

Низкотемпературная спектроскопия неэквивалентных оптических центров Pr^{3+} в кристалле Y_2SiO_5

Ю. В. Малюкин, Б. И. Минков, Р. С. Борисов, В. П. Семиноженко

Институт монокристаллов НАН Украины, Украина, 310001, г. Харьков, пр. Ленина, 60
E-mail: malyukin@isc.kharkov.ua

Н. В. Знаменский, Э. А. Маныкин, Д. В. Марченко, Е. А. Петренко

РНИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва

Статья поступила в редакцию 27 января 1998 г.

На основании анализа спектров поглощения и люминесценции кристалла $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ доказано существование двух оптических центров Pr^{3+} , связанных с размещением примесных ионов в неэквивалентных катионных узлах. Обнаружен безызлучательный перенос энергии возбуждения между неэквивалентными оптическими центрами Pr^{3+} , дан предварительный анализ механизма переноса.

На підставі аналізу спектрів поглинання та люмінесценції кристала $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ доведено існування двох оптичних центрів Pr^{3+} , пов'язаних з розташуванням домішкових іонів у нееквівалентних катіонних вузлах. Виявлено безвипромінювальний перенос енергії збудження між нееквівалентними оптичними центрами Pr^{3+} , наведено попередній аналіз механізму переноса.

PACS: 78.20.-e, 42.70.Gi

1. Введение

Кристалл Y_2SiO_5 (YSO) относится к классу редкоземельных силикатов, которые в последнее время вызывают немалый интерес в связи с их перспективным применением в качестве сцинтилляторов [1,2]. В элементарной ячейке YSO имеются две неэквивалентные позиции иона Y^{3+} [3], которые могут занимать примесные редкоземельные (РЗ) ионы при их специальном введении в катионные узлы кристалла YSO. Это действительно имеет место в кристаллах $\text{YSO}:\text{Nd}^{3+}$ [4] и $\text{YSO}:\text{Eu}^{3+}$ [5], в которых были идентифицированы два типа оптических центров, соответствующих локализации примесных ионов в разных катионных узлах кристалла YSO. Исследование [6] оптических спектров кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ в широком спектральном диапазоне (0,19–3 мкм) не подтвердило такой закономерности для ионов Pr^{3+} . В противоположность этому в [7,8] при изучении оптических спектров кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ в ограниченных спектральных интервалах обнаружены

спектральные линии, которые были приписаны примесным ионам Pr^{3+} .

В связи с имеющимися противоречивыми данными [6–8] в настоящей работе проведена низкотемпературная спектроскопия примесных центров Pr^{3+} в кристалле YSO, на основании которой дана интерпретация наблюдаемых спектральных линий и подтверждено наличие двух оптических центров Pr^{3+} , обусловленных замещением неэквивалентных катионных узлов Y^{3+} в кристалле YSO.

2. Техника эксперимента

Оптические спектры поглощения и люминесценции кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ исследовались на автоматизированном спектрофлуориметре, основу которого составлял решетчатый монохроматор МДР-23. Регистрация спектров осуществлялась ФЭУ-100, работающим в режиме счета фотонов. Управление шаговым двигателем монохроматора и счет однофотонных импульсов осуществлялись электронными модулями, выполненными в стандарте КАМАК. Крейт КАМАК сопрягался через

интерфейс с персональным компьютером на базе процессора Intel 286.

В качестве источника сплошного спектра использовалась лампа накаливания мощностью 100 Вт, которая запитывалась от стабилизированного источника напряжения. Для возбуждения люминесценции исследуемого кристалла применяли аргоновый лазер ЛГН-402 и перестраиваемый по частоте лазер на органических красителях.

Для получения низких температур использовался гелиевый оптический криостат Р-118, в котором образцы находились в парах гелия.

Кристаллы YSO:Pr³⁺ выращивались методом Чохральского. Загрузочная концентрация празеодима составляла 0,1 ат.%. Образцы для исследования представляли собой пластины толщиной 1–5 мм.

