

УДК 549.621.51; 535 [37+683]

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА ТРЕХ ИОНАХ НАТРИЯ В КЕРАМИЧЕСКОМ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ИОДСОДАЛИТЕ

В. П. Денкс, Е. А. Васильченко, В. С. Корсаков,  
Т. Н. Кярнер, В. О. Семан

Люминесцентными методами (при температурах 1.85—250 К) и методом ЭПР (при 25 и 77 К) обнаружено, что в керамических нестехиометрических иодсодалитах состава  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaI})_{2x}$ , где  $0.65 \leq x \leq 0.85$ , при  $T < 100$  К происходит новая для твердого тела локализация зонного электрона ( $e^-$ ) в бездефектных цеолитовых полостях структуры на трех ионах  $\text{Na}^+$ , т. е. создание центров  $(\text{Na}^+)_3e^-$ .

Нестехиометрические галогенсодалиты состава  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaHal})_{2x}$ , где Hal—Cl, Br или I и  $0.5 \leq x \leq 0.9$ , нашли широкие практические применения в качестве реверсивных запоминающих сред (запись информации электронным пучком, регистрация ионизирующих излучений) [1, 2]. Особенностью их кристаллической структуры является образование алюмосиликатным каркасом трехмерной системы полостей (ячеек) с внутренним диаметром  $\sim 6.6 \text{ \AA}$  [3]. При  $x=1$  и 0 в химической формуле содалита имеем стехиометрические содалит и цеолит Ж [4] соответственно; а при  $0 < x < 1$  — твердофазный раствор содалита и цеолита, в котором в общем алюмосиликатном каркасе статистически перемешаны ячейки с содалитовым  $(\text{Na}^+)_4\text{Hal}^-$  и цеолитовым  $(\text{Na}^+)_3$  заполнением. При облучении таких содалитов ионизирующей радиацией при 300 К электроны запасаются в дефектных ячейках, содержащих вакансию галогена (F-центры окраски с концентрацией до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), а дырки в ячейках, содержащих вакансию натрия ( $V_F$ -центр) или на более сложных молекулярных галлоидных центрах [2].

В настоящем сообщении мы впервые покажем, что низкотемпературное (4.2—77 К) облучение нестехиометрических иодсодалитов приводит к новому виду локализации зонных электронов в бездефектных цеолитовых ячейках, содержащих по три иона  $\text{Na}^+$ .

Основными объектами исследования являлись однофазные оптически прозрачные керамические иодсодалиты [5] с  $x$  от 0.65 до 0.85 (концентрация цеолитовых ячеек  $\sim 1 \cdot 10^{21}$  и  $\sim 0.5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  соответственно, при суммарной концентрации ячеек  $\sim 2.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Рентгенизация таких объектов при 4.2 К (времена облучения до 15 мин, дозы до  $10^3$  Гр) приводит в отличие от облучения при  $T > 100$  К [2] к появлению высокоинтенсивных туннельной люминесценции (ТЛ) и последующего термовсвечения (ТВ) (кривые 1 и 3 рис. 1). В диапазоне  $T \approx 1.85\text{—}15$  К кинетика ТЛ практически не зависит от температуры, а в спектре ТЛ наблюдаются (кривая 4 рис. 2) известные ранее [2] УФ полосы свечения галлоидных центров (кинетика затухания одного из них — кривая 2 рис. 1) и в видимой области полосы свечения кислородных дефектов каркаса. Оценки энергетического выхода суммарного послесвечения (ТЛ+ТВ) дали величину порядка 1 %.

