

Особенности кинетики свечения ионов Pr^{3+} в кристалле Y_2SiO_5

Ю. В. Малюкин, Р. С. Борисов, А. Н. Лебеденко

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

Н. И. Леонюк

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Россия, 119899, г. Москва, Воробьевы горы, 67

M. Roth

The Hebrew University of Jerusalem, School of Applied Science, Crystal Physics Laboratory, Israel, Givat Ram Campus, 91904 Jerusalem

Статья поступила в редакцию 27 сентября 1999 г.

Обнаружено зависящее от температуры изменение кинетики затухания свечения в спектрах люминесценции примесных ионов Pr^{3+} в кристалле Y_2SiO_5 . На основании отклонения закона затухания свечения от моноэкспоненциального и характерного фронта нарастания в кинетике свечения установлено наличие зависящего от температуры переноса энергии электронного возбуждения между двумя оптическими центрами в кристалле Y_2SiO_5 .

Виявлено зміну кінетики загасання світіння, що залежить від температури, в спектрах люмінесценції домішкових іонів Pr^{3+} у кристалі Y_2SiO_5 . На підставі відхилення закону загасання світіння від моноекспоненціального та характерного фронту наростання в кінетиці світіння встановлено наявність перенесення енергії електронного збудження, що залежить від температури, між двома оптичними центрами в кристалі Y_2SiO_5 .

PACS: 78.20.-e, 42.70.Gi

1. Введение

Кристаллическая решетка оксиортосиликата иттрия Y_2SiO_5 (YSO) имеет некоторые структурные особенности [1], которые проявляются в оптических спектрах и динамике электронных возбуждений примесных ионов [2–4]. Так, наличие двух неэквивалентных катионных позиций Y^{3+} в элементарной ячейке YSO [1] является причиной появления дублетной структуры в оптических спектрах примесных ионов Eu^{3+} , Nd^{3+} и Pr^{3+} [3,5,6]. В каждой из катионных позиций YSO может иметь место своя иерархия неэквивалентных оптических центров, что и было обнаружено методом выжигания оптических провалов на спектральных линиях примесных ионов Pr^{3+} в YSO [2].

Выяснение микроскопической природы примесных центров в кристалле YSO, как и для всего гомологического ряда оксиортосиликатов редких земель, является актуальной задачей в силу того, что эти кристаллы считаются перспективными в разработках новых лазерных и сцинтилляционных материалов [7,8].

В настоящей работе приведены результаты исследования оптических спектров и кинетики свечения примесных ионов Pr^{3+} в кристаллической матрице YSO. Она является продолжением работы [3] и содержит еще одно экспериментальное подтверждение термоактивированного переноса энергии электронного возбуждения между двумя типами оптических центров Pr^{3+} в кристалле YSO [1–3].

2. Техника эксперимента

Спектральное оборудование и криогенная техника, используемые в настоящей работе, детально описаны в [3].

Для регистрации кинетики свечения мы модулировали излучение непрерывного аргонового лазера ЛГН-402 с помощью электрооптического модулятора МЛ-102. В результате получали лазерные импульсы с длительностью на полувысоте ~ 50 нс, следующие с частотой 1–10 кГц. Кинетику свечения исследуемых кристаллов регистрировали с использованием стандартной методики время-коррелированного счета фотонов.

3. Экспериментальные результаты

В [3] было установлено, что в элементарной ячейке кристалла YSO примесные ионы Pr^{3+} (так же, как ионы Eu^{3+} , Nd^{3+} [5,6]) могут занимать два неэквивалентных катионных узла Y^{3+} и таким образом образовывать два оптических центра Pr^{3+} . В результате селективного возбуждения оптических центров Pr^{3+} одного типа в линию β_0 (в

