

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ АКТИВАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, $Gd_2SiO_5:Pr^{3+}$ И $Lu_2SiO_5:Pr^{3+}$

Н. В. Знаменский, Э. А. Маньжин, Ю. В. Орлов, Е. А. Петренко, Т. Г. Юкина*

*Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Ю. В. Малюкин, Р. С. Борисов, П. Н. Жмурин, А. Н. Лебедеенко, Б. В. Гринев

*Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины
61001, Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 22 февраля 2001 г.

В работе представлены результаты комплексного исследования энергетического спектра и каналов релаксации энергии возбуждения центров активации в кристаллах $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, $Lu_2SiO_5:Pr^{3+}$ и $Gd_2SiO_5:Pr^{3+}$. Анализ низкотемпературных оптических спектров показывает, что энергетические параметры и характер полевого расщепления термов 1D_2 и 3H_4 ионов активатора существенно различаются для кристаллов, принадлежащих к разным кристаллографическим типам. В кристаллах Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 наблюдается эффект псевдосимметрии при расщеплении термов 1D_2 и 3H_4 ионов Pr^{3+} , локализованных в неэквивалентных катионных узлах кристаллической решетки. Ионы активатора неравномерно заселяют неэквивалентные катионные узлы кристаллической решетки Y_2SiO_5 . При высоких концентрациях ионов активатора (> 1 ат.%) в кристалле Y_2SiO_5 затухание люминесценции не описывается простой экспоненциальной зависимостью от времени. Сложный закон затухания люминесценции обусловлен миграцией и захватом на акцепторы энергии возбуждения ионов активатора. Акцепторами энергии являются димеры ионов активатора.

PACS: 42.70.Hj, 78.40.Na, 71.55.Ht

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы оксиортосиликатов являются чрезвычайно перспективными в области разработки новых лазерных и сцинтилирующих материалов, что, прежде всего, обусловлено их большой изоморфной емкостью [1–5]. Среди оксиортосиликатов уже найдены и интенсивно исследуются эффективные сцинтилирующие системы $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$, $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ и $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$ [2, 6–8]. Однако остается до конца не ясным механизм сцинтиляционного отклика в этих системах. С точки зрения создания твердотельных лазеров, использующих механизм преобразования частоты в сторону увеличения для получения инверсии [9], особый интерес представляет активирование оксиортосиликатов ионами Pr^{3+} . Диодная ИК-накачка ионов Pr^{3+} обеспечивает многочас-

отную лазерную генерацию в синезеленой области спектра [3, 10].

Кристаллы оксиортосиликатов редкоземельных элементов принадлежат к моноклинной сингонии [1, 2, 4, 5, 11]. Однако в зависимости от радиуса редкоземельного иона в катионных узлах кристаллы оксиортосиликатов образуют два структурных класса [4, 5, 11]. Первый класс формируют ионы La...Tb, а второй — ионы Dy...Yb (включая Y). Кристаллы YSO и LSO принадлежат одному структурному типу [1, 4, 5, 11]. Параметры элементарной ячейки для кристалла YSO следующие: $a = 14.43 \text{ \AA}$, $b = 10.41 \text{ \AA}$, $c = 6.733 \text{ \AA}$, $\beta = 122.13^\circ$, $V = 856.1 \text{ \AA}^3$, а для LSO: $a = 14.33 \text{ \AA}$, $b = 10.32 \text{ \AA}$, $c = 6.671 \text{ \AA}$, $\beta = 122.3^\circ$, $V = 833.8 \text{ \AA}^3$ [1, 5, 11]. Кристалл GSO принадлежит другому структурному типу [1, 5]. Параметры элементарной ячейки GSO: $a = 9.16 \text{ \AA}$, $b = 7.09 \text{ \AA}$, $c = 6.83 \text{ \AA}$, $\beta = 107.58^\circ$, $V = 422.9 \text{ \AA}^3$ [5]. В кристаллической решетке YSO один из катион-

*E-mail: zarja@isssph.kiae.ru

ных узлов представляет собой искаженный октаэдр с четырьмя связанными и двумя свободными атомами кислорода, в котором расстояние между Y и O варьируется в пределах 2.21–2.33 Å [4, 5, 11]. Второй имеет координационный полиэдр, в который, кроме пяти связанных атомов кислорода, включено два свободных [4, 5, 11]. Для второго типа катионных узлов расстояние между Y и O варьируется в пределах 2.15–2.39 Å [4, 5, 11]. В кристалле GSO в координационный полиэдр одного катионного узла входит четыре связанных и три свободных атома кислорода (среднее расстояние между Gd и O составляет 2.39 Å), а координационный полиэдр второго типа содержит восемь связанных и один свободный атом кислорода (среднее расстояние между Gd и O составляет 2.29 Å) [4, 5]. Таким образом, неэквивалентность катионных узлов оксиортосиликатов определяется особенностью устройства координационных полиэдров и разным средним расстоянием между ионом редкоземельного элемента и атомами кислорода в полиэдре [1, 2, 4, 5, 11]. При введении ионов редкоземельных элементов в кристаллы оксиортосиликатов в качестве активаторов образуются два типа оптических центров [5, 12].

Методом выжигания оптических провалов в кристалле $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ ($YSO:Pr^{3+}$) для обоих типов оптических центров Pr^{3+} установлена сложная структура спектральных линий [13]. Спектральные линии оптических центров Pr^{3+} состояли из нескольких спектральных контуров, сливающихся в единый неоднородно уширенный спектральный контур [13]. Сложная структура спектральных линий говорит о том, что при обоих типах катионных узлов кристалла YSO ион Pr^{3+} может иметь несколько разных состояний (положений). Термостимулированные переходы иона Pr^{3+} между этими состояниями порождают дополнительный канал фазовой релаксации на резонансных оптических переходах [14].

