

УДК 535.37

© 1990

## ИССЛЕДОВАНИЕ СКРЫТОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ИОНОВ $Gd^{3+}$ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Na_5RESi_4O_{12}$ — СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ С СОБСТВЕННЫМ КАТИОННЫМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕМ

*М. Е. Компан, Г. Б. Венус*

Проведено исследование спектров люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  в суперионных монокристаллах  $Na_5RESi_4O_{12}$ . Методами селективной лазерной спектроскопии выделены отдельные мультиплеты тонкой структуры, составляющие неоднородно-уширенный спектр. На основе результатов эксперимента по люминесценции и анализа структурных данных предложены конкретные типы катионных конфигураций, с наибольшей вероятностью реализующихся во второй координационной сфере люминесцирующих редкоземельных ионов. Впервые экспериментально показано существование выделенных катионных конфигураций на фоне кажущегося беспорядка подсистемы носителей заряда.

Среди различных типов суперионных проводников выделяют группу материалов с собственным катионным разупорядочением. К этой группе относят суперионные материалы, в кристаллической решетке которых число мест для катионов определенного сорта существенно превышает стехиометрическое число самих катионов.

Одним из условий существования суперионного состояния является близость уровней энергий для катионов в позициях вдоль так называемых «каналов диффузии» — наборов позиций, составляющих связанные цепи протекания подвижных ионов. Однако одновременно с этим такая энергетическая эквивалентность обуславливает случайный характер заполнения этих позиций подвижными катионами. Типичным примером материала с собственным катионным разупорядочением является хорошо известный иодид серебра. В элементарной ячейке  $AgI$  два подвижных катиона  $Ag^+$  заполняют с вероятностью около 0.15 набор из 12 тетраэдрических позиций, образующих «каналы» ионной проводимости в решетке [1].

Однако констатация близости вероятностей заселения позиций, базирующаяся обычно на данных по рассеянию нейтронов или рентгеноструктурных, может служить лишь приближением к пониманию природы суперионного состояния. Детальный анализ, проведенный в [2] на примере иодида серебра, показал, что для достаточно близкого описания суперионной проводимости необходим учет как минимум четырехчастичных корреляций в положениях подвижных катионов. Существующие экспериментальные методы исследования суперионных проводников, как правило, не позволяют получать данные о многочастичных корреляциях.

В данной работе предпринято изучение спектральных характеристик люминесценции редкоземельных ионов, у которых положение излучающих уровней является функцией кристаллического поля и позволяет получать информацию о характере окружения этих ионов в целом. Таким образом, исследование имело конечной целью выяснение характера катион-катионных корреляций в подсистеме носителей заряда.

# 1. Структурные особенности материалов типа $\text{Na}_2\text{RESi}_4\text{O}_{12}$

Смешанные силикаты натрия и трехвалентного редкоземельного элемента (RE), исследуемые в настоящей работе, также принадлежат к материалам с собственным катионным разупорядочением, причем [3] эти материалы характеризуются сильным влиянием подсистемы подвижных катионов ( $\text{Na}^+$ ) на расщепление уровней  $\text{RE}^{3+}$  ионов, что делает эти ионы жесткой подрешетки эффективными естественными зондами для исследования подсистемы подвижных катионов.

В данной работе нами была поставлена задача выявить индивидуальные различия между спектрами ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , находящихся в неэквивалентных позициях. Без учета влияния подсистемы подвижных катионов формально можно выделить два неэквивалентных типа позиций для этих ионов. В материалах этой группы RE ионы занимают в кристаллической решетке регулярные позиции в центрах правильных кислородных октаэдров  $O_h$  [4]. Сами октаэдры в кристаллической структуре сгруппированы вдоль винтовых осей третьего порядка, проходящих параллельно друг другу вдоль гексагональной оси элементарной ячейки кристалла. Формально при этом можно выделить два неэквивалентных типа позиций — в правых и левых винтовых осях. Такая неэквивалентность была указана в качестве причины наблюдавшегося дополнительного расщепления линий люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах данной группы [5]. Понятно, однако, что, для того чтобы эта неэквивалентность могла проявиться в экспериментах как различие в положениях спектральных линий, на люминесцирующие ионы должно действовать и возмущение соответствующей симметрии (например, можно проводить эксперимент с циркулярно-поляризованным светом).

