

УДК 535.37

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. В. ШУЛЬГИН, А. Л. ШАЛЯПИН, В. В. ИЛЮХИН, В. И. РОГОВИЧ,
Н. А. НОСЫРЕВ, Ф. Ф. ГАВРИЛОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

**Na-ОКСИЦИРКОНОСИЛИКАТ.
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ**

Использование окисных фосфоров (особенно активированных редкоземельными ионами и, в частности, Eu^{3+} (¹⁻⁴)) в качестве активных сред квантовой оптики и радиоэлектроники, в ртутных лампах высокого и низкого давления, в цветном телевидении вызвало интерес к синтезу новых матриц; в этом плане привлекает внимание новый оксицирконосиликат натрия Na_2ZrSiO_5 , который следует

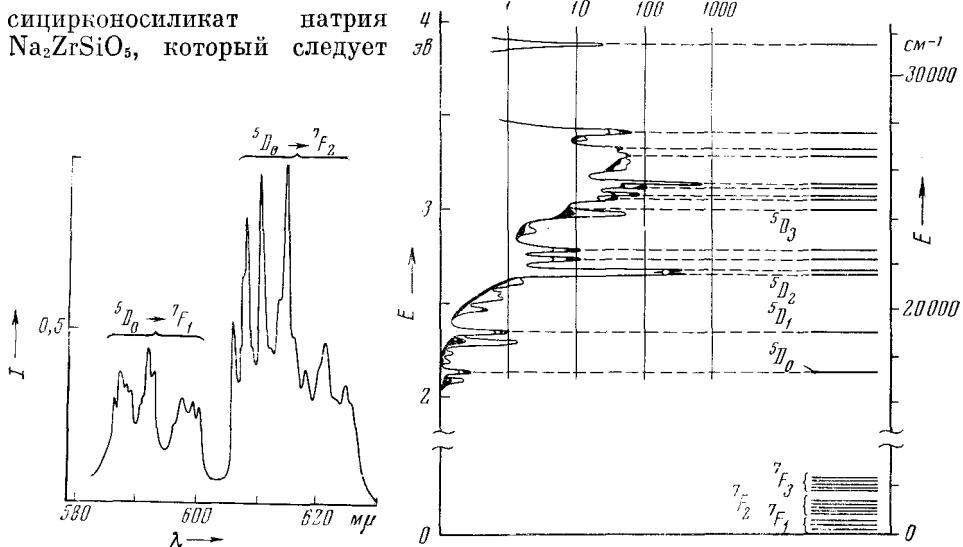


Рис. 1

Рис. 1. Спектр люминесценции Eu^{3+} в Na_2ZrSiO_5

Рис. 2. Спектр возбуждения и диаграмма уровней энергии иона Eu^{3+} в оксицирконосиликате натрия

считать потенциальной лазерной матрицей (⁵). Повышенная химическая и термическая стойкость делают его весьма перспективным и в роли нового люминофора — сцинтиллятора.

В качестве объекта структурно-спектроскопических исследований были выбраны монокристалльные образцы Na_2ZrSiO_5 , активированные Eu^{3+} 0,08—0,10 вес. % (как обладающие максимально яркой люминесценцией по сравнению с другими ТР-катионами). Необходимо подчеркнуть, что полный анализ спектроскопических характеристик Na_2ZrSiO_5 — Eu^{3+} , надежная идентификация спектра свечения Eu^{3+} , расчет интенсивностей линий в спектре, а также величины штарковского расщепления уровней термов иона Eu^{3+} стал возможен лишь после обращения к кристаллической структуре указанной матрицы (⁶). В ней весьма ажурные колонки из Zr-октаэдров с помощью одиночных Si-тетраэдров связываются в прочный циркониево-кремнекислородный каркас, в пустотах (каналах) кото-

рого размещены катионы Na . Относительная самостоятельность последних позволяет выводить до половины атомов Na (и вероятно, допустим небольшой избыток) из каналов при сохранении циркониево-кремниекислородного остова структуры.