Практические аспекты использования активированных оксиортосиликатов сопряжены с рядом фундаментальных вопросов, касающихся микроструктуры центров активации, их энергетического спектра, динамики электронных переходов и каналов релаксации энергии. Отмеченная высокая изоморфная емкость оксиортосиликатов по отношению к ионам активатора до настоящего времени не нашла должного последовательного объяснения. Остается невыясненным, как ионы активатора заселяют неэквивалентные катионные узлы в кристаллической решетке оксиортосиликатов? Возможен ли обмен энергией электронного возбуждения между оптическими центрами, которые возникают в результате локализации

ионов активатора в неэквивалентных катионных узлах кристаллической решетки оксиортосиликатов?

2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оптические спектры кристаллов регистрировались автоматизированным спектрофлуориметром на базе монохроматора МДР-23. Спектры люминесценции возбуждались перестраиваемым по частоте лазером на органических красителях. Затухание люминесценции образцов регистрировалось с помощью методики времякоррелированного счета одиночных фотонов [15].

Исследуемые кристаллы $YSO:Pr^{3+}$, $LSO:Pr^{3+}$ и $GSO:Pr^{3+}$ были выращены методом Чохральского. В кристаллах LSO и GSO концентрация ионов активатора составляла 0.3 ат.%. В кристалле YSO концентрация ионов активатора варьировалась и составляла 0.3 ат.%, 0.6 ат.% и 1.8 ат.%.

Для получения низких температур использовали гелиевый оптический криостат. Исследуемые кристаллы находились в парах гелия.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Изучение особенностей структуры кристаллического поля неэквивалентных катионных узлов оксиортосиликатов и условий заселения их ионами активатора осуществлялось с использованием спектроскопических методов. В частности, использовались низкотемпературные оптические спектры ионов активатора Pr^{3+} . В видимой области оптического спектра проявляются состояния 1D_2 , 3P_0 , 3P_1 , 1I_6 и 3P_2 иона Pr^{3+} [16, 17]. Спектральные линии, связанные с оптическими переходами между основным термом 3H_4 и термами 1I_6 , 3P_1 и 3P_2 , сильно перемешаны и их корректная интерпретация затруднена [16, 17]. При низких температурах относительно просто интерпретируются спектральные линии, связанные с оптическими переходами между штатовскими подуровнями основного терма 3H_4 и термов 3P_0 и 1D_2 [12, 16, 17]. Мы воспользовались областью спектра, где проявляются оптические переходы с участием термов 3H_4 и 1D_2 , полагая, что особенности микроструктуры поля лигандов должны отразиться на расщеплении терма 1D_2 ,

На рисунке 1 представлены фрагменты спектров поглощения кристаллов YSO, LSO и GSO, активированных ионами Pr^{3+} . По степени узости в каждом спектре поглощения можно выделить две группы спектральных линий (рис. 1). В кристалле $GSO:Pr^{3+}$

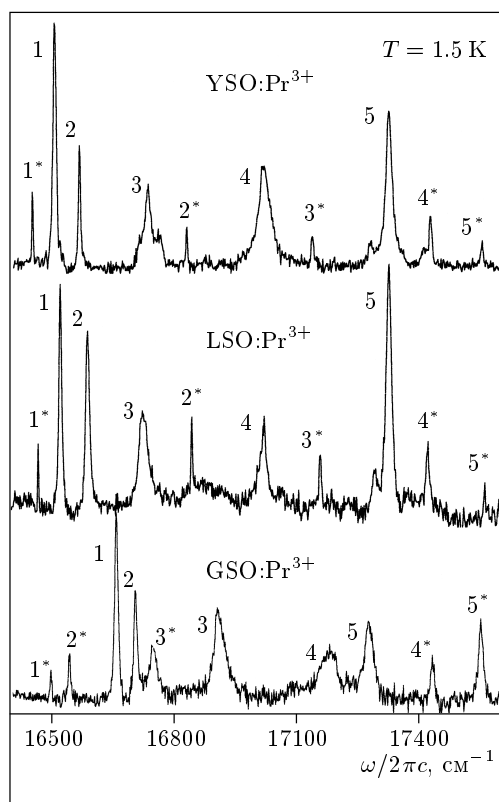


Рис. 1. Фрагменты оптических спектров поглощения кристаллов YSO:Pr^{3+} , LSO:Pr^{3+} и GSO:Pr^{3+} . Спектральные линии в выделенных группах обозначены цифрой и цифрой со звездочкой

эта особенность менее выражена (рис. 1в). Каждая группа состояла из пяти спектральных линий. С возрастанием порядкового номера спектральные линии монотонно уширялись (рис. 1). Такая закономерность имеет место для спектральных линий, принадлежащих одному мультиплету редкоземельных ионов [16–18].

В результате селективного возбуждения люминесценции в выделенные группы спектральных линий (рис. 1) для каждого кристалла наблюдались два разных спектра люминесценции (рис. 2, 3). Самая высокочастотная спектральная линия в спектрах люминесценции обоих типов (рис. 2, 3) резонансно совпадала с самой низкочастотной линией в спектрах поглощения, соответственно 1 и 1* (рис. 1). При селективном возбуждении люминесценции одного типа, люминесценция другого типа не наблюдалась.

