

Проявление квазисимметрии катионных узлов Gd_2SiO_5 , Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 в спектрах примесного иона Pr^{3+}

Ю. В. Малюкин, Р. С. Борисов, П. Н. Жмурин, А. Н. Лебеденко,
Б. В. Гринёв

Институт монокристаллов НАН Украины, пр. Ленина 60, г. Харьков, 61001, Украина
E-mail: malyukin@isc.kharkov.com

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

Российский научный центр «Курчатовский институт», пл. Курчатова, 1, г. Москва, 123182, Россия

Статья поступила в редакцию 6 февраля 2001 г.

На основании анализа особенностей низкотемпературных оптических спектров примесного иона Pr^{3+} установлена квазисимметрия неэквивалентных катионных узлов в кристаллах Gd_2SiO_5 , Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 . В одном типе катионных узлов кристаллов Y_2SiO_5 и Lu_2SiO_5 проявляется квазисимметрия искаженного октаэдра, а в другом — искаженного тетраэдра. Определены параметры, характеризующие энергетический спектр свободного иона Pr^{3+} и кристаллическое поле катионных узлов.

На підставі аналізу особливостей низькотемпературних оптичних спектрів домішкового іона Pr^{3+} встановлено квазисиметрію нееквівалентних катіонних вузлів у кристалах Gd_2SiO_5 , Y_2SiO_5 і Lu_2SiO_5 . В одному типі катіонних вузлів кристалів Y_2SiO_5 та Lu_2SiO_5 виявлено квазисиметрію викривленого октаедра, а в іншому — деформованого тетраедра. Отримано параметри, які характеризують енергетичний спектр вільного іона Pr^{3+} та кристалічне поле катіонних вузлів.

PACS: 74.20.-e, 42.70.Gi

Введение

Допированные редкоземельными (PЗ) ионами кристаллы Gd_2SiO_5 (GSO), Y_2SiO_5 (YSO) и Lu_2SiO_5 (LSO), принадлежащие к семейству оксиортосиликатов с общей формулой $RE_2(SiO_4)O$ ($RE = Gd, Y, Lu$), являются объектами интенсивных исследований. В первую очередь это связано с поиском эффективных лазерных и сцинтилляционных материалов [1–5]. Высокая химическая и фотохимическая стойкость оксиортосиликатов обеспечивает их перспективное использование в дисплейных технологиях [6].

Важные в прикладном аспекте оптические и люминесцентные свойства PЗ ионов в значительной степени определяются микроструктурой их кристаллического окружения и в меньшей степени

макроскопическими свойствами кристалла. Поэтому восстановление микроструктуры замещённых катионных узлов оксиортосиликатов является актуальной задачей. Высокая информативность низкотемпературных оптических спектров примесных ионов, обусловленная узостью спектральных линий, позволяет эффективно исследовать микроструктуру центров активации.

В настоящей работе, являющейся логическим продолжением ранее опубликованной [8], представлен подробный анализ низкотемпературных оптических спектров примесных ионов Pr^{3+} и определены параметры, характеризующие энергетический спектр свободного иона Pr^{3+} и кристаллическое поле катионных узлов в кристаллах GSO, YSO и LSO.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектр люминесценции примесных ионов Pr^{3+} возбуждали перестраиваемым узкополосным лазером на органических красителях и регистрировали с помощью решеточного монохроматора МДР-23 и ФЭУ-64, работающего в токовом режиме. Сигнал с ФЭУ, предварительно усиленный, оцифровывался АЦП-712. Сканирование монохроматора и оцифровку сигнала осуществляли в автоматическом режиме с помощью компьютера.

Поскольку кристаллическое поле слабо влияет на f -электроны РЗ ионов, их энергетический спектр определяется в основном кулоновским и спин-орбитальным взаимодействиями. Система термов свободного иона описывается квантовыми числами L , S и J (L , S и $J = L + S$ — орбитальный, спиновый и полный моменты соответственно). Для f^2 -конфигурации иона Pr^{3+} имеется девять триплетных ${}^3H_{4,5,6}$, ${}^3F_{2,3,4}$, ${}^3P_{0,1,2}$ и четыре синглетных 1S_0 , 1D_2 , 1G_4 , 1I_6 термов. Поскольку f^2 -конфигурация не даёт кратных термов, энергия тринадцати термов свободного иона Pr^{3+} без учета поправок более высокого порядка определяется выражением [10]

$$E(LSJ) = \sum_{k=0}^{2l} f_k(f^2, LS) F^k(4l, 4l) + \eta(LS), \quad (1)$$

где $f_k(f^2, LS)$ — угловые коэффициенты; $F^k(4l, 4l)$ — интегралы Слэтера; $l = 3$; η — константа спин-орбитального взаимодействия.