3. Экспериментальные результаты и их анализ

В базисе Рассела–Саундерса [9,10] электронная конфигурация $4f^2$ иона Pr³⁺ порождает четыре синглетных 1S_0 ; 1D_2 ; 1G_4 ; 1I_6 и девять триплетных 3P_0 ; 3P_1 ; 3P_2 ; 3H_4 ; 3H_5 ; 3H_6 ; 3F_2 ; 3F_3 ; 3F_4 термов. Их относительное расположение, а значит, структура энергетических уровней иона Pr³⁺, в первую очередь определяется кулоновским межэлектронным и спин-орбитальным взаимодействием [9,10]. Более слабые взаимодействия мы рассматривать не будем, так как в оптических спектрах они не проявляются [9,10]. Основному состоянию иона Pr³⁺ соответствует терм 3H_4 , что вытекает из правила Хунда [9,10] и принципа Паули [9,10], а также подтверждается имеющимися экспериментальными данными [6,7,11–15]. Над термом 3H_4 по мере возрастания энергии располагаются термы 3H_5 ; 3H_6 ; 3F_2 ; 3F_3 ; 3F_4 и 1G_4 . Частоты электронных переходов с их участием достигают лишь ИК диапазона [6,11–13]. Следующими по энергии термами, которые определяют спектр иона Pr³⁺, являются 2D_1 ; 3P_0 ; 3P_1 ; 1I_6 и 3P_2 [6,11–15]. Энергетический зазор между центрами тяжести термов 1G_4 и 2D_1 в среднем составляет 7000 см^{-1} [13]. Терм 1S_0 расположен достаточно высоко по энергии ($\sim 50\,000 \text{ см}^{-1}$), и частоты электронных переходов с его участием лежат в далеком УФ диапазоне [13]. В настоящей работе мы ограничимся подробным рассмотрением термов 3H_4 ; 2D_1 и 3P_0 , поскольку их можно надежно идентифицировать на основании исследования оптических спектров иона Pr³⁺ [11–15].

Кристаллическое поле слабо влияет на $4f$ -электроны РЗ ионов, поэтому его воздействие сводит-

ся лишь к частичному или полному снятию вырождения термов по их полному магнитному моменту [9,10]. В первом порядке теории возмущений центры тяжести термов под действием кристаллического поля не сдвигаются [9,10]. Вырождение термов иона Pr³⁺ полностью снимается кристаллическим полем YSO, так как точечная группа симметрии обоих катионных узлов C_1 [3]. Термы 3H_4 , 1D_2 под действием кристаллического поля YSO расщепляются на девять и пять штарковских компонент. Терм 3P_0 расщепляется не будет. В соответствии с представленным качественным анализом можно построить упрощенную схему энергетических уровней примесного иона Pr³⁺ (рис. 1). Штарковские компоненты термов 3P_1 и 1I_6 перемешиваются и их нельзя надежно разделить в экспериментальных спектрах [12–14]. Поэтому на рис. 1 выше 3P_0 указаны три энергетических уровня α_0 , α_1 и α_2 , принадлежность которых определенным термам установить невоз-

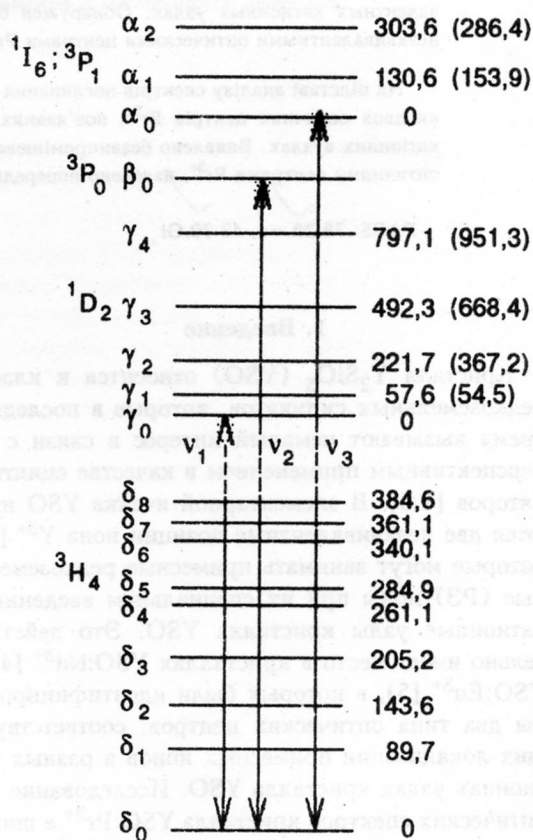


Рис. 1. Упрощенная схема энергетических уровней иона Pr³⁺ в кристалле Y₂SiO₅: $\nu_1 = 16538,2(16483,7) \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 20540,2(20742,6) \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 20981,1(20867,2) \text{ см}^{-1}$ (цифры, определяющие положения штарковских компонент, указаны в см^{-1}).