При повышении температуры исследуемых кристаллов в их оптических спектрах можно было наблюдать спектральные линии, интенсивность кото-

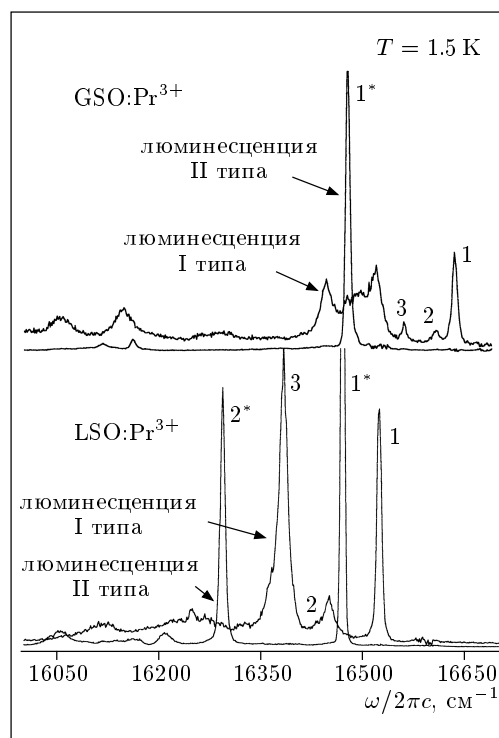


Рис. 2. Фрагменты спектров люминесценции кристаллов LSO:Pr^{3+} и GSO:Pr^{3+} при селективном возбуждении в выделенные группы

рых зависела от температуры. Так, например, спектральные линии η , ζ , ξ и γ (рис. 3) были зарегистрированы при $T = 80$ К. Спектральные линии η и ζ резонансно совпадают по частоте со спектральными линиями 2 и 3, спектральная линия ξ — со спектральной линией 2* в соответствующем спектре люминесценции (рис. 3). Спектральные линии η , ζ и ξ возникают в результате поглощения с термически заселенных штарковских компонент термина 3H_4 . При $T = 80$ К для оптических центров первого типа заселяются две штарковские компоненты термина 3H_4 , а для центров второго типа — только одна. По аналогичной причине в спектре люминесценции первого типа наблюдается спектральная линия γ . Она обусловлена свечением со второй, термически заселенной штарковской компоненты термина 1D_2 . Анализ температурно-зависимых спектральных линий обеспечивает однозначную интерпретацию и привязку спектральных линий в оптических спектрах исследуемых кристаллов.

Для выяснения закономерности распределения ионов активатора по неэквивалентным катионным узлам было проведено исследование концентрационной зависимости оптических спектров кристалличе-

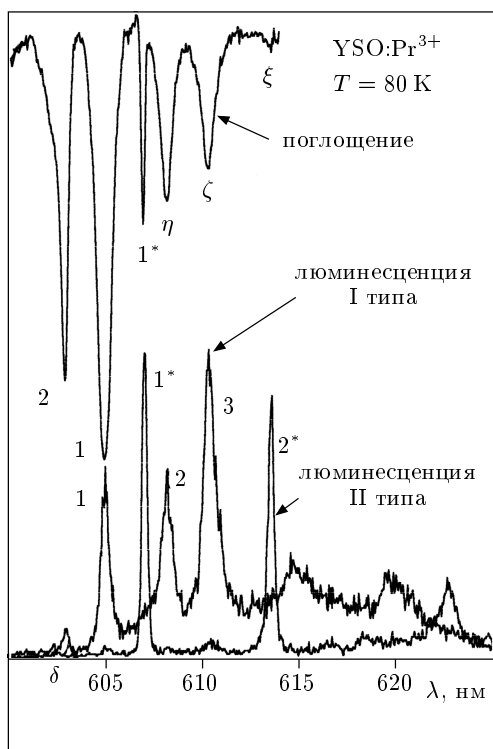


Рис. 3. Фрагменты оптических спектров кристалла YSO:Pr³⁺ при T = 80 K

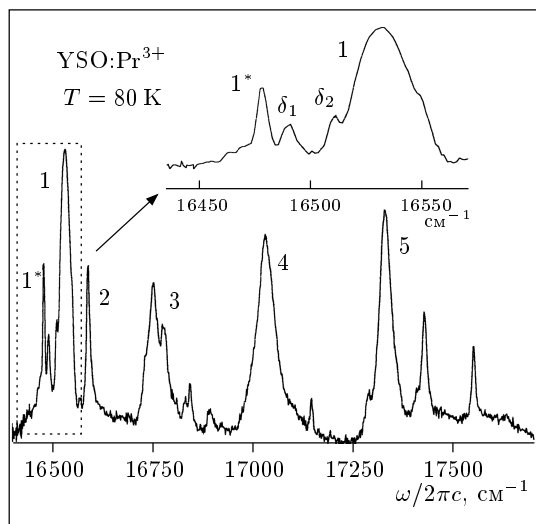


Рис. 4. Спектр поглощения кристалла YSO:Pr³⁺ с высокой (1.8 ат.%) концентрацией ионов активатора

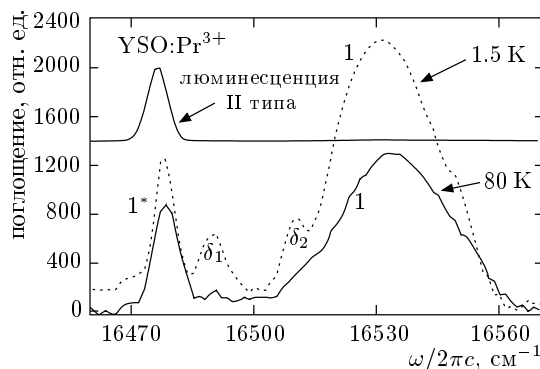


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности спектральных линий димеров ионов активатора в кристалле YSO:Pr³⁺