Обычно $F^k(4l, 4l)$ и η выбирают в качестве варьируемых параметров и определяют из эксперимента. Угловые коэффициенты рассчитывают по известным формулам или используют табличные данные [9–11,12].

Под действием кристаллического поля термы примесного иона расщепляются, поэтому соотношение (1) даёт положение центра тяжести термов. Результаты работ [7,8] позволяют однозначно определить положения центров тяжести термов 3H_4 , 1D_2 и 3P_0 для двух оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO и LSO. Для кристалла GSO не удалось дать полную интерпретацию штарковских компонент терма 3H_4 . Для более точного определения значений четырёх варьируемых параметров $F^k(4l, 4l)$ и η необходимо знать положения центров тяжести ещё нескольких термов. С этой целью были исследованы низкотемператур-

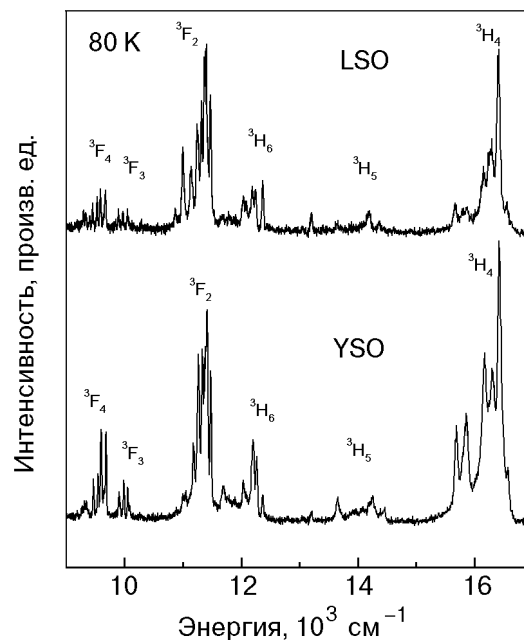


Рис. 1. Фрагменты спектров люминесценции кристаллов YSO : Pr^{3+} и LSO : Pr^{3+} при селективном возбуждении примесных центров Pr^{3+} в области оптических переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$ при $T = 80$ К.

ные спектры ИК люминесценции двух оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO и LSO при их селективном возбуждении (рис. 1). Использование селективного возбуждения и низких температур позволило значительно упростить структуру спектров люминесценции и дать их однозначную интерпретацию. На рис. 1 отмечены группы спектральных линий, принадлежащих одному оптическому центру Pr^{3+} в кристаллах YSO и LSO. Спектры соответствуют оптическим переходам с нижней штарковской компоненты терма 1D_2 на штарковские компоненты расщеплённых термов ${}^3H_{4,5,6}$, ${}^3F_{2,3,4}$. На основании этих спектров и аналогичных данных для второго оптического центра Pr^{3+} можно найти центры тяжести ещё пяти термов. Значения варьируемых параметров $F^k(4l, 4l)$ и η для двух оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO и LSO определены из условия минимизации суммы $\sum_{i=1}^7 (E_i^{\text{exp}} - E_i(L, S, J))^2$, где

E_i^{exp} — центры тяжести термов, определенные экспериментально из оптических спектров. Как и следовало ожидать [9–11], значения варьируемых параметров $F^k(4l, 4l)$ и η (см. таблицу) для обоих оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO и LSO достаточно близки.

Значения интегралов Слэтера $F^k(4l, 4l)$ и константы спин-орбитального взаимодействия η для двух типов центров Pr^{3+} в кристаллах оксиортосиликатов Y и Lu

Параметр	Y_2SiO_5		Lu_2SiO_5	
	I тип	II тип	I тип	II тип
$F^2(4l, 4l)$	293,3	299,2	294,1	298,1
$F^4(4l, 4l)$	42,7	41,9	42,4	42,2
$F^6(4l, 4l)$	4,5	4,6	4,4	4,5
η	782,1	746	759,8	745,3

Примечание: Значения параметров даны в см^{-1} .

