

УДК 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Gd^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $Na_5RESi_4O_{12}$

М. Е. Компан, Г. Б. Венус, О. В. Димитрова

В суперионных проводниках $Na_5RESi_4O_{12}$ характер расположения кристаллографических каналов диффузии подвижных катионов относительно редкоземельных ионов делает последние эффективными спектроскопическими зондами для исследования подсистемы подвижных ионов. Приводятся результаты экспериментальных исследований люминесценции ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ионов Gd^{3+} в монокристаллах этих материалов. Совокупность результатов интерпретируется как проявление «плавления» подрешетки подвижных ионов при сохранении жесткого кристаллического каркаса.

Двойные силикаты натрия и редкоземельного элемента (RE) с общей формулой $Na_5RESi_4O_{12}$ обладают целым рядом особенностей структуры и свойств и интенсивно исследуются в настоящее время. Одной из отличительных черт этих материалов является статистическое распределение катионов Na^+ по большому числу кристаллографических позиций и связанная с этим суперионная проводимость. К настоящему времени достаточно подробно исследованы структура и проводимость по некоторым типам ионов (ссылки в [1]). Обнаружены зависимость характеристик ионного транспорта от типа редкоземельного иона [2], структурный переход в подсистеме подвижных натриевых ионов [3]. В работах [4, 5] исследовались спектры люминесценции ионов неодима и тербия.

Кристаллическая решетка этих соединений принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}c$; гексагональная ячейка содержит 18 формульных единиц; усредненные параметры решетки: $a=22$, $c=12.6$ Å. Редкоземельные ионы занимают в решетке регулярные кристаллографические позиции. Первую координационную сферу редкоземельного иона образует октаэдр кислородных анионов O_6^{2-} со средним расстоянием $RE^{3+}-O_6^{2-}$ в октаэдре 2.25—2.3 Å в зависимости от типа редкоземельного иона. Редкоземельно-кислородные октаэдры в свою очередь расположены вдоль винтовых осей третьего порядка, параллельных оси C гексагональной ячейки; отдельные октаэдры не имеют общих элементов.

Диффузия подвижных катионов Na^+ по современным представлениям преимущественно идет по полостям кристаллической структуры, образующим ступенчатые квазиодномерные каналы в направлении объемной диагонали элементарной ячейки. При этом в непосредственной близости от каждого $RE^{3+}-O_6^{2-}$ октаэдра расположены по две области с высокой плотностью позиций катионов Na^+ . Расстояние от редкоземельного иона до центров этих областей порядка 3.35 Å, и оценки показывают, что вклад в кристаллическое поле для позиции редкоземельного иона за счет катионов Na^+ сравним с вкладом отдельного кислородного лиганда из первой координационной сферы. Тем самым представляется интересная возможность использовать редкоземельные ионы данного вещества в качестве спектроскопических зондов при исследовании подсистемы подвижных ионов.

В данной работе в качестве объекта исследования нами был выбран редкоземельный ион Gd^{3+} , имеющий простую структуру излучающих уровней. Измерения проводились на монокристаллах $Na_5HoSi_4O_{12}$, $Na_5ErSi_4O_{12}$, $Na_5YbSi_4O_{12}$ с примесью гадолиния к основному редкоземельному элементу в соотношении 1/5. Необходимость введения гадолиния в виде добавки к другому редкоземельному элементу была обусловлена тем, что при использовавшемся методе выращивания монокристаллов (гидротермальном [6]) для составов, содержащих только гадолиний в качестве редкоземельного элемента, происходит преимущественный рост кристаллов с другими структурой и составом.

Эксперимент проводился в области температур 90—700 К, соответствующей непрерывному переходу от изолятора до ионного проводника с проводимостью порядка $Om^{-1}\cdot cm^{-1}$. Люминесценция возбуждалась светом импульсного эксимерного лазера с длительностью импульса 20 нс и длиной волны излучения 308 нм. Энергия кванта возбуждения соответствовала переходу иона из основного состояния в состояние ${}^6P_{7/2}$. Спектры люминесценции регистрировались на приборе ДФС-12 с линейной дисперсией 5 Å/мм.