Более существенной, на наш взгляд, причиной неэквивалентности позиций редкоземельных ионов должно быть наличие случайным образом заполняемых позиций для катионов  $\text{Na}^+$  в достаточной близости от ионов редкой земли. Каналы ионной проводимости проходят на расстоянии  $3.3 \text{ \AA}$  от редкоземельного иона, что ненамного превышает расстояние между кислородными лигандами и RE ионом ( $2.2 \text{ \AA}$ ). Случайный характер заполнения позиций канала должен быть основной причиной неэквивалентности позиций люминесцирующих ионов и неоднородного уширения спектров в этом материале.

Наличие в разупорядоченной системе подвижных катионов определенных устойчивых корреляций должно означать существование некоторых, наиболее вероятных типов окружений для люминесцирующих ионов. Соответственно в спектрах люминесценции, неоднородно уширенных из-за существующего разупорядочения, должна проявляться тонкая структура, отвечающая типовым катионным конфигурациям. Заметим, что данный факт не является самоочевидным, так как даже в исследуемом материале в области температур  $100\text{--}150 \text{ K}$  удается наблюдать совершенно иной — непрерывный — тип спектра, соответствующий выравниванию вероятностей заселения узлов и междоузлий для подвижных катионов [6].

## 2. Результаты экспериментов

Методы, позволяющие выделить отдельные мультиплеты из неоднородно-уширенных спектров, достаточно развиты в настоящее время (fluorescent line narrowing) [7].

Специфика экспериментальной задачи заключалась в том, что при низких температурах в спектрах люминесценции наблюдаются лишь низкоэнергетические компоненты соответствующих мультиплетов. В то же время при повышении температуры в силу роста подвижности и беспорядка в катионной подсистеме ширины линий быстро растут и наблюдение тонкой структуры становится невозможным. Практически уже при температурах порядка  $100 \text{ K}$  характерные времена между перескоками катионов по позициям во второй координационной сфере сравниваются

с временем жизни возбужденного состояния; при более высоких температурах неэквивалентность позиций исчезает и соответствующая структура не должна наблюдаться.

Поэтому для решения поставленной задачи дополнительно со спектрами люминесценции изучались низкотемпературные (4.2 К) спектры возбуждения люминесценции. Возбуждение осуществлялось второй гармоникой перестраиваемого лазера на красителе Родамин В с монохроматичностью не хуже  $0.03 \text{ \AA}$ ; разрешение при регистрации спектров люминесценции составляло  $0.2 \text{ \AA}$ .

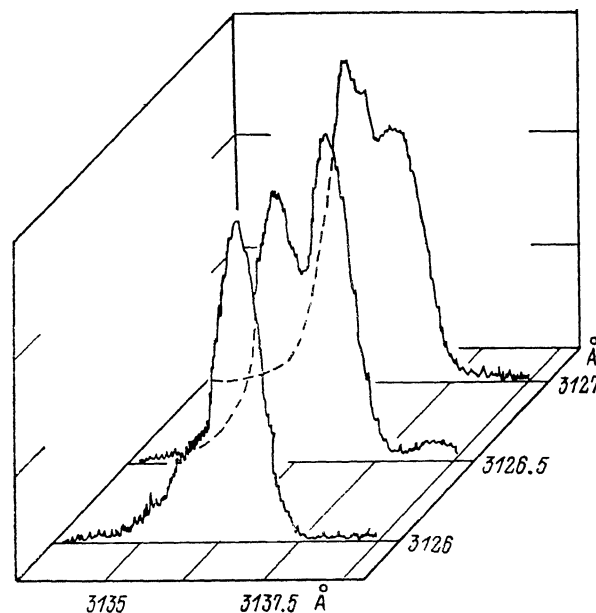


Рис. 1. Спектры люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  в монокристаллах  $Na_5RESi_4O_{12}$  при низких температурах (4.2 К) для нескольких длин волн возбуждающего света.