В силу специфичного характера расщепления термина 1D_2 кристаллическим полем определённой симметрии его можно использовать в качестве зонда для изучения микроскопической структуры кристаллического поля лигандов. Чтобы показать это, обратимся к классификации состояний свободного иона Pr^{3+} в формализме теории групп [9–11]. Терму 1D_2 соответствует неприводимое представление $D^{(2)}$ группы трёхмерных вращений. При переходе к октаэдрической и тетраэдрической симметрии $D^{(2)}$ распадается на двукратное и трехкратное неприводимые представления. В кристаллическом поле октаэдрической симметрии энергия трёхкратно вырожденного состояния t_{2g} ниже энергии двукратно вырожденного состояния e_g , а в поле тетраэдрической симметрии — наоборот. Такая особенность экспериментально подтверждена в оптических спектрах иона Ti^{3+} и проанализирована в [9–11, 14, 15].

Известно [7, 8, 13], что ионы Pr^{3+} в кристаллах YSO, LSO и GSO занимают два неэквивалентных катионных узла с предельно низкой триклинной локальной симметрией C_1 . Оба катионных узла характеризуются кристаллическим полем искажённых октаэдров REO_6 . Следовательно, термы иона Pr^{3+} должны полностью расщепляться, что и наблюдается экспериментально [7, 8]. Однако детальный анализ структуры спектра поглощения примесного иона Pr^{3+} в кристаллах YSO, LSO и GSO в области оптических переходов $^3H_4 \leftrightarrow ^1D_2$ (рис. 2) позволяет говорить об особой группировке штарковских компонент термина 1D_2 . Например, в спектре поглощения кристалла GSO: Pr^{3+} спектральные линии 1^* , 2^* и 3^* отделены от спектральных линий 4^* и 5^* энергетическим интервалом $\sim 692 \text{ см}^{-1}$, который превосходит соответствующие расщепления между указанными линиями в

каждой группе. Можно предположить, что для двух типов оптических центров Pr^{3+} в кристалле GSO и для первого типа оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO и LSO спектральные линии 1, 2 и 3 (рис. 2) появились в результате расщепления кристаллическим полем первоначально трехкратно вырожденного состояния t_{2g} , а спектральные линии 4 и 5 — в результате расщепления состояния e_g [9–11]. Однако в кристаллах YSO и LSO для оптических центров Pr^{3+} второго типа (рис. 2) группировка спектральных линий обратная: сначала следуют спектральные линии 1^* и 2^* , а затем 3^* , 4^* и 5^* . Следовательно, можно предположить, что в катионных узлах второго типа кристаллов YSO и LSO для примесных центров Pr^{3+} реализуется кристаллическое поле искажённого тетраэдра. Следует отметить, что анализ структуры [13] для обоих типов катионных узлов в кристалле YSO дает искажённую октаэдрическую симметрию.

Приведенные выше качественные рассуждения базируются на аналогии с расщеплением в кристаллических полях октаэдрической и тетраэдрической симметрий 1D_2 термина d -электрона. Поэтому в случае двух f -электронов следует провести детальное рассмотрение с учетом того, что в разложении кристаллического поля по сферическим