Для поиска центров, связанных с запасанием таких больших светосумм, использовался метод фотостимулированной люминесценции (ФСЛ),

т. е. регистрация интенсивности свечения (вспышки), возникающего при оптическом освобождении электронов (дырок) из ловушек и рекомбинации их с дырочными (электронными) центрами. При 4.2 К спектр стимуляции образца, рентгенизованного при 250 К, содержит только F-полосу (кривая 3 рис. 2): свечение возникает при рекомбинации элект-

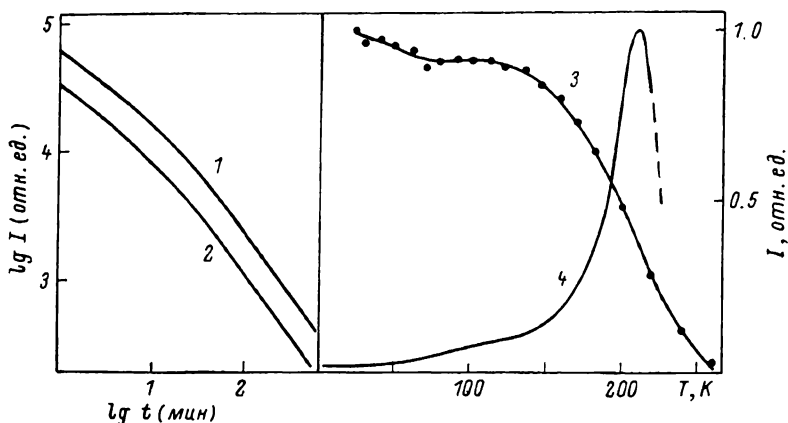


Рис. 1. Кинетики затухания при 4.2 К интегральной люминесценции (1) и в полосе с максимумом при 4.2 эВ (2), кривые интегрального термовысвечения (3) и изохронного отжига сигнала ЭПР от центров  $(\text{Na}^+)_3e^-$  (4):

Температуры рентгенизации иодсодалита 4.2 (1—3) и 25 К (4).

тронов, освобожденных из F-центров, с галоидными дырочными  $V_F$ -центрами (кривая 8 рис. 2) [2]. В спектре же стимуляции образца, рентгенизованного при 4.2 К, доминирует неизвестная ранее ИК полоса (кривая 1 рис. 2). При этом спектры излучения при ИК и F-стимуляции совпадают (кривые 5 и 6 рис. 2), откуда следует, что обнаруженные новые

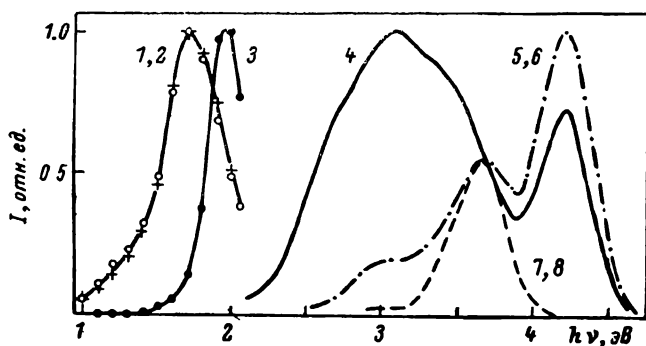


Рис. 2. Спектры стимуляции свечения (1—3, неисправленные) и излучения (4—8, исправленные) иодсодалита при 4.2 К: туннельная люминесценция (4), стимулированная в ИК полосе (5, 7) и в F-полосе (6, 8).

Температуры рентгенизации: 4.2 К (1, 4—6), 250 К (3, 8) и 250 К с последующим высвечиванием в F-полосе при 4.2 К (2, 7).

центры суть электронные. Поскольку высвечивание в ИК полосе полностью ликвидирует запасенную светосумму, то эти электронные центры прямо связаны с обнаруженными ТЛ и ТВ.

Расшифровать природу обнаруженных электронных центров удалось с помощью метода ЭПР, при этом спектры образцов, облученных и измеренных при 77 К (рис. 3), практически совпали со спектрами, полученными при 25 К. Параметры ЭПР сигнала ( $g=2.000 \pm 0.001$ , десятикомпонентная суперсверхтонкая структура, ССТС, с линиями равной ширины и расстоянием между линиями  $A=37.1$  Гс) допускают в структуре содалита только одну интерпретацию: взаимодействие спина неспаренного

электрона ( $e^-$ ) с ядерными спинами трех эквивалентных ядер  $^{23}\text{Na}$  ( $I=3/2$ , распространенность в природе 100%). С этой моделью хорошо согласуется ход интенсивности линий ССТС в спектре ЭПР, а также тот факт, что величина  $A$  для нашего центра на  $1/3$  больше, чем у  $F$ -центров в иодсодалите [6], в которых захваченный галогидной вакансией электрон взаимодействует с четырьмя ядрами  $^{23}\text{Na}$ , тетраэдрически окружающими галогидную вакансию в одной ячейке структуры.