ской системы YSO:Pr³⁺. Увеличение концентрации ионов активатора прежде всего приводило к обычному концентрационному уширению спектральных линий (рис. 1, 4). Интегральная интенсивность поглощения кристалла YSO:Pr³⁺ увеличивалась пропорционально увеличению общей концентрации ионов активатора. Для минимизации ошибки мы отследили эту закономерность для двух спектральных линий 1 и 1* (рис. 1 и 4). Суммарная площадь под спектральными линиями 1 и 1* увеличивалась пропорционально концентрации ионов активатора. Однако площадь под каждой из линий 1 и 1* изменялась по-разному. Площадь спектральной линии 1 возрастала в соотношении 1:2.2:6.5, а 1* — соответственно 1:1.6:3.2.

При высокой концентрации ионов активатора в спектре поглощения отчетливо наблюдаются спектральные линии δ₁ и δ₂ (рис. 4). Частотный интервал между спектральными линиями 1* и δ₁ составлял 8.9 см⁻¹, а линиями 1 и δ₂ был равен 21.4 см⁻¹. Эти же, но практически скрытые шумами, спектральные линии присутствуют в спектре поглощения образца с промежуточной концентрацией ионов Pr³⁺. В кристалле с минимальной концентрацией ионов активатора спектральные линии δ₁ и δ₂ отсутствовали. Интенсивность спектральных линий δ₁ и δ₂ зависела от температуры. При 80 K спектральные линии δ₁ и δ₂ практически исчезали (рис. 5). В спектре люминесценции мы не обнаружили спектральных линий, совпадающих по частоте с δ₁ и δ₂ (рис. 5). Надо отметить, что спектральные линии 5, 3, 4*, 2* также характеризуются определенной структурой (рис. 1). Однако она не зависела от концентрации ионов активатора.

В кристаллах YSO:Pr³⁺, LSO:Pr³⁺ и GSO:Pr³⁺

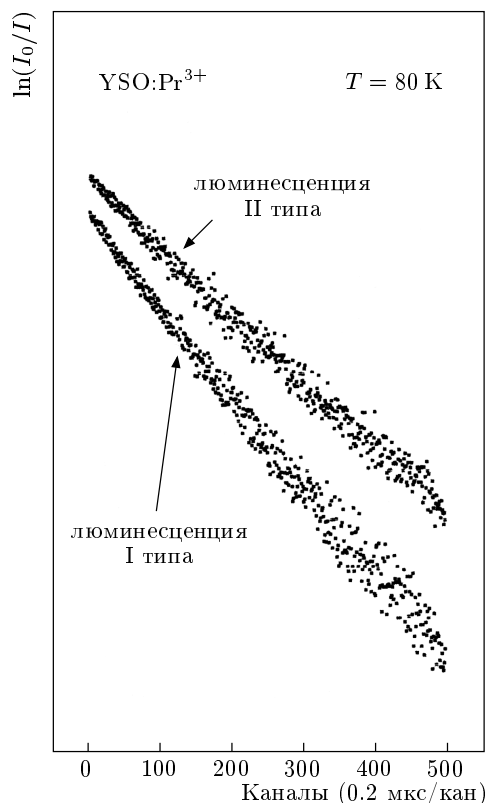


Рис. 6. Кривые затухания люминесценции оптических центров в кристалле YSO:Pr^{3+} с минимальной концентрацией ионов активатора (0.3 ат.%)

с минимальной концентрацией ионов активатора (0.3 ат.%) затухание люминесценции после импульсного возбуждения описывалось экспоненциальной зависимостью от времени для обоих оптических центров (рис. 6). Постоянные затухания не зависели от температуры в интервале 1.5–80 К. Постоянные затухания люминесценции двух оптических центров для кристалла YSO следующие: $\tau^{(1)} = 108$, $\tau^{(2)} = 145$ мкс, для LSO составляли $\tau^{(1)} = 64$, $\tau^{(2)} = 82$ мкс и для GSO равны $\tau^{(1)} = 39$, $\tau^{(2)} = 50$ мкс. Отношение постоянных затухания люминесценции первого и второго типов для каждого кристалла составляло 1.3.

В кристалле YSO:Pr^{3+} с концентрацией ионов активатора 0.6 ат.% форма кривой затухания люминесценции оптических центров первого типа существенно изменялась. Именно на них приходится больший процент от общей концентрации ионов активатора. При концентрации ионов активатора 1.8 ат.% сильное изменение кривой затухания люминесценции наблюдалось для обоих типов оптических центров (рис. 7). Для оптических центров пер-

