

Температурно-зависимый нефелоксетический сдвиг линии люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ иона Eu^{3+} в суперионном монокристалле $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$

© М.Е. Компан, Г.Б. Венус

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 25 апреля 1997 г.
В окончательной редакции 16 июня 1997 г.)

Обнаружено вызванное увеличением температуры уменьшение длины волны линии люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ иона Eu^{3+} в монокристалле суперионного проводника $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$. Эффект интерпретируется как следствие изменения распределения подвижных катионов Na^+ во второй координационной сфере люминесцирующего редкоземельного иона.

1. Положение спектральной линии $4f \rightarrow 4f$ -перехода редкоземельного (*RE*) иона в кристалле определяется рядом механизмов, наиболее сильным среди которых обычно является сдвиг линии в результате расщепления уровней мультиплетов кристаллическим полем. Линия ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ иона Eu^{3+} , соответствующая переходу между двумя уровнями с нулевым полным угловым моментом, не испытывает этого расщепления [1,2]. Положение этой линии в первом приближении определяется кулоновским взаимодействием электронов иона и перекрытием электронных оболочек лигандов и $4f$ -оболочки *RE*-иона. Попытки расчета интеграла перекрытия волновых функций из первых принципов не приводят к успеху; как правило, при оценке этой величины исходят из различий между положениями линий в спектрах свободного иона и иона, находящегося в различных химических соединениях [3]. Спектральный сдвиг, вызванный перекрытием электронных оболочек, носит название нефелоксетического сдвига. Поскольку перекрытие электронных оболочек в основном зависит от химического родства соседних ионов, для конкретного материала это перекрытие практически не изменяется при изменении внешних параметров. При охлаждении кристаллофосфоров удается наблюдать лишь незначительный (порядка десятых долей обратного сантиметра) сдвиг *RE*-ионов в меньшие энергии, который обусловлен обычным термическим изменением решетки [3].

Суперионные проводники представляют собой особый объект в физике конденсированного состояния. Это некий промежуточный класс, наподобие жидких кристаллов, который не сводится ни к одному из известных классов материалов. Суперионные проводники обладают своими специфическими особенностями, в том числе особенностями спектральных характеристик (см., например, [4]). Исследование люминесценции ионов-зондов, введенных в суперионные проводники, позволяет получить новую информацию о процессах в этих материалах [5,6], в том числе такую, которую невозможно получить другими методами. В данной работе исследована температурная зависимость положения линии ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, также, как оказалось, имеющая аномальный характер и

связанная с увеличением ионной подвижности в кристаллах $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$.

2. Монокристаллы для исследований были выращены гидротермальным методом [7]. Типичные кристаллы представляли собой гексагональные бипирамиды с линейными размерами порядка половины миллиметра. Для исследования люминесценции монокристаллы широкой частью вклеивались в отверстия диафрагм, после чего вершины бипирамид шлифовались. Получавшиеся таким образом образцы представляли собой тонкую (порядка нескольких десятых миллиметра) пластинку кристалла, ориентированную перпендикулярно гексагональной оси. Высокая симметрия в плоскости образца исключала проявление поляризационных эффектов и позволяла проводить рассмотрение в анизотропном приближении.

В исследуемом материале трехвалентные ионы европия занимают регулярные кристаллографические позиции трехвалентных ионов иттрия, расположенные в свою очередь в изолированных друг от друга правильных кислородных октаэдрах. Эта особенность строения позволяет пренебречь процессами безызлучательного переноса энергии между ионами Eu^{3+} в исследуемых кристаллах. Как было показано ранее [5,6], влияние подвижной подсистемы на свойства люминесцирующих ионов-зондов осуществляется через изменение заселенности позиций подвижных катионов Na^{3+} во второй координационной сфере *RE*-иона (за кислородным октаэдром).

Исследования проводились в области температур 10–470 К.

Для возбуждения люминесценции применялись различные источники света. В случаях когда было необходимо устранить эффекты, обусловленные зависимостью от длины волны возбуждения, использовалось возбуждение в область высоколежащих уровней (5H_j) иона Eu^{3+} , для чего применялись азотный и эксимерный (XeCl)-лазеры с длинами волн 337 и 308 нм соответственно. Для опытов с селективным возбуждением использовался перестраиваемый лазер на красителе, накачиваемый эксимерным лазером.

