

УДК 535.87

© 1990

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ
КОНТИНУАЛЬНОГО ХАРАКТЕРА
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫХ ИОНОВ
В СУПЕРИОННОМ ПРОВОДНИКЕ $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$**

М. Е. Компан, Г. Б. Венус, В. Т. Михельсоо

Исследована люминесценция ионов Gd^{3+} в монокристаллах суперионных проводников $\text{Na}_5\text{ReSi}_4\text{O}_{12}$ в области температур 90—700 К. Методами селективной лазерной спектроскопии показано, что вероятностному заполнению кристаллографических позиций катионами Na^+ соответствует неоднородное уширение спектральных линий люминесценции. Длинноволновое крыло спектра интерпретируется как результат влияния на излучающие ионы Gd^{3+} подвижных катионов Na^+ , диффундирующих в междуузельных областях кристаллического каркаса.

Суперионные проводники — уникальный класс твердотельных объектов, в которых часть ионов кристаллической решетки уже при температуре много ниже температуры плавления обладает высокой подвижностью и образует своего рода заряженную жидкость. Наличие расплавленной подрешетки обуславливает, даже у монокристаллических образцов суперионных материалов, проявление ряда свойств, характерных для неупорядоченных систем.

В работах ряда авторов, начиная с [1], изучался вопрос о влиянии температурно-зависимого разупорядочения подрешетки подвижных ионов на спектры экситонов большого радиуса (на примере RbAg_4I_5 и родственных соединений). Однако разупорядочение, как оно часто понимается в физике твердого тела — как вероятностные заполнения фиксированных позиций атомами определенных сортов или вакансиями, — не вполне адекватно описывает ситуацию в суперионных проводниках. Относительно невысокие потенциальные барьеры между позициями, слабое изменение потенциала вдоль путей диффузии обуславливают наличие заметной фоновой плотности вероятности («континуума») проводящих ионов в междуузельных областях уже при температурах порядка комнатных. Очевидно, что спектроскопия экситонов именно в силу их большого радиуса не будет информативна при исследовании разупорядочения в масштабе межатомных расстояний.

Между тем вопрос о характере разупорядочения непосредственно связан с выявлением природы ионного переноса. Модели с вероятностным заполнением фиксированных позиций должны соответствовать модели диффузии дискретными скачками. Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что реализуется скорее другая ситуация: например, в суперионной фазе AgI было определено, что время пролета между позициями всего в 2.5 раза короче времени жизни подвижного иона в узловой позиции [2]. Конечное время жизни (движения) подвижных ионов между узловыми позициями учитывается в так называемых «континуальных» моделях [3]; такой подход позволяет получить более реалистичское описание суперионного состояния.

Непосредственное подтверждение существования высокой плотности междуузельных катионов было получено в работе [4], где на основе рент-

структурных данных были построены картные плотности подвижных катионов Na^+ для монокристалла $\text{Na}_5\text{TbSi}_4\text{O}_{12}$ в области температур 110—870 К.

Суперионные проводники типа $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ (RE — трехвалентный редкоземельный элемент) представляют собой удобный объект и для изучения континуальной составляющей ионной плотности оптическими методами. В этих материалах RE^{3+} ионы занимают регулярные октаэдрические позиции в кристаллической решетке. Результирующая симметрия позиции редкоземельного иона и соответственно характер расщепления уровней кристаллическим полем определяются характером распределения подвижных катионов Na^+ во второй координационной сфере. Для отдельного взятого RE^{3+} иона «континуальное распределение» означает заметную вероятность находиться рядом с подвижным междоузельным катионом. Однако так как даже при высоких температурах плотность вероятности катионов Na^+ в узлах решетки существенно выше, чем в междоузлиях, в спектре будут преобладать линии ионов RE^{3+} , находящихся в регулярном окружении. Можно ожидать, что существование фоновой плотности катионов будет проявляться как некий размытый люминесцентный фон, аддитивный с линиями люминесценции.