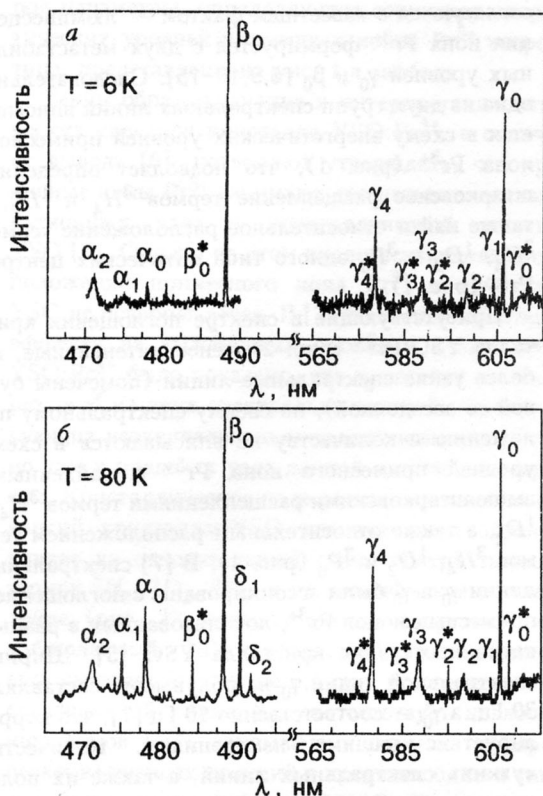


Рис. 2. Фрагменты спектра поглощения кристалла $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ при разной температуре T , К: 6,0 (а); 80 (б). Группы линий, принадлежащие разным оптическим центрам Pr^{3+} , отмечены буквами со звездочками и без.

можно. Но оптические переходы с их участием соответствуют реально наблюдаемым спектральным линиям (см. ниже). На основании принятой схемы энергетических уровней (рис. 1) будет дана интерпретация экспериментальных спектров кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ и найдены точные положения штарковских компонент термов $^3\text{H}_4$ и $^1\text{D}_2$, а также относительное расположение термов $^3\text{H}_4$, $^1\text{P}_2$ и $^3\text{P}_0$.

Спектр поглощения кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ состоит из двух групп спектральных линий, которые можно выделить по признаку их узости (рис. 2). Отношение ширины на полувысоте соответствующих спектральных линий в каждой из выделенных групп составляет порядка 3:1. При гелиевой температуре интерпретация спектра поглощения (рис. 2) наиболее проста, так как следует ожидать, что из девяти штарковских компонент терма $^3\text{H}_4$ заселена только нижайшая (обычно величина штарковского расщепления составляет десятки см^{-1}) [12]. Опираясь на результаты исследований оптических спектров иона Pr^{3+} в других кристал-

лических матрицах [11–15], одну из групп спектральных линий γ_0 , γ_1 , γ_2 , γ_3 , γ_4 и β_0 можно сопоставить оптическим переходам с нижайшей штарковской компонентой δ_0 терма $^3\text{H}_4$ на пять штарковских компонент терма $^1\text{D}_2$ и на терм $^3\text{P}_0$ (рис. 1). Правильность такой интерпретации подтверждается структурой спектра поглощения кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ при $T = 80$ К (рис. 2,б), а также структурой его спектра люминесценции (рис. 3). В спектре поглощения кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ при $T = 80$ К в низкочастотной области по отношению к положению спектральных линий γ_0 , γ_2 , γ_3 , γ_4 и β_0 возникают надежно идентифицируемые спектральные сателлиты δ_1 и δ_2 , отстоящие от указанных спектральных линий на равных частотных интервалах. Интенсивность спектральных сателлитов δ_1 и δ_2 для линий γ_0 , γ_2 , γ_3 , γ_4 мала, поэтому в масштабах рис. 2,б они неразличимы. Сателлиты спектральной линии γ_1 перекрываются с интенсивной линией γ_0 . Наиболее интенсивные спектральные сателлиты δ_1 и δ_2 указаны только для линии β_0 (рис. 2,б). Сохранение частотных интервалов, определяющих положение спектральных сателлитов δ_1 и δ_2 , а также температурная зависимость их интенсивности позволяют заключить, что они обусловлены поглощением с термически заселенных штарковских компонент δ_1 и δ_2 терма $^3\text{H}_4$ (рис. 1).