Возможность изоморфного замещения Zr на TR -катионы (Eu^{3+}) не противоречит эмпирическим законам кристаллохимии. Отмеченная особенность поведения Na позволяет предложить единственный механизм компенсации избыточного заряда Zr^{4+} по сравнению с Eu^{3+} — за счет весьма подвижных ионов Na . Поскольку удаление (и введение) до половины ионов Na совершенно не вызывает сдвига анионов $(\text{Zr} + \text{Si})$ -каркаса, то можно принять, что компенсирующие ионы не оказывают влияния на симметрию ближайшего окружения двух сортов ионов Zr^{4+} и изоморфных к ним Eu^{3+} . В соответствии с двумя позициями Eu в спектрах свечения $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ — Eu^{3+} наблюдаются линии, характерные для двух типов центров. Соотношение интенсивностей линий в спектрах Eu_1 и Eu_{11} , величина штарковского расщепления для этих центров примерно одинаковы, так что в дальнейшем речь будет об одном из них (симметрия ближайшего окружения для них просто одинакова).

На рис. 1 приведены линии люминесценции только для одного центра. Отождествление спектров и привязка их к Eu_1 и Eu_{11} достигнуты путем исследования поляризации компонентов штарковского расщепления.

Каждый ион Eu расположен в общем положении, и вся совокупность 4 ионов Eu обладает точечной симметрией $P2/m$ (C_{2h}). Поскольку все четыре позиции соответствуют одной кристаллографической, то в оптическом спектре они просто неразличимы и симметрия спектра, строго говоря, в расчетах должна быть принята равной $P2/m$. Однако гетеровалентный изоморфизм Zr^{4+} на Eu^{3+} может сопровождаться понижением симметрии (как локальной, так и общей) до $C_2(C_s)$; во избежание предвзятости за исходную при расчетах спектров симметрия принималась

Таблица 2

Относительная интенсивность излучательных переходов Eu^{3+} в кристалле $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ с уровня 5D_0

Терм	Крист. квант. число μ	Тип перехода	Поляризация	Отн. интенсивность линий люминесценции		Терм	Крист. квант. число μ	Тип перехода	Поляризация	Отн. интенсивность линий люминесценции	
				расч.	эксп.					расч.	эксп.
7F_0	0	Э — д	π	0	0,47	7F_2	-1	Э — д	σ	0,87	0,87
7F_1	+1	М — д	σ	0,31	0,30		+1	Э — д	σ	0,87	0,89
	0	М — д	π	0,31	0,30		0	Э — д	π	1,00	1,0
	-1	М — д	σ	0,31	0,30		0	Э — д	π	0,43	0,45
							0	Э — д	π	0,43	0,30

равной C_2 . При такой симметрии в спектре свечения Eu^{3+} могут присутствовать для мультиплета $^5D_0 — ^7F_1$ (соответствует магнито-дипольным переходам) — три линии; для мультиплета $^5D_0 — ^7F_2$ (электрические дипольные) — пять линий. Все они наблюдаются и для центров Eu_1 , и для Eu_{11} .

Симметрия C_2 характеризуется десятью нечетными параметрами кристаллического поля: $A_{10}, A_{30}, A_{32}, A_{50}, A_{52}, A_{54}, A_{70}, A_{72}, A_{74}, A_{76}$. Число последних можно снизить до трех — A_{10}, A_{30}, A_{32} , — если ограничиться рассмотрением указанных переходов $^5D_0 — ^7F_{1,2}$.

Вычисление параметров кристаллического поля в $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ и относительной интенсивности линий в спектре излучения активатора Eu^{3+} проводилось по методу Джадда (7) и Офельта (8).