Часть полученных спектров люминесценции представлена на рис. 1. Все спектры содержат лишь наиболее длинноволновую компоненту люминесценции ионов  $Gd^{3+}$  на переходе  ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ . Из приведенных ранее измерений при температуре жидкого азота [3], когда заселенность верхних подуровней  ${}^6P_{7/2}$  мультиплета достаточна для наблюдения люминесценции, известно, что спектр представляет собой квартет. Такой спектр соответствует синглетному основному состоянию и четырехкратному расщеплению возбужденного состояния  ${}^6P_{7/2}$  в кристаллическом

№ п/п	Положение линий в мультиплете		Расщепление, $cm^{-1}$	Центр тяжести, $cm^{-1}$	$I_{отн}$
	$\lambda, \text{ \AA}$	$\omega, cm^{-1}$			
1	3120.25	32040	69	31980	Сильн.
	3124.75	32002	22		
	3127.75	31971	-9		
	3134.75	31900	-80		
2	3122.75	32023	64	31959	Сильн.
	3126.25	31987	28		
	3130.25	31946	-13		
	3136.25	31885	-74		
3	3124.25	32008	75	31933	Слаб.
	—	—	—		
	3138.95	31858	-75		

поле низкой симметрии. (Напомним, что низкая симметрия позиции обусловлена асимметричным расположением каналов проводимости относительно октаэдра). В условиях эксперимента при температуре 4.2 К в единственной наблюдаемой длинноволновой линии квартета удавалось обнаружить от одной до трех отдельных компонент. Сводный график положений компонент тонкой структуры в зависимости от длины волны возбуждения приведен на рис. 2. В совокупности точек явно выделяются отдельные группы, позволяющие надежно зафиксировать положения компонент тонкой структуры в длинноволновой линии квартета (по оси Y); по другой координате положение групп выявляет соответствующие им положения остальных (наблюдаемых в люминесценции) компонент квартетов. Исключение составляет наиболее слабая компонента 3140 Å, для которой, по-видимому, из-за конкуренции более интенсивных линий удается определить дополнительно положение лишь одной компоненты мультиплета. В целом эксперименты с лазерным возбуждением показали наличие трех групп компонент с близким характером расщепления и положением центров тяжести групп. Положения компонент мультиплетов и их центры тяжести приведены в таблице.

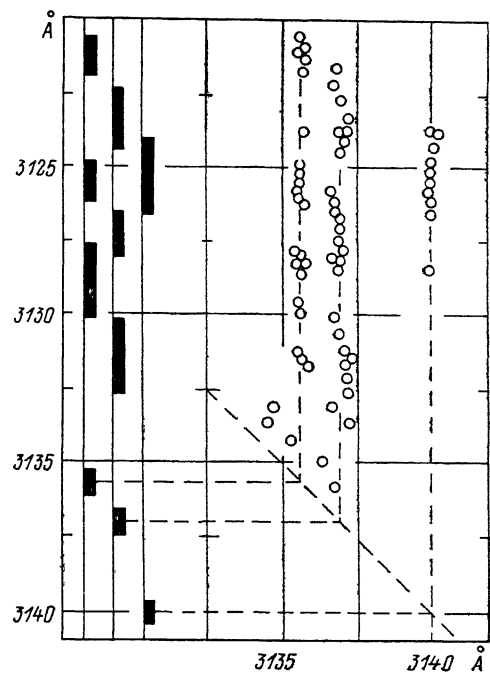


Рис. 2. Двумерное представление положений компонент тонкой структуры в координатах длина волны люминесценции—длина волны возбуждения.

Внизу — восстановленные положения компонент отдельных мультиплетов.

### 3. Обсуждение результатов

Прежде всего заметим, что полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [5], где наблюдалось дублетное расщепление линий люминесценции. Без специального исследования относительно слабый третий набор линий мог быть пропущен; совпадение числа основных компонент приблизительно равной интенсивности в нашем случае и в [5] отражает то, что исследуется один и тот же суперионный материал. Обнаруженный нами третий, неполный, набор компонент попадает своей наиболее длинноволновой линией как раз в ту спектральную область, где при повышении температуры спектр приобретает непрерывный характер [6]. Такая сильная температурная зависимость указывает на то, что данный мультиплет, по всей вероятности, не принадлежит дефекту в кристалле; можно предположить, что он отвечает некоей относительно маловероятной конфигурации катионов, являющейся промежуточной в процессе ионного транспорта и поэтому быстро размывающейся с ростом температуры.

