧКОМ Ag

В.А.Шушляков

В работе [1] приведены экспериментально полученные энергетические распределения в области низких энергий атомов III группы Al, Ga, In в основном состоянии и атомов In и Ga в первом метастабильном состоянии, распыленных с поверхности соответствующих поликристаллических образцов ионным пучком Ag^+ с энергией 5 кэВ.

Данная работа содержит экспериментальные результаты по исследованию энергетического распределения атомов Fe и Sn, эмиттированных с поверхности при взаимодействии последней с ионным пучком Ag^+ .

Эксперименты проводились на установке, подробное описание которой изложено в работах [2,3]. Схема экспериментов, методика исследований и обработки результатов измерений приведены в работе [1].

Удвоенное в кристалле КДР излучение лазера на растворах органических соединений с λ_1 (длина волны излучения для первой ступени резонансной лазерной фотоионизации) возбуждало в распыленных атомах переход электрона на вышележащий энергетический уровень. Для атомов Fe $\lambda_1 = 252.29$ нм, переход $3d^6 4s^2 - {}^5D_4 \rightarrow 3d^6 4s 4p^5 - D^0$; для атомов Sn $\lambda_1 = 254.66$ нм, переход $5p^2 - {}^3P_0 \rightarrow 6s - {}^1P_1^0$. Излучение твердотельного лазера с $\lambda_2 = 355$ нм ионизовывало возбужденные атомы.