Типичный вид спектров приведен на рис. 1. В низкотемпературной области спектр состоит из явно различающихся четырех основных линий; в некоторых случаях, кроме того, на длинноволновом крыле наиболее интенсивной линии 313.75 нм наблюдается слабая линия 31.41 нм. При температурах 90—150 К соотношение интенсивностей хорошо соответствует распределению Больцмана. При повышении температуры ширины линий быстро растут, линии несколько смещаются по положению. В тех случаях, когда из-за возросшей ширины положение линий было недоступно непосредственному определению, положение линий и их ширины определялись с помощью моделирующей программы на ЭВМ. Положение линий на всем температурном диапазоне приведено на рис. 2. В нижней части рисунка дана зависимость средней по мультиплету ширины линии от температуры. Нами не было обнаружено отличий в положениях и ширинах линий Gd^{3+} для кристаллов различного состава.

Из приведенных спектров прежде всего следует, что симметрия позиции редкоземельного иона не соответствует высокой симметрии первой координационной сферы. Поскольку основное состояние иона Gd^{3+} синглетно (${}^8S_{7/2}$), число компонент в спектре будет определяться расщеплением метастабильного уровня ${}^6P_{7/2}$. В поле кубической симметрии состояние ${}^6P_{7/2}$ должно расщепиться на три компоненты, отвечающие представлениям Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 . При понижении симметрии состояние Γ_8 должно расщепиться на два двукратно вырожденных состояния, что и приведет к наблюдающимся четырем линиям в спектре. Больцмановская зависимость интенсивности линий показывает, что наблюдающаяся совокупность линий принадлежит одному мультиплету, а не является результатом случайного наложения. Более того, четыре основные линии спектра расщеплены практически эквидистантно, что свидетельствует о том, что искажение октаэдрического кристаллического поля не является малым. В принципе такой результат не является неожиданным, так как симметрия решетки в целом достаточно низка. Однако, поскольку исследуются не свойства кристалла в целом, а симметрия локализованных 4f электронов, и учитывая, что вклад соседних ионов в расщепление уровней спадает с увеличением расстояния R достаточно быстро (обычно как R^{-4}), можно утверждать, что наблюдающееся число линий в спектре отражает тесную связь между редкоземельными ионами и подвижными катионами Na^+ .

Вероятностный характер заселения катионами Na^+ позиций на путях диффузии должен приводить к существованию различных типов окружения RE^{3+} иона во второй координационной сфере и, следовательно, к существованию отличающихся типов спектров. Однако в прилегающей к редкоземельному иону области канала диффузии позиции подвижных катионов представляют собой компактные сгущения, так что относительное изменение углов и расстояний до редкоземельного иона при переме-

щении катионов будет изменяться довольно мало ($\Delta\varphi/\varphi$, $\Delta R/R \ll 1$). Главное же, что диффузия вдоль кристаллографически заданных путей не изменяет симметрии анизотропной добавки к октаэдрическому кристаллическому полю. Из этого следует, что вид спектра в первую очередь отражает анизотропию расположения путей диффузии в окрестности отдельных ионов; варианты расположения подвижных катионов в каналах диффузии существенно меньше будут сказываться на спектре и должны проявиться в наблюдаемых ширинах и формах линий люминесценции.