В структуре исследованных нестехиометрических иодсодалитов группировки из трех эквивалентных ядер  $^{23}\text{Na}$  находятся только в бездефектных цеолитовых ячейках (концентрации до  $10^{21}$  см $^{-3}$ ). Поэтому окончательно заключаем, что локализация зонных электронов в наших объектах при  $T < 100$  К происходит именно в этих ячейках структуры, где и образуются центры  $(\text{Na}^+)_3e^-$ .

Оптический заброс электронов в зону проводимости иодсодалитов также приводит к их локализации. Рентгенизованные при  $T \geq 250$  К образцы, содержащие  $\sim (10^{18} - 10^{19})$  см $^{-3}$   $F$ -центров, облучались  $F$ -светом либо при 77 К — уменьшался ЭПР сигнал от  $F$ -центров и появлялся ЭПР сигнал от центров  $(\text{Na}^+)_3e^-$ , либо при 4.2 К —

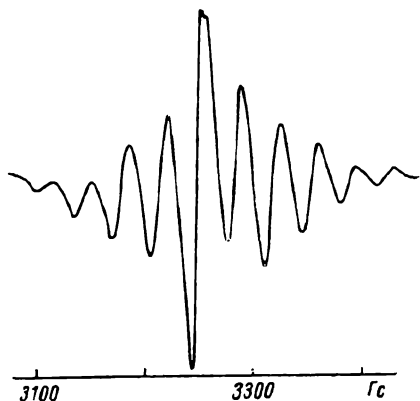


Рис. 3. Спектр ЭПР сигнала от центров  $(\text{Na}^+)_3e^-$  в иодсодалите: рентгенизация и измерение при 77 К;  $\nu=9.14$  ГГц.

появлялись интенсивные ТЛ, ИК вспышка (см. рис. 2) и ТВ с практически прежними параметрами.

Изохронный отжиг сигнала ЭПР от центров  $(\text{Na}^+)_3e^-$  хорошо коррелирует с кривой ТВ (рис. 1), причем по мере разрушения этих центров в спектре ЭПР появляется сигнал от  $F$ -центров. Из этого и других фактов однозначно следует, что локализованные на трех ионах  $\text{Na}^+$  электроны становятся при  $T > 100$  К подвижными и частично излучательно рекомбинируют с дырочными центрами, частично захватываются глубокими ловушками.

Неожиданным оказался тот факт, что нам не удалось зарегистрировать теми же методами центр  $(\text{Na}^+)_3e^-$  в однофазных порошковых иодсодалитах с  $x \approx 0.3 - 0.8$  и размером зерен до 1 мкм (размер зерна в керамике порядка 0.1 мкм). Будущие эксперименты должны ответить на вопрос, является ли обнаруженная локализация зонного электрона на катионах  $\text{Na}^+$  в нестехиометрическом иодсодалите следствием «керамичности» объекта или нет.

Авторы благодарят Ч. Б. Лущика за полезные обсуждения результатов, В. А. Демиденко за предоставление большей части объектов исследования и А. А. Хаава за предоставление рентгеноструктурной информации о содалитах.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Faughnan B. W., Gorog I., Heyman P. M., Shidlovsky I. Advances in image pickup and display, 1981, vol. 4, p. 87—155.
- [2] Денкс В. П. Труды ИФ АН ЭССР, 1985, т. 55, с. 14—71.
- [3] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
- [4] Шишакова Т. Н., Дубинин М. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, № 11, с. 2020—2022.
- [5] Вольнец Ф. К., Демиденко В. А., Денисов Р. А., Денкс В. П. Письма в ЖТФ, 1982, т. 8, № 4, с. 232—236.
- [6] McLaughlan S. D., Marshall D. J. Phys. Lett., 1970, vol. 32A, № 5, p. 343—344.