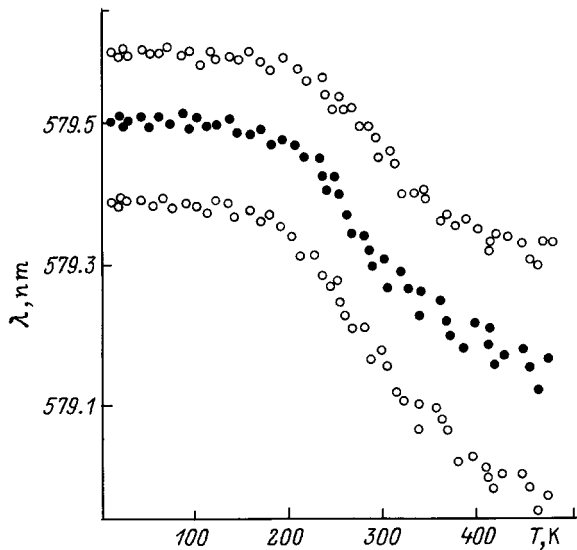


Рис. 1. Зависимость от температуры положения линии ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в спектрах люминесценции ионов-зондов Eu^{3+} в монокристаллах $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$. Неселективное возбуждение (337 nm). Темные значки — положение максимума линии, светлые — положение краев линии на полувысоте.

Регистрация света люминесценции осуществлялась с двойной — механической и электронной — временной селекцией, что позволяло надежно исключать регистрацию рассеянного света. Последнее обстоятельство было использовано в опыте по регистрации резонансной люминесценции.

3. В ходе исследований люминесценции ионов-зондов Eu^{3+} в суперионных кристаллах $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ был обнаружен аномально большой сдвиг спектральной линии, соответствующей переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Сдвиг проявлялся при изменении температуры образца и был прослежен в области температур 10–470 K. Полученные данные представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, экспериментально наблюдавшаяся величина сдвига линии при повышении температуры составила около 4 Å (1.1 meV). Из приведенных данных видно также, что линия остается симметричной во всей области температур, что и должно наблюдаться в случае линии, не расщепляющей в кристаллическом поле.

Для выяснения ключевого вопроса о том, обусловлен ли наблюдаемый эффект сдвигом однородной линии или же он связан с неоднородным уширением, были проведены эксперименты с селективным возбуждением люминесценции. При резонансном возбуждении в крыло линии в спектре надежно регистрируется расщепление (кривые 1, 3 на рис. 2). Последнее наблюдение однозначно показывает, что нерасщепленная линия ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ является тем не менее неоднородной и причины аномально большого температурного сдвига следует искать в изменении возможных типов конфигураций окружения для излучающего иона.

Из приведенных на рис. 2 спектров следует также, что обнаруженное неоднородное уширение линии само по себе имеет необычный характер. Кривой 5 показан спектр для образца, находящегося при температуре жидкого азота. На этом спектре следы неоднородного уширения отсутствуют. Из этого следует, что наблюдающееся при комнатной температуре неоднородное уширение не может быть следствием случайного распределения примеси или быть вызванным дефектами роста кристалла, поскольку оно появилось с повышением температуры.

В пользу этого же предположения (о том, что неоднородное уширение вызвано появлением именно подвижных ионов в прежде незанятых местах решетки) свидетельствуют и спектры, полученные при спектрально-селективном возбуждении и одновременно с времяразрешенной регистрацией люминесценции. Каждая пара спектров (1 и 2, 3 и 4 на рис. 2) зарегистрирована при одних и тех же условиях возбуждения. Спектральное положение лазерной линии возбуждения для ка-