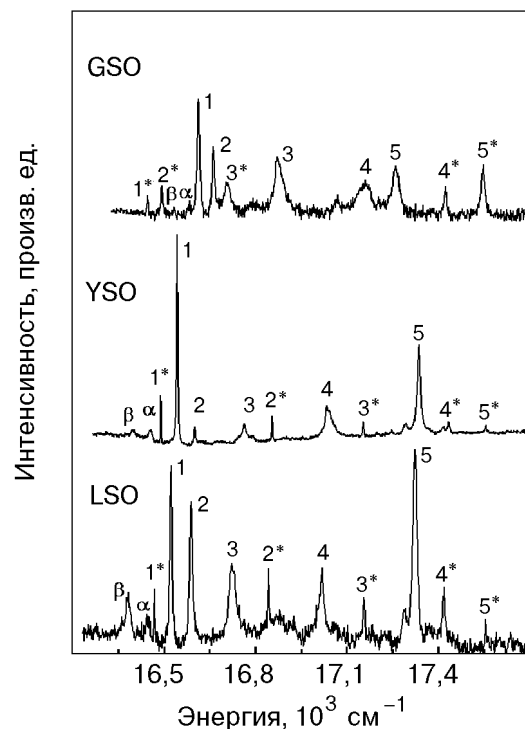


Рис. 2. Фрагменты спектров поглощения кристаллов LSO, YSO и GSO в области оптических переходов $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ примесных ионов Pr^{3+} при $T = 80 \text{ К}$.

гармоникам $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ для f -электронов необходимо учитывать слагаемые с $l \leq 6$ [9–11].

Для анализа особенностей расщепления термина 1D_2 иона Pr^{3+} в кристаллическом поле октаэдрической и тетраэдрической симметрий был построен ортонормированный базис $\varphi_{2,m}(\theta, \varphi)$ ($m = [-2, 2]$) представления $D^{(2)}$. Волновые функции $\varphi_{2,m}(\theta, \varphi)$ записаны в виде линейной комбинации произведений $Y_{3,k}(\theta_1, \varphi_1) Y_{3,p}(\theta_2, \varphi_2)$ (θ_1, φ_1 и θ_2, φ_2 — координаты первого и второго электронов) с ис-

пользованием коэффициентов Клебша — Гордона [9–11]. Комбинация сферических гармоник в выражении для потенциала кристаллического поля выбрана из условия его инвариантности по отношению к операторам симметрии групп O_h и T_d . Радиальные интегралы кристаллического поля приняты в качестве варьируемых параметров. Если за ось квантования принять ось четвертого порядка, то потенциал кристаллического поля можно записать в виде

$$V_{\text{cr}} = \sum_{i=1}^2 \left\{ \pm B_{4,0} \left[Y_{4,0}(\theta_i, \varphi_i) + \sqrt{5/14} (Y_{44}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{4,-4}(\theta_i, \varphi_i)) \right] + B_{6,0} \left[Y_{6,0}(\theta_i, \varphi_i) - \sqrt{7/2} (Y_{6,4}(\theta_i, \varphi_i) + Y_{6,-4}(\theta_i, \varphi_i)) \right] \right\}, \quad (2)$$

$$B_{4,4} = B_{4,0} \sqrt{5/14}, \quad (3)$$

где $B_{4,0}$ и $B_{6,0}$ — варьируемые параметры; $Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i)$ — сферические гармоники.

В соотношении (2) плюс соответствует октаэдрическому, а минус — тетраэдрическому полю симметрии. Матричные элементы оператора кристаллического поля вычислены в базисе ортонормированных волновых функций $\varphi_{2,m}(\theta, \varphi)$. Расчет показал полную аналогию с одним d -электроном [9–11,14,15], а именно: в кристаллическом поле октаэдрической симметрии трехкратно вырожденный уровень термина 1D_2 примесного иона Pr^{3+} имеет меньшую энергию, нежели двукратно вы-

рожденный (рис. 3). В поле тетраэдрической симметрии — наоборот. Для модели кристаллического поля (2) расщепление термина 1D_2 зависит только от параметра $B_{4,0}$: $\Delta = B_{4,0} 20/\sqrt{7\pi}$. Оценку $B_{4,0}$ можно получить из эксперимента. Для этого найдем центры тяжести спектральных линий 1, 2, 3 и 4, 5 ($1^*, 2^*$ и $3^*, 4^*, 5^*$) для двух оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO и LSO, а также центры тяжести спектральных линий 1, 2, 3 и 4, 5 и $1^*, 2^*, 3^*$ и $4^*, 5^*$ в кристалле GSO (рис. 2). Разность положений соответствующих центров тяжести дает значение искомого параметра: для первого типа оптического центра Pr^{3+} $B_{4,0} = 350 \text{ см}^{-1}$ (LSO), $B_{4,0} = 343 \text{ см}^{-1}$ (YSO), $B_{4,0} = 296 \text{ см}^{-1}$ (GSO) и для второго типа центра $B_{4,0} = 448 \text{ см}^{-1}$ (LSO), $B_{4,0} = 442 \text{ см}^{-1}$ (YSO), $B_{4,0} = 560 \text{ см}^{-1}$ (GSO). Видно, что оптические центры Pr^{3+} второго типа испытывают более сильное воздействие со стороны поля лигандов.