Выявление дискретных мультиплетов в неоднородно-уширенных спектрах позволяет поставить вопрос об идентификации конкретных катионных конфигураций в окрестности излучающих ионов. Канонический путь анализа спектров с определением констант кристаллического поля представляется здесь малопродуктивным прежде всего в силу сложности кристаллической решетки и малого количества зарегистрированных

уровней. В силу особенности  $4f^7$  оболочки иона  $Gd^{3+}$ , уровни которого вообще не расщепляются в первом приближении теории возмущений, количественный расчет расщеплений представляется серьезной самостоятельной задачей [8].

Однако некоторые качественные заключения могут быть сделаны на основе сравнения полученных нами данных и результатов работы [8]. Прежде всего отметим, что очень близкое совпадение полученных нами спектров и рассчитанных в [8] положений компонент позволяет оценить величины констант кристаллического поля. Для нашего случая низкосимметричной (C1) позиции расщепление почти полностью определяется величиной константы  $B_2^0 \approx 800 \text{ см}^{-1}$ , причем константа  $B_2^2$ , вклад которой в расщепление уровней следует из симметричного анализа, удовлетворяет условию  $|B_2^2| < B_2^0$ . Из данных [8] следует также, что центр тяжести

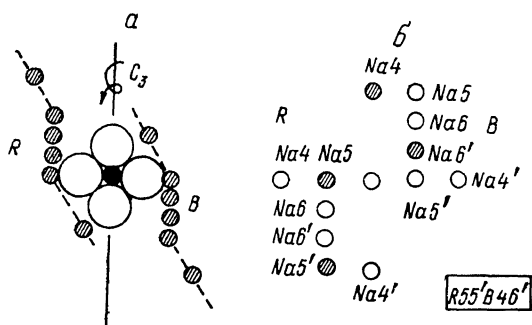


Рис. 3. Фрагмент структуры кристаллической решетки суперического  $Na_5RESi_4O_{12}$  в окрестности редкоземельного иона (а) и развнутая на плоскости схема заполнения позиции во второй координационной сфере редкоземельного иона (б).

а: заштрихованы позиции вдоль двух ступенчатых одномерных каналов повышенной проводимости, проходящих вблизи октаэдра; б: буквенные индексы указывают на принадлежность позиции к конкретному каналу. Основному дублету в спектре соответствуют конфигурации  $R55'B46$  и  $R55'B46'$  и конфигурации, симметричные им относительно инверсии каналов.

${}^6P_{7/2}$  мультиплета понижается с увеличением перекрытия оболочек редкоземельного иона и кислородных лигандов. В нашем случае лиганды формально принадлежат «жесткой» подрешетке кристалла и расстояние от них до центрального иона постоянно. Однако естественно считать, что заполнение ближайших за октаэдром позиций катионами вызывает дополнительную поляризацию электронных оболочек лигандов и уменьшение перекрытия оболочек центрального иона и лигандов. Исходя из этого, на уровне качественного сравнения спектров с очень близким характером расщепления мы можем считать, что суммарное расщепление конкретного мультиплета пропорционально асимметричной компоненте кристаллического поля, а положение центра тяжести повышается по мере заполнения ближайших к октаэдру позиций подвижных катионов.

Из самых общих соображений можно также полагать, что мультиплеты 1, 2 (см. таблицу) с практически совпадающим положением компонент соответствуют и весьма малым отличиям в расположении катионов второй координационной сферы, например смещению одного из  $Na^+$  в соседнюю незанятую позицию. Приблизительное равенство интенсивностей мультиплетов указывает на близкую вероятность реализаций этих двух типов катионных конфигураций. Это в свою очередь означает, что позиции с отличающимся заполнением энергетически близки или эквивалентны. Существенно также то, что обсуждаемые мультиплеты обеспечивают основную интенсивность люминесценции. С учетом этого обсуждаемые конфигурации катионов должны быть типичными для данного материала, т. е. обеспечивать близкое к среднестатистическому заполнение кристаллографических позиций.