В данной работе изучалась люминесценция ионов Gd^{3+} в монокристаллах $\text{Na}_5\text{HoSi}_4\text{O}_{12}$ в режиме селективного возбуждения. Люминесценция при неселективном возбуждении наблюдалась в [5]. Исследования проводились в области температур 110—700 К, что соответствует непрерывному переходу от изолятора к ионному проводнику с проводимостью порядка $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и совпадает с областью температур структурных исследований в работе [4]. Возбуждение люминесценции осуществлялось второй гармоникой перестраиваемого импульсного лазера на красителе Родамин В в области 308—315 нм. Регистрировались спектры люминесценции ионов Gd^{3+} на переходе из состояния ${}^6P_{7/2}$ в основное состояние ${}^8S_{7/2}$.

Типичные зарегистрированные спектры люминесценции состояли из четырех основных линий, что отвечает низкой симметрии позиции редкоземельного иона. Конкретный вид спектра зависел от длины волны возбуждения: при возбуждении светом с длиной волны короче 312 нм спектры были идентичны; изменение длины волны в области 312—315 нм приводило к изменению положений и ширин линий. При температуре выше 200—250 К увеличение ширины линий замыкает различие между спектрами с различной длиной волны возбуждения. Зависимость спектра от длины волны возбуждающего света хорошо известна для неоднородно-уширенных линий. В нашем случае очевидной причиной неоднородного уширения линии является вероятностное заполнение узловых позиций Na^+ в окрестностях излучающих RE^{3+} ионов. Потеря селективности при высокоэнергетичном возбуждении (при $\lambda_{\text{возб}} < 312$ нм), помимо обычных причин, в случае суперионных проводников может дополнительно вызываться стимулированным изменением расположения катионов при безызлучательном рассеивании части энергии возбуждения.

Проявление в суммарном (неселективном) спектре при низких температурах четырех четко выраженных линий гауссовой формы должно означать, что при этих условиях в окружении RE^{3+} ионов реализуются близкие комбинации подвижных катионов с подобным характером расщепления уровней излучающих ионов. Поскольку низкотемпературный спектр соответствует преимущественному расположению подвижных ионов в узлах решетки, то при анализе экспериментальных спектров предполагалось, что и при высоких температурах вклад в спектр от ионов Gd^{3+} с окружающими катионами в узлах решетки будет также иметь характер квартета. Появление дополнительных компонент в спектре при повышении температуры будет выявлять новые типы координации подвижных катионов.

Для выявления дополнительных компонент применялась следующая процедура. Экспериментальный спектр аппроксимировался суммой четы-

рех линий, параметры которых оптимизировались по процедуре МНК на ЭВМ. Существенным в данном случае является вопрос о количестве параметров аппроксимации. В общем случае для каждой из четырех линий необходимо рассматривать положение, амплитуду, однородную и неоднородную составляющие ширины. Однако при столь большом числе подгочных параметров значительно возрастают вычислительные трудности и главное маскируется физический смысл проводимых расчетов. В нашем случае имелись основания для расчетов по более простой модели. В $\text{Na}_5\text{ReSi}_4\text{O}_{12}$ симметрия позиции редкоземельного иона (при учете двух первых координационных сфер окружения) очень низка — C_1 , расщепление подуровней ${}^6P_{7/2}$ близко к эквидистантному. В этом случае волновые функции подуровней не имеют выраженной симметрии и, следовательно, не требуется выполнения правил отбора при взаимодействии с колебаниями решетки. Одинаковы и кратности вырождения подуровней. Как следствие, характерные времена взаимодействия с фононами для разных подуровней должны быть близки и соответственно должны быть близки и лорентцевские составляющие полуширин линий. С повышением температуры уменьшение времени жизни осциллятора, обусловленное перескоками близлежащих катионов. Поскольку состояние $4f$ -

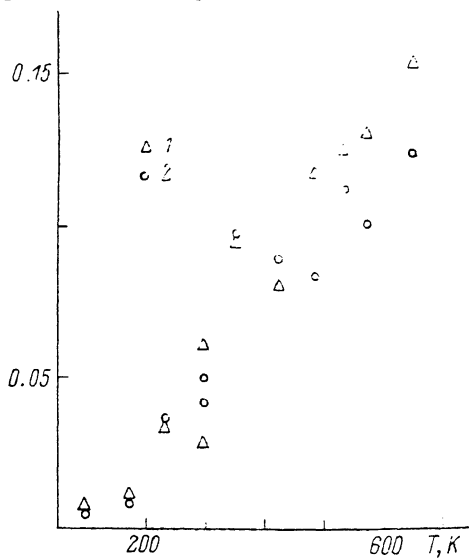


Рис. 1. Температурная зависимость относительной разницы интенсивностей экспериментального и расчетного спектров люминесценции ионов Gd^{3+} в области длинноволнового крыла спектра.