Дальнейший анализ понижения симметрии катионных узлов будет проведен только для случая октаэдрической координации, так как имеется цепочка искажений (тетрагональное, тригональное и ромбическое) правильного октаэдра, приводящих к последующему расщеплению термина 1D_2 и полному снятию вырождения. Мы не будем детально рассматривать тригональное искажение октаэдра, так как оно проявляется аналогично тетрагональному. При тетрагональном искажении октаэдра точечная симметрия катионного узла понижается до D_{4h} [9–11]: e_g - и t_{2g} -представления группы O_h становятся приводимыми, поэтому состояния e_g и t_{2g} расщепляются. При расщеплении t_{2g} сохраняется двукратно вырожденный уровень.

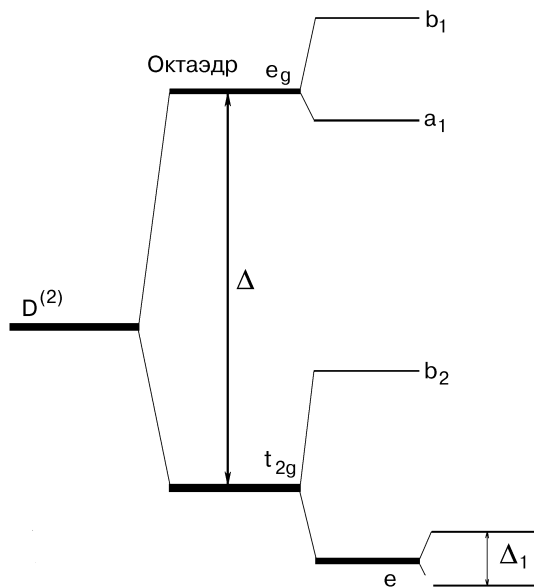


Рис. 3. Упрощенная схема расщепления термина 1D_2 примесного иона Pr^{3+} .

Для нахождения количественных характеристик кристаллического поля при тетрагональном искажении к потенциалу кристаллического поля (2) необходимо добавить слагаемое $A_{2,0}Y_{2,0}(\theta_i, \varphi_i)$. Если тетрагональное искажение рассматривать как слабое возмущение, то соотношение (3) сохраняется. Далее, в базе волновых функций $\Phi_{2,m}(\theta, \varphi)$ находим матричные элементы модифицированного оператора кристаллического поля, составляем и решаем секулярное уравнение. Искомые корни секулярного уравнения, а следовательно, и энергии штарковских компонент термина 1D_2 относительно центра тяжести имеют вид

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= -\frac{8B_{4,0}}{7\sqrt{\pi}} - \frac{11A_{2,0}}{21\sqrt{5\pi}}, \\ E_3 &= -\frac{120B_{4,0}}{105\sqrt{\pi}} + \frac{11\sqrt{5}A_{2,0}}{105\sqrt{\pi}}, \\ E_4 &= \frac{12B_{4,0}}{7\sqrt{\pi}} - \frac{11A_{2,0}}{21\sqrt{5\pi}}, \\ E_5 &= \frac{180B_{4,0}}{105\sqrt{\pi}} + \frac{11\sqrt{5}A_{2,0}}{105\sqrt{\pi}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Система уравнений (4) даёт симметричное расщепление уровней e_g и t_{2g} (рис. 3). Однако из оптических спектров поглощения (рис. 2) следует, что для кристаллов YSO и LSO энергетический интервал между спектральными линиями 4 и 5 почти вдвое превосходит энергетический интервал между линией 3 и центром тяжести линий 1 и 2. Асимметрия расщепления наблюдается и в спектре поглощения кристалла GSO : Pr³⁺. Для описания асимметрии в расщеплении термина 1D_2 необходимо рассматривать два независимо варьируемых параметра $B_{4,0}$ и $B_{4,4}$. В этом случае корни секулярного уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= -\frac{8B_{4,0}}{7\sqrt{\pi}} - \frac{11A_{2,0}}{21\sqrt{5\pi}}, \\ E_3 &= \frac{10B_{4,0} - 150B_{4,4} + 11\sqrt{5}A_{2,0}}{105\sqrt{\pi}}, \\ E_4 &= \frac{12B_{4,0}}{7\sqrt{\pi}} - \frac{11A_{2,0}}{21\sqrt{5\pi}}, \\ E_5 &= \frac{30B_{4,0} + 150B_{4,4} + 11\sqrt{5}A_{2,0}}{105\sqrt{\pi}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Параметры $B_{4,0}$, $A_{2,0}$ и $B_{4,4}$ можно оценить из спектров поглощения (рис. 2). Для этого найдем положение центра тяжести спектральных линий 1