При возбуждении ионов Pr^{3+} на переходе $\delta_0 \rightarrow \beta_0$ (в равной степени, как и на переходах $\delta_0 \rightarrow \alpha_0$, $\delta_0 \rightarrow \alpha_1$ и $\delta_0 \rightarrow \alpha_2$) наблюдаются идентичные фрагменты спектра люминесценции (рис. 3), берущие начало от двух спектральных линий γ_0 и β_0 , резонансно совпадающих с одноименными в спектре поглощения (рис. 2). Частотные интервалы, определяющие положения линий δ_1 и δ_2 в спектре люминесценции (рис. 3), точно совпадают с таковыми, определяющими положение температурнозависимых спектральных сателлитов δ_1 и δ_2 в спектре поглощения (рис. 2,б). Следовательно, девять спектральных линий δ_0 , δ_1 , δ_2 , δ_3 , δ_4 , δ_5 , δ_6 , δ_7 , δ_8 (рис. 3) можно сопоставить оптическим переходам с метастабильных уровней β_0 и γ_0 на девять штарковских компонент терма $^3\text{H}_4$ (рис. 1). С повышением температуры в спектре люминесценции (рис. 3) наблюдается изменение интенсивности некоторых спектральных линий, что объясняется известным механизмом фононного стимулирования запрещенных по четности оптических переходов [9,10]. При $T = 80$ К в спектре люминесценции (рис. 3,б) появляется спектральная линия γ_1 , резонансно совпадающая с одноименной в спектре поглощения (рис. 2,б), которая обусловлена свечением с термически за-

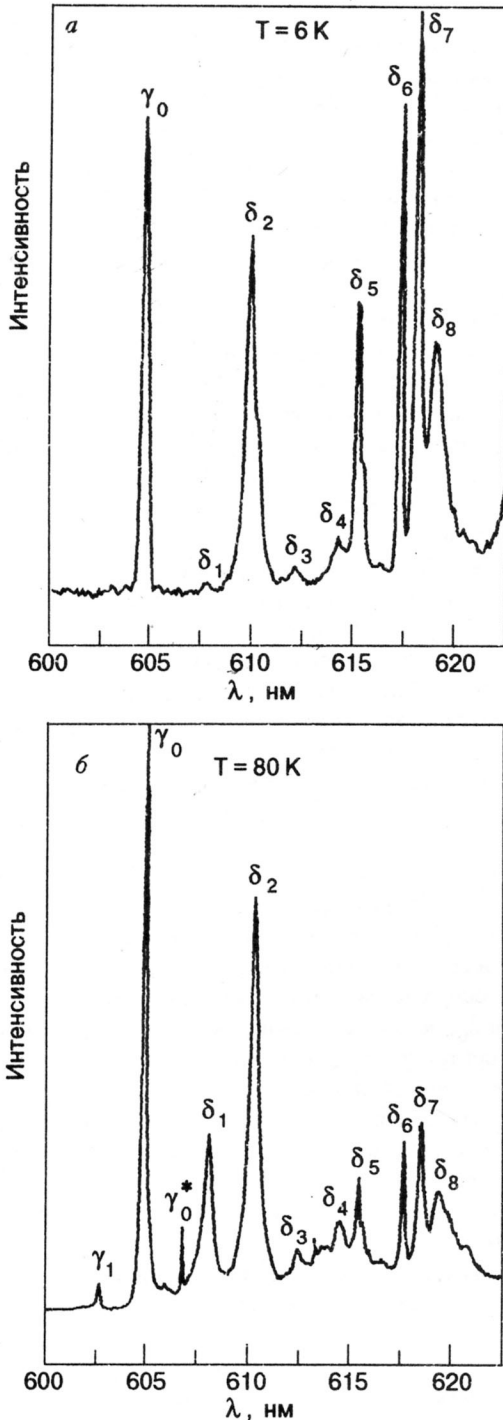


Рис. 3. Фрагменты спектра люминесценции кристалла $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$ при разной температуре T , К: 6,0 (а); 80 (б).