1 — 3145, 2 — 3143.75 Å.

оболочки не влияет на вероятность перескоков окружающих ионов, этот процесс также должен эффективно приводить к исчезновению разницы в лорентцевских ширинах линий. Поэтому нами рассматривалась упрощенная модель спектра, в которой однородная (лорентцевская) ширина принималась общей для всех четырех линий. Анализ проводился на спектрах, нормированных на максимум интенсивности.

Сравнение экспериментальных спектров и спектров, полученных при аппроксимации, выявило хорошее согласие в области основных линий в спектре, однако в области крыльев наблюдалось значительное и систематическое расхождение. При всех температурах интенсивность в крыльях экспериментального спектра была значительно выше расчетного, причем различие возрастало с ростом температуры. Наиболее существенным расхождением было в области длинноволнового крыла спектра (3138—3148 Å), составившее к 600—700 К 15—20 % от максимума интенсивности в спектре (рис. 1).

Для исключения случайного спектрального совпадения с люминесценцией другой природы в области длинноволнового края спектра была исследована кинетика затухания люминесценции. Время затухания составило, как и для основных линий спектра, порядка 10^{-3} с, что дополнительно свидетельствует, что в интересующей нас области спектра свечение также обусловлено люминесценцией ионов Gd^{3+} .

Решающее значение для выявления природы длинноволнового крыла спектра имеют результаты эксперимента по селективному возбуждению. На типичном спектре (рис. 2), кроме четырех основных линий, совпада-

ющих с линиями неселективного спектра, зарегистрирована узкая, резонансная с возбуждением линия. Область, в которой можно наблюдать селективно возбуждаемую люминесценцию в крыле, показана на рисунке штриховой линией. Поскольку максимальное число линий в спектре в отсутствие магнитного поля определяется кратностью вырождения уровня ${}^6P_{7/2}$ и равно четырем, можно было бы предположить, что дополнительная линия 3138 \AA является фоновым повторением наиболее интенсивной линии спектра 3137.5 \AA . Однако линия 3138 \AA (или другие линии, проявляющаяся при другом возбуждении) не возбуждается при возбуждении линии 3137.5 \AA . Это исключает возможность интерпретации длинноволно-