В нашем случае асимметрия линий люминесценции, которая может свидетельствовать о суперпозиции спектров, наблюдается от 160 К и до температур, несколько превышающих комнатную. Наиболее ярко проявляется асимметрия на линии 313.8 нм. Подобная температурная зависи-

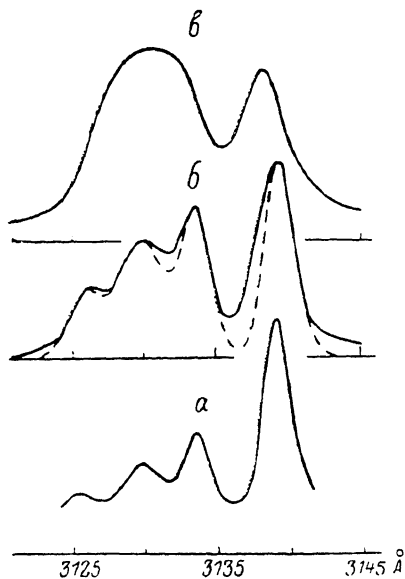


Рис. 1. Спектры люминесценции ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ионов Gd^{3+} в монокристаллах суперионных силикатов при 105 (а), 232 (б) и 528 К (в).

Штриховая линия — результат моделирования спектра (б) суммой четырех гауссовых пиков.

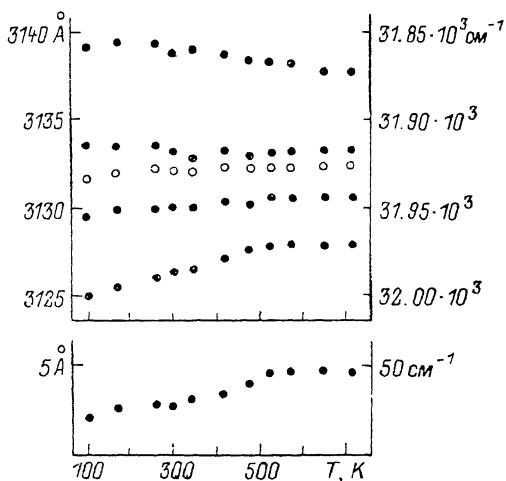


Рис. 2. Температурная зависимость положения и средней ширины линий люминесценции ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ионов Gd^{3+} на интервале 90—700 К.

Светлыми кружками показано положение центра тяжести мультиплета, слабо меняющееся с температурой.

мость неоднородного уширения, на наш взгляд, является проявлением своеобразия исследуемых объектов. Отсутствие видимой асимметрии линий при высоких температурах естественно связывается с общим возрастанием ширины линий. Отсутствие ее при низких температурах, когда ширины линий меньше и асимметрия поэтому должна наблюдаться достаточно явно, требует дополнительного объяснения. Действительно, в традиционных твердотельных объектах число центров с определенной координацией окружающих ионов задано предьсторией образца. В нашем случае, когда из-за наличия подрешетки подвижных катионов координация центров может изменяться, относительные количества центров различных типов будут находиться в зависящем от температуры динамическом равновесии.

При низких температурах в наблюдаемых спектрах должна преобладать люминесценция центров с минимальной энергией конфигурации окружающих катионов. При повышении температуры с возрастанием числа более энергичных центров должно наблюдаться и возгорание дополнительных линий. Температура, при которой наблюдается такая асимметрия, позволяет по порядку величины определить разность энергий между двумя самыми низкоэнергетичными конфигурациями. В нашем случае эта вели-

чина оказывается порядка $200 \text{ K} \sim 20 \text{ мэВ}$, что сравнимо с оценками, которые могут быть сделаны из других соображений. Таким образом, наблюдающееся при изменении температуры изменение неоднородного уширения естественно интерпретируется как проявление температурно-зависящего разупорядочения подвижных катионов.