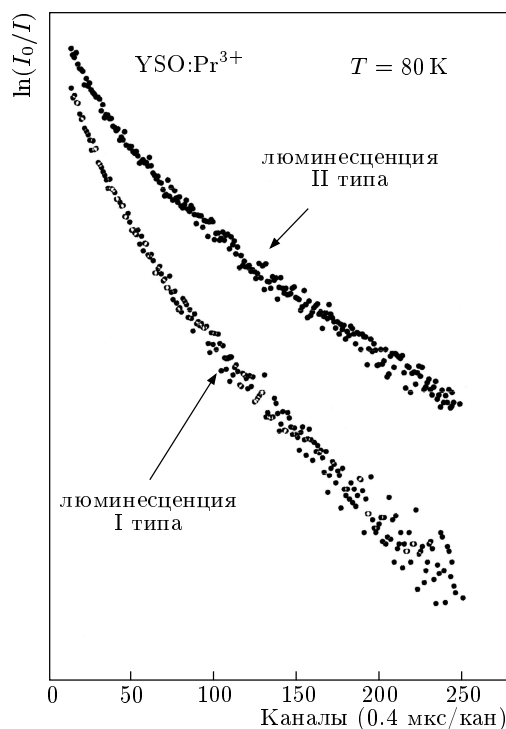


Рис. 7. Кривые затухания люминесценции оптических центров в кристалле YSO:Pr^{3+} с максимальной концентрацией ионов активатора (1.8 ат.%)

вого типа можно было проследить следующую закономерность. Чем выше была концентрация ионов активатора, тем сильнее затухание люминесценции отклонялось от экспоненциального закона. Причем это отклонение в большей степени проявлялось на начальной стадии затухания (рис. 7). Для кристалла с максимальной концентрацией ионов активатора форма кривой затухания люминесценции обоих типов оптических центров зависела от температуры. В кристалле с промежуточной концентрацией ионов активатора наблюдалась слабая температурная зависимость только для оптических центров первого типа.

4. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие спектральных линий, значительно различающихся по ширине (рис. 1), селективное возбуждение люминесценции двух типов с разными постоянными затухания позволяют утверждать, что выделенные две группы спектральных линий в спектрах поглощения исследуемых кристаллов (рис. 1)

Таблица 1.

		YSO:Pr ³⁺		LSO:Pr ³⁺		GSO:Pr ³⁺	
		I-тип	II-тип	I-тип	II-тип	I-тип	II-тип
Терм ¹ D ₂	1	0(16529.2)	0(16477.3)	0(16521.7)	0(16466.9)	0(16657.9)	0(16496.7)
	2	59.6	364	66	373.7	42.1	43.8
	3	224.9	667.9	202.2	688.4	248	248.7
	4	501.2	948	498.2	951.7	525.9	940
	5	801.3	1071.5	801.8	1091.4	621.8	1056.7
Терм ³ H ₄	1	0	0	0	0	—	—
	2	88.4	—	73.4	176	—	—
	3	146.3	—	140.7	263	—	—
	4	207.9	—	198.2	308.7	—	—
	5	263.7	—	254	332.2	—	—
	6	286.2	—	275	351.7	—	—
	7	344.1	—	288	381.5	—	—
	8	366.3	—	304	430	—	—
	9	388.5	418	406	499.7	—	—

Примечание. Параметры расщепления термов ¹D₂ и ³H₄ приведены в см⁻¹ относительно положения спектральных линий 1 и 1*.

принадлежат оптическим центрам Pr³⁺ двух типов. Они возникают в результате замещения неэквивалентных катионных узлов в кристаллах YSO, LSO и GSO ионами Pr³⁺ [1, 2, 4, 5]. Наличие пяти спектральных линий в каждой выделенной группе (рис. 1) подтверждает предельно низкую симметрию катионных узлов YSO, LSO и GSO. Вырождение терма ¹D₂ иона Pr³⁺ полностью снимается под действием кристаллического поля. Так как при гелиевой температуре населена только нижняя штарковская компонента основного терма ³H₄, пять спектральных линий в выделенных группах (рис. 1) можно однозначно связать с пятью штарковскими компонентами терма ¹D₂. Это позволяет найти энергетические параметры расщепления терма ¹D₂ ионов Pr³⁺ под действием кристаллического поля YSO, LSO и GSO. Результаты сведены в табл. 1. Параметры и характер расщепления терма ¹D₂ разные для разных типов оптических центров Pr³⁺. В кристаллах YSO и LSO, принадлежащих одному кристаллографическому типу [1, 2, 4, 5], энергетические параметры расщепления терма ¹D₂ и группировка штарковских компонент подобны (см. рис. 1 и табл. 1). Однозначное соответствие между спектральными линиями в спектре поглощения (рис. 1) и

штарковскими компонентами терма ¹D₂ позволяет в равной степени анализировать особенности группировки тех и других. Для первого типа оптических центров в кристаллах YSO и LSO минимальный энергетический интервал ~ 60 см⁻¹ разделяет спектральные линии 1 и 2. К ним примыкает спектральная линия 3. Затем через существенно больший интервал, примерно 290 см⁻¹, следуют спектральные линии 4 и 5 (рис. 1). Для второго типа оптических центров минимальный энергетический интервал разделяет спектральные линии 4* и 5*. Ниже по энергии располагается спектральная линия 3*. А затем через интервал ~ 300 см⁻¹ следуют спектральные линии 1* и 2*. На качественном уровне, для второго типа оптических центров имеет место обратный порядок следования штарковских компонент терма ¹D₂.

В характере расщепления терма ³H₄ ионов активатора Pr³⁺ в кристаллах YSO и LSO прослеживаются некоторые закономерности, подобные имеющимся при расщеплении терма ¹D₂. Энергетические параметры расщепления терма ³H₄ для двух оптических центров могут быть найдены в соответствии с группировкой линий в спектрах люминесценции при низкой температуре (рис. 2, 3). К сожалению, неко-

Таблица 2.