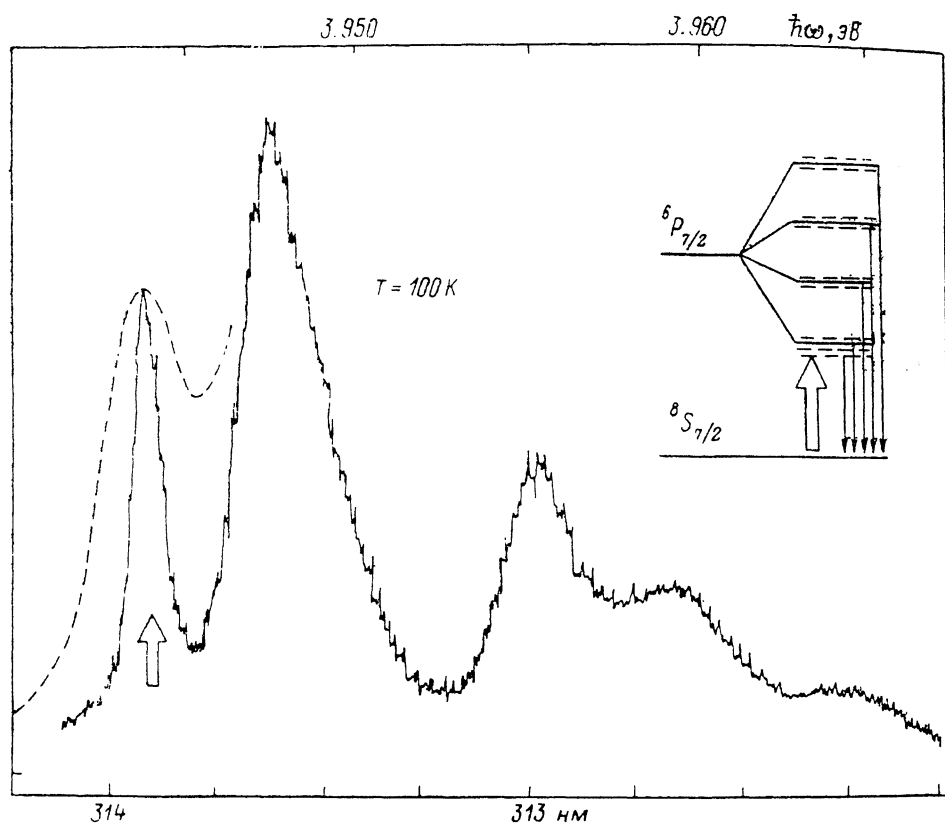


Рис. 2. Спектр люминесценции ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ионов Gd^{3+} при возбуждении люминесценции в области длинноволновых крыльев спектра. $T=100 \text{ K}$.

вого крыла как результата каких-либо релаксационных процессов с возбужденными ионами. Остается единственная возможность интерпретации: наблюдающиеся узкие резонансные линии — это люминесценция селективно возбуждаемого участка неоднородно-уширенного спектра, т. е. «выборка» ионов Gd^{3+} из некоторого распределения расщеплений и соответственно типов окружения. Наблюдавшийся при возрастании температуры рост интенсивности люминесценции в этой области указывает, что размытие окружения в данном случае сильно и обратимо зависит от температуры. По существу это и соответствует «континуальной» составляющей плотности подвижных ионов; в данном случае наличие ее показано спектральными методами — по люминесценции Gd^{3+} .

Поскольку в суперионных веществах междоузельные катионы — это преимущественно катионы проводимости, представляется целесообразным рассмотреть и возможные проявления динамики ионов в изучаемых спектрах. Хорошо известно, что взаимодействие излучающих центров с коле-

баниями решетки приводит к увеличению однородной составляющей уширения спектральных линий. Как правило, температурная зависимость однородной (лорентцевой) полуширины в этом случае носит степенной характер [6]. В суперионных материалах, помимо гармонических колебаний, существенны скачки ионов между позициями. При этом из самых общих соображений перескоки ионов на межатомные расстояния представляются более мощным, чем малые решеточные колебания, локальным возмущающим фактором, определяющим собственное время жизни осцилляторов. С учетом того что частота перескоков зависит от температуры активационным образом, можно ожидать, что характер температурной зависимости однородной составляющей уширения в высокотемпературной области будет определяться диффузным движением ионов.

Полученные из экспериментальных данных значения однородной составляющей уширения и соответствующие им времена жизни осцилляторов показаны на рис. 3. Видно, что ход температурной зависимости хорошо согласуется с приведенными выше соображениями. В области $T > 300$ К рост лорентцевской составляющей полуширины близок к экспоненциальному. Аппроксимация данных в области высоких температур дает правильный порядок энергии активации 0.1 эВ, что всего в два раза отличается от известной энергии активации проводимости 0.2 эВ [7].

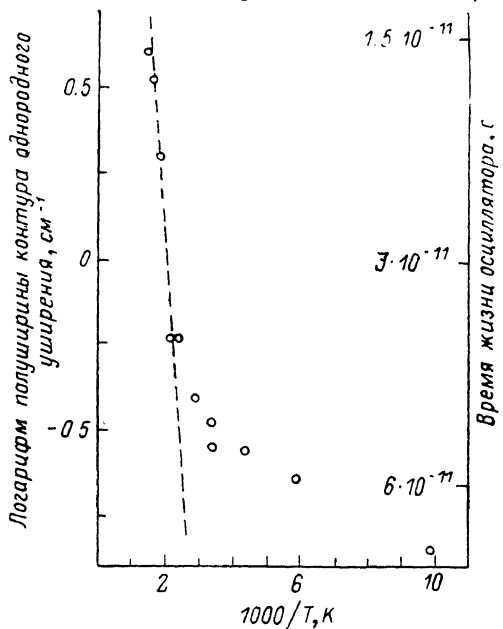


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма полуширины контура однородного уширения линий люминесценции ${}^6P_{7/2} - S_{7/2}$ ионов Gd^{3+} и соответствующее время жизни осциллятора.