и 2 в кристаллах YSO и LSO, а затем составим соответствующие разности $(E_i - E_j)$, согласно схеме на рис. 3. Для кристалла GSO аналогичные действия проведем для двух оптических центров Pr³⁺. Наилучшая аппроксимация расщепления термина 1D_2 достигается для кристалла LSO при $A_{2,0} = 1040 \text{ см}^{-1}$, $B_{4,0} = 310 \text{ см}^{-1}$ и $B_{4,4} = 380 \text{ см}^{-1}$ и для кристалла YSO при $A_{2,0} = 1103 \text{ см}^{-1}$, $B_{4,0} = 306 \text{ см}^{-1}$, $B_{4,4} = 357 \text{ см}^{-1}$. Соответственно, для первого типа оптических центров Pr³⁺ кристалла GSO $A_{2,0} = 746 \text{ см}^{-1}$, $B_{4,0} = 329 \text{ см}^{-1}$, $B_{4,4} = 232 \text{ см}^{-1}$ и для второго типа оптических центров $A_{2,0} = 838,9 \text{ см}^{-1}$, $B_{4,0} = 585,5 \text{ см}^{-1}$, $B_{4,4} = 499,7 \text{ см}^{-1}$.

Дальнейшее понижение симметрии октаэдра до ромбической (D_{2h}) полностью снимает вырождение термина 1D_2 . Точечная группа D_{2h} содержит только одномерные неприводимые представления. Модель кристаллического потенциала усложняется, и решения секулярного уравнения становятся слишком громоздкими из-за появления еще двух варьируемых параметров $A_{2,2}$ и $B_{4,2}$. Поэтому приведем выражение только для расщепления нижнего двукратно вырожденного состояния (рис. 3):

$$\Delta_1 = \left(\frac{640(B_{4,2})^2}{49\pi} - \frac{352B_{4,2}A_{2,2}}{49\sqrt{3}\pi} + \frac{242(A_{2,2})^2}{735\pi} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Если положить $B_{4,2} \approx A_{2,2}$, то из эксперимента можно оценить их значение. Из расщепления линий 1 и 2 (рис. 2) следует, что для LSO $B_{4,2} \approx A_{2,2} \approx 45 \text{ см}^{-1}$ и для YSO $B_{4,2} \approx A_{2,2} \approx 43,6 \text{ см}^{-1}$. Для первого типа оптических центров в GSO $B_{4,2} \approx A_{2,2} \approx 36,4 \text{ см}^{-1}$ и для второго типа центров $B_{4,2} \approx A_{2,2} \approx 30,7 \text{ см}^{-1}$.

Анализ численных значений варьируемых параметров, характеризующих микроструктуру кристаллического поля лигандов в катионных узлах кристаллов YSO, LSO и GSO, позволяет утверждать, что наибольшее воздействие со стороны кристаллического поля лигандов испытывают оптические центры Pr³⁺ второго типа в кристалле GSO (большие значения $B_{4,0}$ и $B_{4,4}$). Однако при этом октаэдрическая симметрия катионных узлов кристалла GSO менее искажена, чем в кристаллах YSO и LSO. Значения параметров $A_{2,0}$, $A_{2,2}$ и $B_{4,2}$ для кристаллов YSO и LSO больше, чем для кристалла GSO. В кристаллах YSO и LSO значения варьируемых параметров, характеризующих кристаллическое поле, одного порядка. Следует отметить, что кристаллы YSO и LSO

относятся к одному кристаллографическому типу, а кристалл GSO — к другому [16].