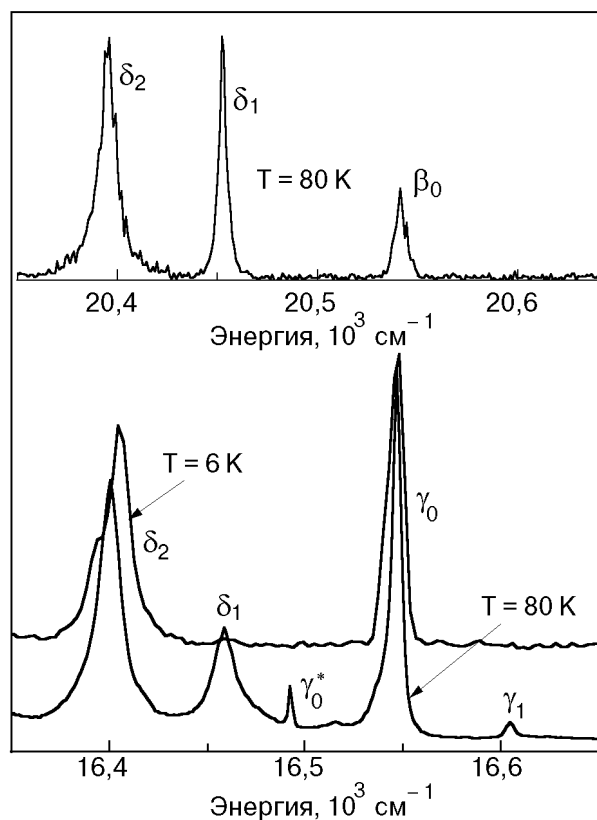


Рис. 1. Фрагмент спектра люминесценции ионов Pr^{3+} в кристалле YSO, который обусловлен оптическими переходами между штарковскими компонентами термов 1D_2 и 3H_4 . На вставке представлен спектр люминесценции ионов Pr^{3+} , связанный с оптическими переходами между единственным уровнем терма 3P_0 и штарковскими компонентами терма 3H_4 .

статье сохранены обозначения [3]) в области гелиевых температур наблюдался только их спектр люминесценции [3]. Однако при повышении температуры кристалла до 80 К и неизменном условии возбуждения в спектре люминесценции появляется спектральная линия γ_0^* , обусловленная люминесценцией примесных ионов Pr^{3+} , которые занимают другой, неэквивалентный катионный узел в решетке YSO [3]. Эта особенность отражена на рис. 1. Спектральные линии γ_0 , δ_1 и δ_2 соответствуют оптическим переходам с нижней штарковской компоненты терма 1D_2 на три нижние штарковские компоненты терма 3H_4 [3]. Соответственно γ_0^* — оптические переходы между нижними штарковскими компонентами термов 1D_2 и 3H_4 , которые принадлежат второму типу оптических центров Pr^{3+} . Спектральная линия γ_1 (рис. 1) обусловлена свечением с термически заселенной штарковской компоненты терма 1D_2 , которая отстоит от нижней на $57,6 \text{ см}^{-1}$ [3]. В спектре люминесценции (рис. 1) мы не видим спектральные линии δ_1^* , δ_2^* и т. д. в силу их малой интенсивности и совпадения с более интенсивными спектральными линиями, которые принадлежат оптическим центрам Pr^{3+} первого типа.

Кроме температурной зависимости γ_0^* наблюдалась температурная зависимость интенсивности спектральной линии δ_1 (рис. 1), что побудило уточнить правильность интерпретации спектральных линий δ_1 , δ_2 и γ_0^* . Для этого мы исследовали структуру спектра люминесценции, который формируется в результате оптических переходов с терма 3P_0 на штарковские компоненты терма 3H_4 [3]. Фрагмент такого спектра представлен на вставке рис. 1. Структура спектра не зависит от температуры. Между спектральными линиями β_0 и δ_1 не наблюдается какая-либо дополнительная зависящая от температуры спектральная линия. Совпадение частотных интервалов, отделяющих спектральные линии δ_1 и δ_2 от β_0 и γ_0 , подтверждает правильную интерпретацию γ_0 , δ_1 и δ_2 как спектральных линий, принадлежащих оптическим переходам с метастабильных уровней термов 1D_2 и 3P_0 на три нижние штарковские компоненты терма 3H_4 [3]. Поскольку оптические переходы внутри f -оболочки запрещены по четности, интенсивность соответствующих им спектральных линий может зависеть от температуры и конкретной комбинации штарковских уровней, между которыми осуществляется переход [9,10].

Для получения более детальной информации о причинах появления в спектре люминесценции линии γ_0^* (рис. 1) была изучена кинетика свечения ионов Pr^{3+} в кристалле YSO. Кинетика затухания