Эта же причина — подвижность натриевой катионной подрешетки — определяет и особенности температурного хода положений линий люминесценции. Прежде всего обращает на себя внимание аномально большое (на 30 %) изменение расщепления мультиплета ${}^6P_{1/2}$ на исследуемом интервале температур. Для объяснения обратимся к данным по температурным изменениям решетки. Из рентгеновских данных известно [7], что основные структурные единицы решетки — редкоземельно-кислородные октаэдры и кремний-кислородные тетраэдры — изменяются с температурой относительно мало. Основные изменения происходят в межблочных областях кристаллического каркаса, служащих каналами диффузии натрия. Так, в исследованном диапазоне температур, объем области с так называемыми позициями Na5 , Na6 , $\text{Na6}'$, $\text{Na5}'$ увеличивается приблизительно на порядок. Поскольку именно наличие натриевых катионов в этих позициях обеспечивает в основном существующую анизотропию кристаллического поля на редкоземельном ионе, расплывание плотности ионов Na^+ приводит в среднем к более изотропному распределению заряда в решетке, в том самым к уменьшению анизотропной компоненты кристаллического поля и уменьшению расщепления уровней. В несуперионном материале, в котором «среднее» положение имеет смысл лишь как среднее по различным узлам кристалла, основным результатом увеличения разброса положений катионов должно быть увеличение неоднородного уширения спектральных линий. В нашем случае расположение катионов в окрестности излучающих ионов может изменяться. При достаточно высоких температурах характерные излучательные времена в эксперименте могут оказаться много больше времени жизни подвижного катиона в отдельной позиции. При таком соотношении параметров каждый ион излучает в некоторой усредненной конфигурации окружающих катионов. При повышении температуры одновременно возрастает частота перескоков и больше размывается функция плотности вероятности их пространственного распределения, так что все более эффективно происходит усреднение анизотропного распределения зарядов. По существу этот процесс аналогичен процессу плавления в полном соответствии с одним из названий суперионных проводников «материалы с расплавленной подрешеткой». Однако в суперионных проводниках «плавление» оставляет жесткую подрешетку; в исследуемом нами $\text{Na}_5\text{RESi}_4\text{O}_{12}$ сохраняется и анизотропное расположение каналов диффузии натрия в окрестности люминесцирующих ионов. Это и наблюдается экспериментально, когда вначале при повышении температуры расщепление мультиплета уменьшается, а затем, при температурах выше $\sim 500 \text{ K}$, практически остается неизменным.

Таким образом, наблюдавшиеся нами особенности в спектрах люминесценции ионов Gd^{3+} получают естественное объяснение в рамках самых общих представлений о процессах ионного переноса в суперионных проводниках. В низкотемпературной области, где подвижность ионов достаточно мала, в спектрах проявляется неоднородное уширение, связанное с температурно-зависящей разупорядоченностью катионной подсистемы. При высоких температурах вид спектров определяется динамикой ионного движения. В целом совокупность наблюдаемых явлений представляет собой проявление процесса плавления одной из подрешеток при сохранении общего кристаллического каркаса.

Авторы благодарят М. А. Алексеева и И. А. Меркулова за обсуждение результатов экспериментов и Б. П. Захарченко за постоянное внимание к работе.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Атовмян Л. О., Филтренко О. С., Пономарев В. И.* et al. Sol. St. Ion., 1984, vol. 4, N 1, p. 137—142.
- [2] *Леонова Л. С., Ткачева Н. С., Берестенко В. И.* и др. Электрохимия, 1979, т. 15, № 9, с. 1389—1392.
- [3] *Пonomарев В. И.* Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 6, с. 345—347.
- [4] *Kaminskii A. A., Timofeeva V. A., Agatalyan N. R.* et al. Phys. St. Sol. (a), 1983, vol. 76, N 1, p. 107—114.
- [5] *Компан М. Е., Венус Г. Б., Димитрова О. В.* и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 6, с. 1944—1946.
- [6] *Максимов Б. А., Литвин Б. Н., Илюхин В. В., Белов Н. В.* Кристаллография, 1969, т. 14, N 3, с. 498—501.
- [7] *Пonomарев В. И., Филипенко О. С., Челлов А. Н., Атовмян Л. О.* Химическая физика, 1983, т. 2, № 12, с. 1603—1610.

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

Поступило в Редакцию
15 марта 1988 г.