Таким образом, на основании анализа низкотемпературных оптических спектров кристаллов YSO : Pr³⁺, LSO : Pr³⁺ и GSO : Pr³⁺ получены значения параметров, характеризующих кулоновское и спин-орбитальное взаимодействия в свободном ионе Pr³⁺, а также значения параметров, определяющих микроструктуру кристаллического поля лигандов в катионных узлах кристаллических решеток YSO, LSO и GSO. Особенности расщепления терма ¹D₂ свидетельствуют о сохранении квазисимметрии катионных узлов. В отличие от структурных данных особенности расщепления терма ¹D₂ оптических центров второго типа в кристаллах YSO и LSO указывают на тетраэдрическую квазисимметрию катионных узлов.

1. H. Suzuki, T. A. Tombrello, C. L. Melcher, and J. S. Schweitzer, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **A320**, 263 (1992).
2. C. L. Melcher, R. A. Manente, C. A. Peterson, and J. S. Schweitzer, *J. Cryst. Growth* **128**, 1001 (1993).
3. P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. J. J. Bos, and C. L. Melcher, *J. Lumin.* **60&61**, 979 (1994).
4. А. А. Каминский, *ДАН СССР* **319**, 870 (1991).
5. K. Holliday, M. Croci, E. Vauthey, and U. P. Wild, *Phys. Rev.* **47**, 14741 (1993).
6. Yun Liu, Chao-Nan Xu, Hiroaki Matsui, Takeshi Imamura, and Tadahiko Watanabe, *J. Lumin.* **87-89**, 1297 (1994).
7. Ю. В. Малюкин, Б. И. Минков, Р. С. Борисов, В. П. Семиноженко, Н. В. Знаменский, Э. А. Маныкин, Д. В. Марченко, Е. А. Петренко, *ФНТ* **24**, 571 (1998).
8. Ю. В. Малюкин, Р. С. Борисов, П. Н. Жмурин, А. Н. Лебеденко, Б. В. Гринева, Н. В. Знаменский, Э. А. Маныкин, Ю. В. Орлов, Е. А. Петренко, Т. Г. Юкина, *ФНТ* **26**, 1207 (2000).

9. Бальхаузен К. *Введение в теорию поля лигандов*, Мир, Москва (1964).
10. Н. А. Кулагин, Д. Т. Свиридов, *Введение в физику активированных кристаллов*, Выща школа, Харьков (1990).
11. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград (1986).
12. А. П. Юцис, А. Ю. Савукина, *Математические основы теории атома*, Миншис, Вильнюс (1973).
13. Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *Кристаллография* **15**, 926 (1970).
14. M. Grinberg, A. Mandelis, K. Fjeldsted, and A. Othonos, *Phys. Rev.* **B48**, 5922 (1993).
15. M. Grinberg, A. Mandelis, K. Fjeldsted, and A. Othonos, *Phys. Rev.* **B48**, 5935 (1993).
16. Г. В. Ананьева, А. М. Коровкин, Т. И. Меркуляева, А. М. Морозов, М. В. Петров, И. Р. Савинова, В. Р. Старцев, П. П. Феофилов, *Неорганические материалы* **17**, 1037 (1981).

Quasi-symmetry of cation sites of Gd₂SiO₅, Y₂SiO₅, and Lu₂SiO₅ in the spectra of Pr³⁺ impurity ion

Yu. V. Malyukin, R. S. Borisov, P. N. Zhmurin, A. N. Lebedenko, B. V. Grinev, N. V. Znamensky, E. A. Manykin, Yu. V. Orlov, E. A. Petrenko, and T. G. Yukina

Based on the analysis of the low-temperature optical spectra of the Pr³⁺ impurity ion, the quasi-symmetry of nonequivalent cation sites in Gd₂SiO₅, Y₂SiO₅, and Lu₂SiO₅ crystals is determined. The type of the cation sites in Y₂SiO₅ and Lu₂SiO₅ displays a quasi-symmetry of distorted octahedron and the other one exhibits a quasi-symmetry of distorted tetrahedron. The parameters characterizing the energy spectrum of the free Pr³⁺ ion and the crystalline field of the cation sites are obtained.