селенной штарковской компоненты γ_1 (рис. 1). Точное совпадение спектральных линий, соответствующих резонансным переходам $\delta_0 \leftrightarrow \beta_0$ и $\delta_0 \leftrightarrow \beta_0$ (рис. 1) в спектрах поглощения (рис. 2) и люминесценции (рис. 3) кристалла $YSO:Pr^{3+}$,

согласуются с известным фактом — люминесценция иона Pr^{3+} формируется с двух метастабильных уровней γ_0 и β_0 [6,9,10–15]. Следовательно, одна из двух групп спектральных линий вписывается в схему энергетических уровней примесного иона Pr^{3+} (рис. 1), что позволяет определить штарковское расщепление термов 3H_4 и 1D_2 , а также найти относительное расположение термов 3H_4 , 1D_2 и 3P_0 одного типа оптических центров Pr^{3+} (рис. 1).

Присутствующие в спектре поглощения кристалла $YSO:Pr^{3+}$ (рис. 2) менее интенсивные, но более узкие спектральные линии (помечены буквой со звездочкой), по своему спектральному положению и количеству не вписываются в схему уровней примесного иона Pr^{3+} с найденными выше штарковскими расщеплениями термов 3H_4 и 1D_2 , а также относительным расположением термов 3H_4 , 1D_2 и 3P_0 (рис. 1). В [7] спектральные линии γ_0 и γ_0^* были ассоциированы с поглощением примесных ионов Pr^{3+} , локализованных в разных катионных узлах кристалла YSO [3]. Ширина спектральной линии γ_0 на полувысоте составляла 30 Гц, а γ_0^* — соответственно 10 Гц [7], что коррелирует с нашими измерениями. Количество «узких» спектральных линий, а также их положение в спектре (рис. 2) позволяют предположить, что они действительно обусловлены поглощением примесных ионов Pr^{3+} , локализованных в другом катионном узле кристалла YSO [3]. Все «узкие» спектральные линии можно интерпретировать на основе упрощенной схемы энергетических уровней иона Pr^{3+} (рис. 1), но с другими величинами штарковского расщепления термов 3H_4 и 1D_2 и другими энергетическими параметрами, определяющими относительное положение анализируемых термов. Спектральные линии β_0^* , γ_0^* , γ_2^* , γ_3^* и γ_4^* соответствуют поглощению примесных центров Pr^{3+} второго типа, которое обусловлено оптическими переходами с нижней штарковской компоненты термина 3H_4 на штарковские компоненты термина 1D_2 и термина 3P_0 (рис. 1). Следует полагать, что спектральная линия γ_1^* случайно совпала со спектральной линией γ_0 оптических центров первого типа (рис. 2). Мы не анализируем «узкие» спектральные линии в области оптических переходов с участием термов 3P_1 и 1I_6 в силу их неоднозначной интерпретации. На данном этапе мы не смогли получить спектр люминесценции при селективном возбуждении кристалла на частотах линии β_0^* либо γ_0^* , поэтому штарковское расщепление термина 3H_4 для оптических центров Pr^{3+} второго типа остается неопределенным. Найденные из экспериментальных спект-

ров параметры, определяющие структуру энергетических уровней примесных ионов Pr^{3+} второго типа, представлены на рис. 1 в скобках.