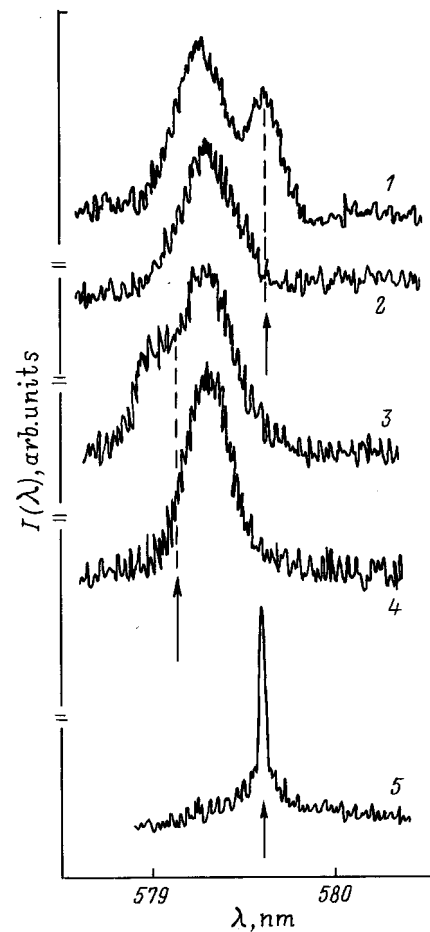


Рис. 2. Вид спектра люминесценции ионов-зондов Eu^{3+} в монокристаллах $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ в области линии ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ при различных условиях регистрации и при селективном возбуждении. Во всех случаях положение линии возбуждения показано стрелками. T (K): 1–4 — 300, 5 — 90. Зедержка регистрации относительно возбуждения (ms): 1, 3, 5 — 0.5, 2, 4 — 4.5.

ждой пары показано на рисунке стрелкой. Видно, что дублетный характер наблюдается на спектрах 1 и 3, зарегистрированных с малой задержкой (до 0.5 ms после лазерного импульса) и отсутствует на спектрах 2 и 4, зарегистрированных с задержкой 4.5 ms.

Таким образом, эксперимент свидетельствует о том, что наблюдающееся изменение положения линии происходит в диапазоне неоднородного уширения, увеличивающегося при повышении температуры образца. Также из эксперимента следует, что дополнительные состояния, обеспечивающие неоднородное уширение, являются относительно короткоживущими состояниями с временем жизни порядка единиц микросекунд.

4. Результаты опытов с селективным возбуждением и высказанные соображения открывают подход к объяснению аномального нефелоксетического сдвига. Представляется, что наблюдавшийся аномальный сдвиг обусловлен изменением по мере роста температуры среднестатистического заполнения наиболее близких к излучающему иону Eu^{3+} возможных положений для подвижных Na^+ -катионов. Обсудим аргументы в пользу такого предположения.

Исчезающее с ростом задержки неоднородное уширение имеет в данном случае простую интерпретацию: импульс лазерного света селективно возбуждает редкоземельные ионы, находящиеся в определенной конфигурации и отвечающие на возбуждение резонансной люминесценцией (боковые пики на кривых 1, 3). Однако в силу подвижности ионов Na^+ конфигурация подвижных ионов в окрестности возбужденного иона изменяется за конечное время, и те возбужденные RE -ионы, которые испустят квант люминесценции с задержкой, с большой вероятностью оказываются в другой, более вероятной, конфигурации, соответствующей среднему положению линии.

Представляется интересным выяснить, заполнение каких именно позиций вносит наибольший вклад в наблюдаемый сдвиг.

В суперионных материалах с повышением температуры значительная часть номинально подвижных ионов выходит из регулярных позиций в междоузлия. Подчеркнем, что это нормальный процесс, происходящий во всех материалах; однако в суперионных проводниках в силу сглаженности потенциального рельефа межузельного пространства решетки число межузельных ионов при повышении температуры становится сопоставимым со стехиометрическим количеством ионов данного типа. В исследуемом материале — монокристаллах $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ — одной из межузельных областей решетки, населенность которой возрастает с ростом температуры, является область надбарьерного положения подвижного катиона Na^+ (под надбарьерным положением подвижного катиона будем иметь в виду его положение во время прохождения области барьера, т.е. максимума потенциала на пути диффузии). В данном материале эта область непосредственно примыкает к

октаэдру кислородных лигандов, окружающих редкоземельный ион [8]. Поэтому именно появление заметной плотности подвижных ионов Na^+ в этой области решетки оказывает наибольшее влияние на спектральные свойства люминесцирующего иона.

Необходимо подчеркнуть, что надбарьерное положение — своеобразный ключ к движению ионов. Понятие потенциального барьера является фундаментальным и используется во всех теориях ионной подвижности. Однако до сих пор никакими методами не удавалось обнаружить прохождение подвижного иона через надбарьерную позицию.

Основная трудность для большинства экспериментальных методов заключается в том, что надбарьерное положение не является регулярной решеточной позицией. Это означает, что такому положению не соответствует минимум в потенциальном рельефе для мобильных ионов, входящих в химическую формулу кристалла, и мобильные ионы последовательно проходят через эту и другие точки в решетке кристалла. При этом, в частности, будут изменяться распределение заряда и электрические поля в близлежащем к барьерной области фрагменте решетки. Однако в силу непрерывности этого движения даже в спектрах тех мультиплетов, которые расщепляются кристаллическим полем, не возникнут новые линии, соответствующие конфигурации с надбарьерным положением подвижного иона, а лишь увеличится неоднородное уширение.