Таблица 3

Величина штарковского расщепления уровней 7F_1 и 7F_2 иона Eu^{3+} в $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$

Терм	ΔE , см $^{-1}$	
	расч.	эксп.
7F_1	189	120
	189	180
7F_2	86	60
	96	130
	160	160
	133	90

Расчеты проведены на ЭВМ в приближении модели точечных зарядов, а затем варьировались для лучшего согласия с экспериментом по наиболее интенсивным линиям. Окончательные значения

$$A_{10}\Xi(1, 2) = 2,03 \cdot 10^{-10} \text{ см},$$

$$A_{30}\Xi(3, 2) = 1,10 \cdot 10^{-10} \text{ см},$$

$$A_{32}\Xi(3, 2) = 0,89 \cdot 10^{-10} \text{ см}.$$

сравниваются с полученными по теории кристаллического поля в табл. 1.

Расчетные и экспериментальные значения относительной интенсивности излучательных переходов представлены в табл. 2 (согласие удовлетворительное).

Расщепление уровней энергии иона Eu^{3+} в кристаллическом поле матрицы $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ оценивалось в приближении теории возмущения методом эквивалентных операторов (9). Ответственными за расщепление уровней в поле исследуемого кристалла принято считать четные члены потенциала кристаллического поля (они и составляют возмущающую часть гамильтониана примесного иона). Для симметрии C_2 получены следующие значения параметров поля: $B_2^0 = 0$, $B_2^2 = -945 \text{ см}^{-1}$, $B_4^0 = -352 \text{ см}^{-1}$, $B_4^2 = +897 \text{ см}^{-1}$, $B_4^4 = -667 \text{ см}^{-1}$. (Зависимость от более высоких гармоник не учитывается, поскольку рассматриваются лишь переходы $^5D_0 - ^7F_1$ и $^5D_0 - ^7F_2$.)

Решение секулярного уравнения приводит к величинам штарковского расщепления уровней 7F_1 и 7F_2 иона Eu^{3+} , достаточно удовлетворительно согласующихся с наблюдаемыми в эксперименте (табл. 3).

Наряду со спектрами люминесценции были исследованы спектры возбуждения Eu^{3+} (в $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$) при температурах 80°K и 295°K (рис. 2; максимумы возбуждения при $T = 80^\circ\text{K}$ отмечены черным цветом). При низких температурах в спектре возбуждения наблюдается разгорание всех полос, относящихся к переходам с основного уровня 7F_0 иона Eu^{3+} , в то время как интенсивность полос, обусловленных переходами с уровнем $^7F_{1,2,3}$, падает, что связывается с уменьшением населенности этих уровней.

Сравнительные измерения показали, что населенность уровня 7F_2 (иона Eu^{3+} в $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$) при комнатной температуре много меньше та же в других матрицах, скажем, ZrSiO_4 или YNbO_4 . На это следует обратить внимание при использовании оксицирконосилката натрия в качестве основного вещества лазера (работающего по четырехуровневой схеме).

Построенная схема уровней иона Eu^{3+} в $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ (на основании результатов измерения спектров возбуждения и люминесценции) в области до $32 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ представлена на рис. 2 (справа).

Авторы выражают благодарность В. Г. Чухланцеву за постоянный интерес и поддержку в работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 N. C. Chang, J. Appl. Phys., **34**, 3500 (1963).
- 2 W. F. Grupke, Phys. Rev., **145**, 325 (1966).
- 3 A. Bgil, W. L. Wanmaker, J. Broos, J. Chem. Phys., **43**, 311 (1965).
- 4 Х. С. Багдасаров, Г. А. Богоолова и др., ДАН, **180**, 1347 (1968).
- 5 Ф. Ф. Гаврилов, Б. В. Шульгин и др., Изд. АН СССР, сер. физ., **33**, 1062 (1969).
- 6 Е. Н. Трещников, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, **190**, 334 (1970).
- 7 B. R. Judd, Phys. Rev., **127**, 750 (1962).
- 8 G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., **37**, 511 (1962).
- 9 Р. Нокс, А. Голд, Симметрия в твердом теле, «Наука», 1970, стр. 99.