Таким образом, анализ и интерпретация оптических спектров кристалла $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$, в отличие от вывода [6], позволяют утверждать, что примесные ионы Pr^{3+} занимают два неэквивалентных катионных узла в кристаллической решетке YSO [3]. Однако на этом число неэквивалентных положений примесного иона Pr^{3+} в кристалле YSO не исчерпывается. В [7] по внешнему штарк-эффекту на выжженных провалах в кристалле $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ было показано, что γ_0 состоит из четырех, а γ_0^* из двух спектральных линий, соответствующих неэквивалентным положениям иона Pr^{3+} , но уже в пределах узла данной катионной вакансии. Кристаллическое поле разных катионных вакансий кристалла YSO неодинаковым образом влияет на относительный сдвиг центра тяжести термов 3H_4 , 1D_2 , 3P_0 и их штарковское расщепление (рис. 2), поэтому можно допустить, что наблюдаемый в [8] спектральный спутник, лежащий выше по энергии на $8,1 \text{ см}^{-1}$ по отношению к спектральной линии β_0 , соответствует поглощению ионов Pr^{3+} , занимающих одну из четырех неэквивалентных позиций в пределах одного типа катионных узлов кристалла YSO . При гелиевой температуре примесный ион может перемещаться между неэквивалентными положениями в пределах одного катионного узла с характерной частотой, определяемой разностью энергий соответствующих неэквивалентных положений и величиной потенциального барьера, разделяющего эти положения [16]. Наличие такого движения примесных ионов в кристалле $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ подтверждается результатами [8,17].

В соответствии с данными [3], на микроскопическом уровне разные катионные позиции Y^{3+} отличаются средними расстояниями между Y^{3+} и ближайшими ионами кислорода. Кроме того, одна из позиций Y^{3+} координирована шестью, а другая — семью ионами кислорода [3]. Поскольку ионный радиус Pr^{3+} ($1,06 \text{ \AA}$) превосходит ионный радиус Y^{3+} ($0,92 \text{ \AA}$), при росте кристалла примесные ионы преимущественно замещают ту катионную позицию, где среднее расстояние ион—лиганд больше. Это отражается на интенсивности линий в спектрах поглощения примесных ионов Pr^{3+} , находящихся в различных катионных узлах YSO (рис. 2). При селективном возбуждении в линии поглощения β_0 , α_0 , α_1 и α_2 примесных ионов Pr^{3+} одного типа в спектре люминесценции при $T = 6,0 \text{ К}$ присутствуют только их спектральные линии (рис. 3,а), что является

хорошо известным фактом в области низкотемпературной спектроскопии изолированных примесных центров в твердотельных матрицах [16]. Однако при неизменном условии возбуждения, но при $T = 80 \text{ К}$, в спектре люминесценции появляется «узкая» спектральная линия γ_0^* (остальные восемь линий выделить нельзя в связи с их перекрытием с присутствующими более интенсивными линиями $\delta_0, \delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4, \delta_5, \delta_6, \delta_7, \delta_8$), принадлежащая Pr^{3+} -центрам второго типа (рис. 3,б). Отношение интенсивностей линий γ_0^* и γ_0 в максимуме для спектра поглощения (рис. 2,б) составляла 1:4,5, а для спектра люминесценции (рис. 3,б) соответственно 1:9,5. Мы не наблюдали в спектре люминесценции линию β_0^* , возбуждая свечение в линиях α_0, α_1 и α_2 (рис. 2). Следовательно, в процессе передачи энергии возбуждения задействованы штарковские компоненты термов 1D_2 , принадлежащих ионам празеодима, локализованным в разных катионных узлах. Это логично, так как именно для термина 1D_2 штарковские компоненты ионов празеодима, локализованных в разных катионных узлах, близки по энергии, а компоненты γ_1^* и γ_0 совпадают по энергии. Но все же механизм передачи возбуждения между двумя типами оптических центров Pr^{3+} неясен. В пределах одной элементарной ячейки YSO среднее расстояние между неэквивалентными катионными узлами Y^{3+} составляет порядка 3 \AA , и на таком расстоянии возможен безызлучательный перенос энергии по механизму Ферстера—Декслера [18]. Но маловероятно, чтобы примесные ионы Pr^{3+} размещались попарно в неэквивалентных катионных узлах одной и той же элементарной ячейки. Кроме того, перенос энергии по механизму Ферстера—Декслера определяется перекрытием спектра испускания донора со спектром поглощения акцептора, и, следовательно, эффект переноса должен наблюдаться и при $T = 6,0 \text{ К}$ (рис. 3,а). В равной степени это заключение можно отнести и к обычному механизму перепоглощения, который возможен в силу перекрытия штарковских компонент γ_1^* и γ_0 разных оптических центров. Отсутствие свечения Pr^{3+} -центров второго типа при $T = 6,0 \text{ К}$ (рис. 3,а) и появление его при $T = 80 \text{ К}$ (рис. 3,б) свидетельствуют о том, что фононы кристаллической матрицы принимают участие в безызлучательном переносе энергии между ионами Pr^{3+} , локализованными в разных катионных вакансиях кристалла YSO . Такой механизм известен [2] и дает вероятность переноса $\sim T^4$. Для выяснения справедливости такого механизма безызлучательного переноса в нашем случае необходимы более