Необходимо учесть, что изменение кристаллического поля на ионе Eu^{3+} будет не единственным следствием появления катиона Na^+ в надбарьерной позиции. В исследуемом нами $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ надбарьерное положение катиона Na^+ находится в непосредственной близости от кислородного октаэдра, окружающего ион европия; как указывалось, это место в канале диффузии соответствует максимально возможному сближению катиона Na^+ с редкоземельно-кислородным октаэдром [8]. Поскольку скорость прохождения этой области рельефа мала (порядка тепловой), время нахождения иона в надбарьерной позиции не мало, и можно ожидать появления заметной поляризации кислородных лигандов, что в свою очередь приведет к изменению межузельного расщепления (нефелоксетическому сдвигу).

В принципе изменение межузельного расщепления может быть определено по смещению центров тяжести мультиплетов. Однако суперионные проводники, и в том числе исследуемый нами $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$, являются частично разупорядоченными материалами. В таких материалах мобильные ионы вероятным образом распределены в так называемых "каналах диффузии" (известные или предполагаемые отличия распределений от случайного не влияют на рассмотрение в данной работе). В нашем случае также в силу большого числа возможных пространственных конфигураций мобильных катионов Na^+ , находящихся во второй координационной сфере RE -ионов, линии мультиплетов, испытывающих расщепление, достаточно сильно неоднородно уширены.

Поэтому определение центров тяжести расщепленных мультиплетов не является надежным и не может быть положено в основу каких-либо выводов.

В случае исследуемого нами перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ не существует маскирующего кристаллического расщепления; отсутствие расщепления обеспечивает малую регистрируемую ширину линии ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Поэтому спектральный сдвиг, вызванный появлением катионов Na^+ в барьерной области, с большей вероятностью может проявиться именно на этой линии, а не на линиях мультиплетов, имеющих высокую чувствительность к кристаллическому полю.

В пользу предложенной интерпретации эффекта свидетельствует знак наблюдаемого эффекта. Известно, что расщепление уровней увеличивается при более интенсивном взаимодействии с лигандами. В нашем случае повышение температуры приводит к появлению катиона вблизи октаэдра кислородных лигандов. Это обусловит перенос части электронной плотности лигандов на "внешний" катион и, следовательно, уменьшение взаимодействия лиганда с центральным ионом. Следствием прохождения катиона через барьер, таким образом, должно явиться увеличение энергии перехода иона Eu^{3+} ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, что и наблюдалось в эксперименте.

Значительная величина наблюдавшегося сдвига линии, более чем на порядок превышающая обычную величину эффекта, дополнительно указывает на необходимость рассмотрения специфического механизма, который не существует в традиционных объектах оптики твердого тела. Подчеркнем еще раз, что в случае исследуемого нами суперионного проводника $\text{Na}_5\text{Y}(\text{Eu})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ этим механизмом, по нашему мнению, является не статическое заполнение кристаллографических позиций, а динамический "пролет" иона натрия вблизи иона-зонда Eu^{3+} .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-17855).

Список литературы

- [1] G.H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare Ions in Crystals. Interscience publ, N.Y. (1968).
- [2] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. Спектры люминесценции европия. Наука, М. (1974). 195 с.
- [3] R. Reisfeld, C.K. Jorgensen. Lasers and Exited States of Rare Earths. Springer-Verlag (1977). 226 p.
- [4] P.R. Findley, W.V. Zenglie, W.C. Walker. Sol. Stat. Ion. **7**, *1*, 49 (1982).
- [5] М.Е. Компан, Г.Б. Венус. ЖЭТФ **101**, *4(10)*, 1424 (1992).
- [6] М.Е. Компан, Г.Б. Венус. ЖЭТФ **104**, *5(11)*, 3696 (1993).
- [7] Б.А. Максимов, Б.Н. Литвин, В.В. Илюхин, Н.В. Белов. Кристаллография **14**, *3*, 498 (1969).
- [8] В.И. Пономарев, О.С. Филипенко, А.Н. Чехлов, Л.О. Атомян. Хим. физика, *12*, 1603 (1983).