T, К		Кристалл YSO 0.3 ат.% Pr ³⁺		Кристалл YSO 0.6 ат.% Pr ³⁺		Кристалл YSO 1.8 ат.% Pr ³⁺	
		I-тип	II-тип	I-тип	II-тип	I-тип	II-тип
77	τ_0, c	$108 \cdot 10^{-6}$	$145 \cdot 10^{-6}$	$108 \cdot 10^{-6}$	$145 \cdot 10^{-6}$	$108 \cdot 10^{-6}$	$145 \cdot 10^{-6}$
	α	0	0	0.4	0.14	2.3	1.98
	β	0	0	0.19	0	1.24	0.99
	c_a, cm^{-3}	—	—	$3.1 \cdot 10^{19}$	10^{19}	$1.8 \cdot 10^{20}$	$1.5 \cdot 10^{20}$
	$D, cm^3 \cdot c^{-1}$	—	—	$6.2 \cdot 10^{-12}$	—	$6.9 \cdot 10^{-12}$	$3.5 \cdot 10^{-12}$
1.5	τ_0, c	—	—	—	—	$108 \cdot 10^{-6}$	$145 \cdot 10^{-6}$
	α	—	—	—	—	2.3	1.98
	β	—	—	—	—	0.73	0.54
	c_a, cm^{-3}	—	—	—	—	$1.8 \cdot 10^{20}$	$1.5 \cdot 10^{20}$
	$D, cm^3 \cdot c^{-1}$	—	—	—	—	$5.7 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$

торые спектральные линии, соответствующие оптическим переходам на высоколежащие штарковские компоненты термина 3H_4 , не поддаются четкой интерпретации (рис. 2, 3). Поэтому в табл. 2 представлены не полные данные расщепления термина 3H_4 . Параметры расщепления термина 3H_4 в кристаллах YSO и LSO очень близки. Для оптических центров первого и второго типов существенно различаются энергетические интервалы, которые разделяют две нижние штарковские компоненты термина 3H_4 , что ранее отмечалось для термина 1D_2 . Качественно, без сохранения частотных интервалов, для двух оптических центров Pr³⁺ в кристаллах YSO и LSO наблюдается квазиобратный порядок расщепления термов 1D_2 и 3H_4 . Этот эффект подобен расщеплению термина 2D иона Ti³⁺ в поле лигандов с тетраэдрической и октаэдрической симметрией [19, 20]. В рассматриваемом нами случае можно говорить о проявлении квазисимметрии, так как неэквивалентные катионные узлы имеют предельно низкую точечную симметрию [1, 2, 4, 5].

В отличие от кристаллов YSO:Pr³⁺ и LSO:Pr³⁺, в спектре поглощения GSO:Pr³⁺ для обоих оптических центров спектральные линии группируются однотипно 1-2-3 (1*-2*-3*), а затем 4-5 (4*-5*) (рис. 1).

Из сопоставления параметров расщепления термов 1D_2 и 3H_4 следует, что второй тип оптических центров Pr³⁺ (более узкие спектральные линии, рис. 1) в кристаллах YSO, LSO и GSO испытывает более сильное возмущение со стороны кристаллического поля. Казалось бы, что в

этом случае постоянная затухания люминесценции второго типа должна быть меньше, так как известно [17–20], что для оптических электродипольных переходов внутри f -оболочки редкоземельных ионов запрет по четности снимается кристаллическим полем. По-видимому, в нашем случае важную роль играет не только амплитуда, но и квазисимметрия кристаллического поля в области локализации примесного центра. Поэтому для оптических центров второго типа вклад нечетных гармоник в разложение поля лигандов меньше, нежели для первого. Именно нечетные гармоники кристаллического поля снимают запрет на электродипольные оптические переходы внутри f -оболочки [17–20].

Концентрационная зависимость спектральных линий δ_1 и δ_2 позволяет соотнести их ассоциатам ионов активатора. При относительно невысокой концентрации ионов активатора, 1.8 ат.%, можно ожидать, что это димеры. В зависимости от взаимной ориентации дипольных моментов ионов в димере в оптическом спектре могут проявляться одновременно оба состояния димера, либо одно из них [21]. Для оптических центров Pr³⁺ первого типа в спектре проявляется нижнее энергетическое состояние димера, а для второго — верхнее состояние димера. Следовательно, во втором случае дипольные моменты оптических переходов взаимодействующих ионов направлены точно в противоположные стороны [21]. Обычно [21, 22] энергетические состояния димера подвержены сильной безызлучательной релаксации. Поэтому в спектре люминесценции не наблюдаются

спектральные линии, резонансно совпадающие с δ_1 и δ_2 (рис. 5).

Температурная зависимость интенсивности спектральных линий δ_1 и δ_2 отражает коллективную природу возбужденного состояния димеров. В общем случае [21] состояния димера описываются волновой функцией вида $\phi = a_1(t)\varphi_1 + a_2(t)\varphi_2$ (φ_1 и φ_2 — волновые функции, описывающие состояния мономеров; $a_1(t)$ и $a_2(t)$ — комплексные функции времени). Если относительная фаза $a_1(t)$ и $a_2(t)$ случайно сбивается с частотой, превышающей V_{dd}/\hbar (V_{dd} — величина диполь-дипольного взаимодействия в димере, \hbar — постоянная Планка), состояния димера разрушаются. Так как рассеяние фононов на примесных центрах является одной из причин сбоя фазы $a_1(t)$ и $a_2(t)$, увеличение температуры кристалла приводит к уменьшению интенсивности спектральных линий δ_1 и δ_2 (рис. 5). По аналогичной причине состояния димера не образуются, если исходные состояния подвержены сильной безызлучательной релаксации. Это имеет место для штарковских компонент терма 1D_2 , которые лежат выше по энергии относительно метастабильного состояния [18]. Поэтому для штарковских компонент, связанных со спектральными линиями 2 (2*), 3 (3*), 4 (4*) и 5 (5*), состояния димеров не формируются.