Обратимся к рассмотрению структуры исследуемого материала. На рис. 3, а представлен фрагмент кристаллической решетки этого материала, включающий в себя редкоземельно-кислородный октаэдр и отрезки двух ступенчатых одномерных каналов, проходящих в непосредственной близости от октаэдра. Плотные сгущения из четырех позиций носят кристаллографические обозначения  $Na5$ ,  $Na6$ ,  $Na6'$ ,  $Na5'$  и имеют вероятность

заполнения каждой из позиций около  $1/3$ . Отдельно лежащие позиции обозначаются  $Na4$  и имеют вероятность заполнения  $1/2$ . В распределении позиций катионов по расстоянию от редкоземельного иона четко выражена координационная сфера — 10 ближайших позиций катионов лежит в пределах  $3.5-0.2 \text{ \AA}$ , тогда как ближайшая следующая позиция отстоит на  $5.3 \text{ \AA}$ .

Анализ возможной модели заполнения второй координационной сферы приводит к конфигурации катионов, схематически изображенной на рис. 3, б. Эта модель обеспечивает близкий к среднему заряд координационной сферы и каждого из отрезков каналов; близки к средним значениям заполнения позиции каждого типа —  $Na4$ , 5, 6. Кроме того, в модели в первом приближении учтено кулоновское отталкивание катионов — нет заполнения соседних позиций. Модель позволяет получить очень близкую конфигурацию с аналогичными свойствами — перемещением катиона из позиции  $Na6$  в энергетически эквивалентную соседнюю  $Na6'$ . При рассмотрении в пределах данной координационной сферы других конфигураций, одновременно удовлетворяющих всем этим критериям, нет.

Сравнивая результаты анализа структуры и параметры экспериментально наблюдавшихся мультиплетов, можно соотнести конфигурацию катионов (рис. 3, б) с мультиплетом 2 (см. таблицу), так как в изображенном варианте катион занимает более удаленную от редкоземельного иона позицию из двух возможных —  $Na6$  и  $6'$ . В соответствии с результатами расчетов [8] такое положение должно соответствовать меньшему суммарному расщеплению и более низкоэнергетичному положению центра тяжести. Мультиплет 1 в свою очередь будет отвечать конфигурации с переносом катиона натрия из  $Na6'$  в  $Na6$ .

Конфигурации, очень близкие к указанным, получаются и при инверсии заселенностей между двумя каналами. Неполная эквивалентность связана с некоторой неэквивалентностью в расположении каналов проводимости относительно редкоземельно-кислородного октаэдра. Но ожидаемое различие невелико и, по-видимому, проявляется как неоднородное уширение компонент тонкой структуры.

Таким образом, методами лазерной селективной спектроскопии показано существование тонкой структуры спектров люминесценции — набора из трех типов мультиплетов, составляющих неоднородно-уширенный спектр. Предложены конкретные модели размещения подвижных катионов во второй координационной сфере люминесцирующих редкоземельных ионов, удовлетворяющие имеющимся структурным и кристаллохимическим данным и согласующиеся с результатами спектрального эксперимента. Существование предпочтительных катионных конфигураций на фоне кажущегося беспорядка подсистемы носителей заряда экспериментально впервые показано в данной работе.

#### Список литературы

- [1] Воусе J. В., Huberman B. A. // Phys. Rep. 1979. V. 51. N 2. P. 189—265.
- [2] Исаакян А. Р., Соколов А. В. // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 2. С. 152—157.
- [3] Компан М. Е., Венус Г. Б., Димитрова О. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2154—2158.
- [4] Пономарев В. И., Филипенко О. С., Чехлов А. Н., Атовмян Л. О. // Хим. физика. 1988. Т. 21. № 13. С. 1603—1610.
- [5] Kaminskii A. A., Timofeeva V. A., Agamalyan N. R. e. a. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 76. N 1. P. 107—114.
- [6] Компан М. Е., Венус Г. Б., Михельсон В. Т. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 894—899.
- [7] Yen W. Z., Selzer P. C. // Lazer spectroscopy of solids. N. Y., 1981.
- [8] Antic-Fidancev E., Lemaitre-Blaise M., Caro P. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 6. P. 2906—2913.