Данное несовпадение имеет ясные физические причины. Основное возмущающее действие на излучающий ион должны оказывать перемещения катионов из позиции в позицию в непосредственной близости от излучающего иона. Поэтому вклад в уменьшение времени жизни будет давать как сквозное движение по каналу диффузии с преодолением максимальных барьеров, так и беспорядочное движение на участках с малыми потенциальными барьерами, не дающее вклада в проводимость. Как следствие, энергия активации, получаемая в наших экспериментах, должна быть меньше энергии активации проводимости.

Интересно отметить, что в отличие от ЯМР, также позволяющего определить энергию активации диффузии по температурной зависимости ширины линии [8], получаемые в данном методе времена жизни осцилляторов (аналог времени T_2 в ЯМР) оказываются в разумном соответствии с частотами перескоков, которые можно было бы ожидать из существующих моделей ионной проводимости. Это служит дополнительным доводом в пользу того, что именно возмущение при перемещении катионов из позиции в позицию ограничивает время жизни осциллятора при высоких температурах.

Несколько неожиданным на первый взгляд является немонотонный характергибающей интенсивности линий резонансной люминесценции, наблюдаемых на длинноволновом краю спектра. Причины этого, однако, понятны. Распределение фоновой плотности катионов неоднородно в кри-

статле, что легко видеть из карт электронной плотности [4]. Подобные сгущения плотности вероятности носителей, видимо, еще нельзя считать кристаллографическими позициями, но определенный тип координации соседей, более вероятный, чем другие, должен приводить к подобиям линий — к немонотонности спектральной плотности фона люминесценции.

Продолжая ход рассуждений за рамки результатов настоящей работы, можно высказать более конкретные предположения о характере связи спектральных характеристик с механизмом ионного транспорта в данном материале. Наблюдающееся непрерывное распределение интенсивности в спектре отражает непрерывное (в среднем по кристаллу) пространственное распределение подвижных катионов. Из данных по проводимости и структурных данных [4] известно, что наиболее высокий потенциальный барьер на пути диффузии лежит в области максимального приближения канала диффузии к иону Re^{3+} . Но тем самым максимальное приближение катиона будет создавать максимальное поле на редкоземельном ионе и будет соответствовать наибольшему из наблюдаемых расщеплений. Иными словами, длинноволновый край спектра обеспечивается свечением ионов Gd^{3+} , соседствующих с межузельным катионом, находящимся в критической, барьерной области. Поэтому можно надеяться, что детальные исследования селективно возбуждаемой люминесценции именно в области длинноволнового крыла позволят получить информацию о кинетике ионов на локальном участке вблизи барьера — информацию, которую пока нет возможности получить другими методами.

Авторы благодарны О. В. Димитровой за предоставление монокристаллов для экспериментов, И. А. Меркулову и М. А. Алексееву за обсуждение работы и Б. П. Захарчене за постоянное внимание и поддержку.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Bauer R. S., Huberman B. A. // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. N 8. P. 3344—3349.
- [2] Boyce J. B., Heyes T. M., Stutius W., Mikkelsen J. C. // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 38. N 23. P. 1362—1365.
- [3] Гейзель Т. // *Физика суперионных проводников* / Под ред. М. Соломона. Рига: Зинанте, 1982. 315 с.
- [4] Пономарев В. И., Филипенко О. С., Чехлов А. Н., Атовмян Л. О. // *Химическая физика*. 1983. Т. 2. № 12. С. 1603—1610.
- [5] Компан М. Е., Венус Г. Б., Димитрова О. В. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 8. С. 2454—2458.
- [6] Yen W. M., Scott W. C., Schawlow A. L. // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. N 2. P. A271—A283.
- [7] Atovmyan L. O., Filipenko O. S., Ponomarev V. I., Leonova L. S., Ukshe E. A. // *Sol. St. Ionics*. 1984. V. 14. N 2. P. 137—142.
- [8] Ричардс М. П. // *Физика суперионных проводников* / Под ред. М. Соломона. Рига: Зинанте, 1982. 315 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
10 октября 1988 г.
В окончательной редакции
4 октября 1989 г.