Сложный, неэкспоненциальный закон затухания люминесценции в кристалле YSO:Pr³⁺ с большой концентрацией ионов активатора (1.8 ат.%) и зависимость формы кривой затухания люминесценции от концентрации ионов активатора и температуры (рис. 6, 7) являются следствием одновременного действия двух релаксационных механизмов [23–26]. Первый связан с переносом энергии возбуждения ионов активатора на акцепторы [23, 24]. Второй обусловлен миграцией энергии электронного возбуждения [23, 24]. Ионы активатора Pr³⁺ выступают в качестве доноров энергии электронного возбуждения для акцепторных центров (их природу мы обсудим ниже). До высвечивания фотона или переноса энергии на акцепторный центр электронное возбуждение мигрирует по однотипным ионам Pr³⁺. Миграция и перенос энергии электронного возбуждения ионов активатора обусловлены диполь-дипольным взаимодействием между соответствующими парами [23–26]. Если действуют оба механизма, то кривая затухания свечения доноров (ионов активатора Pr³⁺) описывается зависимостью типа [24]:

$$I_d(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \alpha\sqrt{\frac{t}{\tau_0}} - \beta\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (1)$$

$$\alpha = 7.4R_0^3c_a, \quad (2)$$

$$\beta = 8.6R_0^{3/2}(D\tau_0)^{3/4}c_a, \quad (3)$$

где τ_0 — постоянная затухания люминесценции доноров в отсутствие акцепторов, R_0 — критический радиус переноса энергии электронного возбуждения, D — коэффициент диффузии энергии электронного возбуждения, c_a — концентрация акцепторов.

При $\alpha = 0$ и $\beta = 0$ соотношение (1) описывает затухание свечения в образцах с малой концентрацией ионов активатора. Найденные значения τ_0 для люминесценции первого и второго типов приведены выше. Для корректной аппроксимации кривой затухания свечения в кристаллах YSO:Pr³⁺ со средней и максимальной концентрацией ионов активатора с помощью соотношения (1) необходимо придать конкретное значение и физический смысл параметрам α и β .

К сожалению, значение хотя бы одного из параметров c_a или R_0 неизвестно. Но разумную оценку R_0 можно получить. В образце YSO:Pr³⁺ с промежуточной концентрацией ионов активатора (0.6 ат.%) затухание люминесценции второго типа близко к экспоненциальному и описывается соотношением (1) при $\alpha = 0.14$ и $\beta = 0$. Таким образом, перенос энергии на акцепторы только зарождается, а миграция отсутствует. Для оптических центров первого типа имеет место миграция энергии электронного возбуждения. Если часть ионов активатора является акцепторами, что будет показано ниже, то среднее расстояние между оптическими центрами второго типа достигло значения критического радиуса переноса энергии. Среднее расстояние между оптическими центрами второго типа можно оценить, если учесть, что в элементарной ячейке содержится 8 формульных единиц Y₂SiO₅ и только 37% от общей концентрации ионов активатора идет на образование оптических центров второго типа. Следовательно, концентрация оптических центров второго типа (доноров) $2.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а среднее расстояние между ними 12 \AA . Если $R_0 \sim 12 \text{ \AA}$, то, воспользовавшись соотношением (2) для $\alpha = 0.14$, можно оценить концентрацию акцепторов $c_a \sim 1.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрация акцепторов на порядок меньше концентрации доноров $c_d = 2.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, неконтролируемые примеси не могут выступать в качестве акцепторов, так как в используемом для активации кристаллов YSO сырье их концентрация на три порядка ниже концентрации ионов Pr³⁺. Какова же в таком случае природа акцепторов? При наличии спектральных линий δ_1 и δ_2 в спектре поглощения (рис. 4) и их отсутствие в спектре люми-

несценции (рис. 5) позволяет рассматривать димеры ионов активатора в качестве эффективных акцепторов. С учетом топологии решетки YSO при концентрации примесных ионов Pr^{3+} 0.6 ат.% будем иметь примерно 1.9% ионных пар среди оптических центров второго типа. Их концентрация составит $\sim 4.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что близко по значению к вычисленной концентрации акцепторов ($\sim 1.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

В таблице 2 представлены результаты аппроксимации кинетики люминесценции исследуемых образцов при разной температуре с помощью соотношения (1). В соотношении (1) варьировались оба параметра α и β . Используя значения параметров α и β , а также $R_0 = 12 \text{ \AA}$, вычислялась концентрация акцепторов и коэффициент диффузии энергии электронного возбуждения для каждого случая. Для вычисления c_a использовалось найденное значение α и $R_0 = 12 \text{ \AA}$. Затем по найденной концентрации акцепторов, используя значение β , мы вычисляли D . Для оптических центров первого типа коэффициенты диффузии энергии электронного возбуждения практически совпадают в образцах с максимальной и промежуточной концентрацией ионов активатора. Однако коэффициенты диффузии различаются для каждого типа оптических центров. Как и следовало ожидать, величина коэффициента диффузии энергии электронного возбуждения уменьшается с понижением температуры. Таким образом, диффузия энергии электронного возбуждения носит термоактивационный характер [23, 24].