подробные исследования температурной и концентрационной зависимостей интенсивности свечения Pr^{3+} -центров второго типа.

Таким образом, в работе показано, что примесные ионы Pr^{3+} , так же как и ряд других РЗ ионов, могут занимать неэквивалентные катионные узлы в кристалле YSO. Наблюдаемый перенос энергии между неэквивалентными оптическими центрами Pr^{3+} в кристалле необъясним в рамках известного механизма Ферстера—Декслера. Для того чтобы подтвердить стимулированный фононами безызлучательный перенос энергии между примесными центрами, необходимо провести подробные исследования температурной и концентрационной зависимостей интенсивности свечения спектральных линий γ_0^* и γ_0 .

1. P. Lecog, *J. Luminescence* **60–61**, 948 (1994).
2. B. C. Grabmaier, *J. Luminescence* **60–61**, 967 (1994).
3. Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *Кристаллография* **15**, 926 (1970).
4. А. М. Ткачук, А. К. Пржевуцкий, А. Г. Морозова, А. В. Полетинова, М. В. Петров, А. М. Коровкин, *Оптика и спектроскопия* **60(2)**, 288 (1986).
5. M. Mitsunaga, T. Takagahara, R. Yano, and N. Uesugi, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3216 (1992).
6. Н. В. Кулешов, В. П. Михайлов, С. А. Радкевич, В. Н. Бойков, Д. С. Умрейко, Б. И. Минков, *Оптика и спектроскопия* **77(2)**, 244 (1994).
7. K. Holliday, M. Croci, E. Vauthey, and U. P. Wild, *Phys. Rev.* **B47(22)**, 14741 (1993).
8. Ю. В. Малюкин, Э. А. Манькин, Н. Л. Погребняк, Е. А. Петренко, Н. И. Знаменский, В. П. Семиноженко, Д. В. Марченко, *ЖЭТФ* **81**, 260 (1995).
9. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград (1986).

10. Н. А. Кулагин, Д. Т. Свиридов, *Введение в физику активированных кристаллов*, Вища школа, Харьков (1990).
11. W. N. Yen, W. C. Scot, and Schawlow, *Phys. Rev.* **A136**, 271 (1964).
12. C. A. Morrison and R. P. Leavit, *J. Chem. Phys.* **71(6)**, 2366 (1979).
13. H. H. Caspers, H. E. Rast, and R. A. Buchanan, *J. Chem. Phys.* **43(6)**, 2124 (1965).
14. S. Matthies and D. Welsch, *Phys. Status Solidi* **B6S**, 125 (1975).
15. B. R. Reddy and L. E. Erickson, *Phys. Rev.* **B27(9)**, 5217 (1983).
16. I. S. Osad'ko, *Phys. Rep.* **206**, 45 (1991).
17. Ю. В. Малюкин, *ФНТ* **23**, 993 (1997).
18. В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов, *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*, Наука, Ленинград (1977).

Low-temperature spectroscopy of Pr^{3+} nonequivalent optical centers in Y_2SiO_5 crystal

Yu. V. Malyukin, B. I. Minkov,
R. S. Borisov, V. P. Seminozhenko,
N. V. Znamensky, E. A. Manykin,
D. V. Marchenko, and E. A. Petrenko

Based in the analysis of absorption and luminescence spectra of Y_2SiO_5 crystals the existence of two Pr^{3+} optical centers associated with the location of doped ions in nonequivalent cation sites is proved. A nonradiative excitation energy transfer between the nonequivalent Pr^{3+} optical centers is observed. Preliminary analysis of the transfer mechanisms is made.