Неодинаковая закономерность увеличения площади под спектральными линиями I и I^* в спектрах поглощения кристалла YSO:Pr^{3+} при увеличении концентрации ионов активатора (рис. 4) и особенности тушения люминесценции двух оптических центров указывают на неравномерное заселение неэквивалентных катионных узлов ионами активатора. В диапазоне температур 1.5–80 К перенос энергии между оптическими центрами двух типов в кристалле YSO:Pr^{3+} отсутствует. Этот момент требует специального комментария. В силу того что частотный зазор между метастабильными уровнями двух оптических центров в кристалле YSO:Pr^{3+} составляет примерно 66 см^{-1} (рис. 1), при 80 К вполне возможным был бы перенос энергии с участием фононов [26]. Такой перенос энергии между редкоземельными ионами в твердотельных матрицах наблюдается при менее благоприятных условиях [26].

Совокупность представленных в настоящей работе экспериментальных фактов, их анализ, а также эксперименты по выжиганию провалов [13] и фотонному эху [14] в кристалле YSO:Pr^{3+} проливают свет

на микроскопическую природу большой изоморфной емкости оксиортосиликатов [1, 2, 4, 11]. Катионные узлы в кристаллах оксиортосиликатов в определенном смысле обладают значительной «рыхлостью», связанной с подвижностью свободных атомов кислорода в координационном полиэдре. Это позволяет оптимизировать, с точки зрения минимизации свободной энергии, геометрию активационных комплексов («ион активатора + кислородный полиэдр») при допировании кристаллов оксиортосиликатов разными редкоземельными ионами.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа низкотемпературных оптических спектров исследуемых кристаллов YSO:Pr^{3+} , LSO:Pr^{3+} и GSO:Pr^{3+} следует, что энергетические параметры и характер полевого расщепления термов 1D_2 и 3H_4 ионов активатора существенно различаются для кристаллов, принадлежащих к разным кристаллографическим типам. В кристаллах YSO:Pr^{3+} и LSO:Pr^{3+} наблюдается эффект псевдосимметрии при расщеплении термов ионов Pr^{3+} , локализованных в неэквивалентных катионных узлах кристаллической решетки. Ионы активатора неравномерно заселяют неэквивалентные катионные узлы кристаллической решетки YSO. При высоких концентрациях ионов активатора (больше 1 ат.%) в кристалле YSO:Pr^{3+} затухание их люминесценции не описывается простой экспоненциальной зависимостью от времени. Сложный закон затухания люминесценции обусловлен протеканием двух релаксационных процессов, связанных с миграцией и захватом на ловушки энергии возбуждения ионов активатора. Акцепторами энергии являются димеры ионов активатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Felsche, *The Crystal Chemistry of the Rare-earth Silicates in Structure and Bonding*, Vol. 13, Springer-Verlag (1973), p. 99.
2. C. L. Melcher, R. A. Manente, C. A. Peterson, and J. S. Schweitzer, *J. Crystal Growth* **128**, 1001 (1993).
3. *Физика и спектроскопия кристаллов*, под ред. А. А. Каминского, Наука, Москва (1986).
4. Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *Кристаллография* **15**, 926 (1970).
5. Г. В. Анањева, А. М. Коровкин, Т. И. Меркуляева и др., *Неорганические материалы* **17**, 1037 (1981).

6. C. L. Melcher and J. S. Schweitzer, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **39**, 502 (1992).
7. P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. J. J. Bos, and C. L. Melcher, *J. Luminescence* **60** & **61**, 979 (1994).
8. H. Suzuki, T. A. Tombrello, C. L. Melcher, and J. S. Schweitzer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **320**, 263 (1992).
9. G. Huber, E. Neumann, T. Sandrock, and K. Peterman, *J. Luminescence* **72** & **74**, 1 (1997).
10. M. Malinowski, M. F. Joubert, and B. Jacquier, *J. Luminescence* **60** & **61**, 179 (1994).
11. Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *ДАН СССР* **183**, 1072 (1968).
12. Ю. В. Малюкин, Н. В. Знаменский, Э. А. Манькин и др., *ФНТ* **24**, 571 (1998).
13. K. Holliday, M. Croci, E. Vauthey, and U. P. Wild, *Phys. Rev.* **47**(22), 14741 (1993).
14. Yu. V. Malyukin, E. A. Manykin, N. I. Znamensky, and E. A. Petrenko, *ЖЭТФ* **88**(2), 385 (1999).
15. D. V. O'Connor and D. Phillippe, *Time-correlated Single Photon Counting*, Academy Press, New York (1984).
16. H. H. Caspers, H. E. Rast, and R. A. Buchanan, *J. Chem. Phys.* **43**, 2124 (1965).
17. Н. А. Кулагин, Д. Т. Свиридов, *Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов*, Наука, Москва (1986).
18. *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, ed. by A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane, North-Holland, Amsterdam (1987).
19. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград (1986).
20. A. M. Stouneham, *Theory of Defects in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1975).
21. Р. Хохштрассер, *Молекулярные аспекты симметрии*, Мир, Москва (1969).
22. *Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах*, под ред. В. М. Аграновича и Р. М. Хохштрассера, Наука, Москва (1987).
23. M. J. Weber, *Phys. Rev. B* **4**(9), 2932 (1971).
24. V. M. Agranovich and M. D. Galanin, *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Mater*, North-Holland, Amsterdam (1982).
25. M. Nikl, J. A. Mares, E. Minokova, and K. Blazek, *J. Luminescence* **60** & **61**, 971 (1994).
26. X. X. Zhang, P. Hong, M. Bass, R. E. Peale, H. Weidner, and B. H. T. Chai, *J. Luminescence* **60** & **61**, 878 (1994).