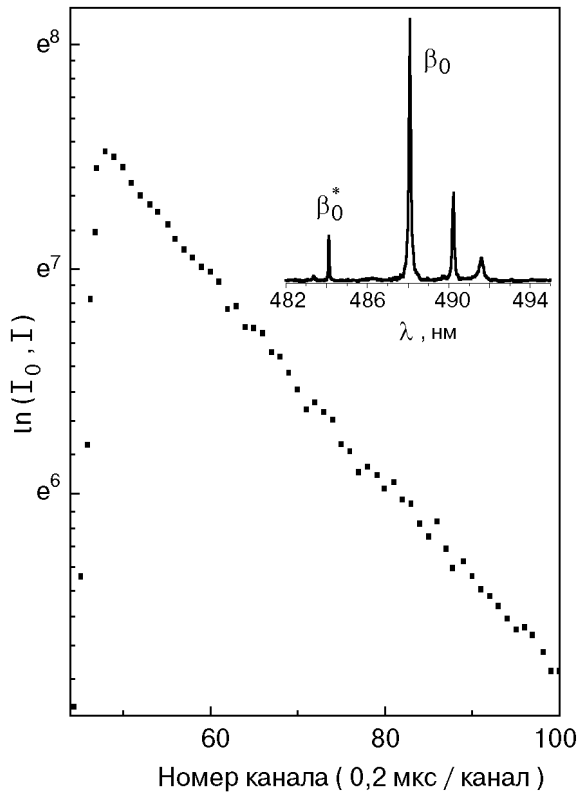


Рис. 2. Кинетика затухания свечения спектральной линии δ_1 , которая формируется в результате оптических переходов между энергетическим уровнем термина 3P_0 и штарковской компонентой термина 3H_4 ($T = 80$ К, длина волны регистрации кинетики свечения 488,9 нм, временная константа затухания свечения $\tau \sim 2,2$ мкс). На вставке представлен участок спектра поглощения примесных ионов Pr^{3+} с областью лазерного возбуждения β_0 .

свечения примесных ионов Pr^{3+} исследовалась при селективном возбуждении одного типа оптических центров Pr^{3+} в линию β_0 (см. вставку на рис. 2). Важно отметить, что спектральная линия β_0^* , принадлежащая оптическим центрам Pr^{3+} второго типа, располагалась на $202,4 \text{ см}^{-1}$ выше по энергии.

В той части спектра, которая формируется оптическими переходами с единственного энергетического уровня термина 3P_0 на штарковские подуровни термина 3H_4 (спектральные линии δ_1 и δ_2 на вставке рис. 1), кинетика свечения была моноэкспоненциальной и при 6 К, и при 80 К (рис. 2). Аналогично этому при $T = 6$ К кинетика затухания свечения спектральной линии γ_0 описывалась моноэкспоненциальным законом с временной константой $\tau \sim 120$ мкс. Этого и следовало ожидать для изолированных примесных центров. Отличие постоянного затухания свечения на переходах с подуровней термов 1D_2 и 3P_0 на подуровни термина 3H_4 связано с тем, что оптические переходы с подуровней термина 1D_2 сопровождаются изменени-

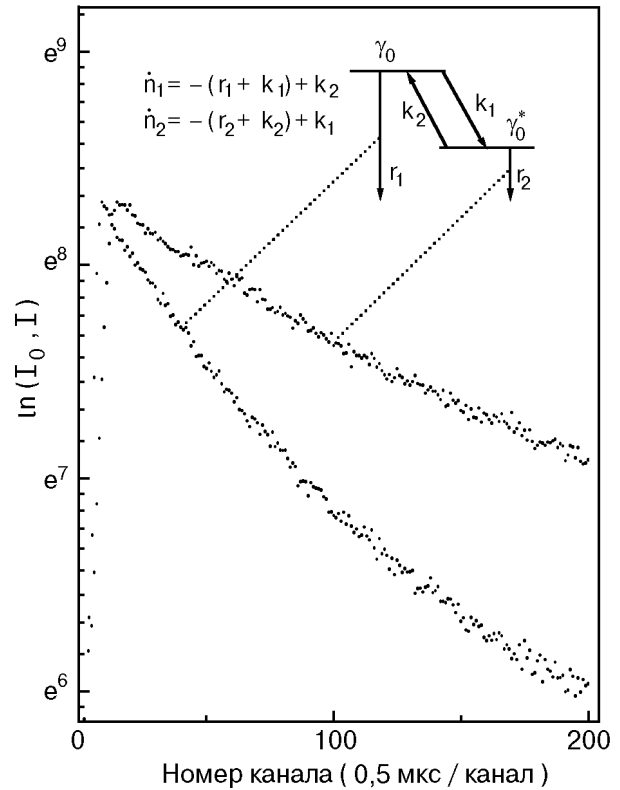


Рис. 3. Кинетика затухания свечения спектральных линий γ_0 и γ_0^* . Аппроксимация кинетик свечения суммой двух экспонент дает следующие временные константы: $\tau_1 \sim 7,8$ мкс, $\tau_2 \sim 30,2$ мкс и $\tau_1^* \sim 17,8$ мкс, $\tau_2^* \sim 76,2$ мкс ($T = 80$ К, n_1 и n_2 — заселенности уровней).

ем спиновой мультиплетности и поэтому имеют более сильный запрет [9,10].

В области азотных температур ($T = 80$ К) кинетика затухания свечения спектральной линии γ_0 (рис. 1) значительно изменялась (рис. 3). Она приобретала явно немоноэкспоненциальный характер и описывалась суммой двух экспонент с временными константами $\tau_1 \sim 7,8$ мкс и $\tau_2 \sim 30,2$ мкс (рис. 3). Более быстрое затухание свечения линии γ_0 при 80 К, чем при 6 К, можно объяснить активизацией каналов безызлучательной релаксации электронных возбуждений метастабильных уровней. Кинетика затухания свечения линии γ_0^* имела характерный фронт нарастания, который отсутствует в кинетике затухания свечения спектральной линии γ_0 (рис. 3). Следовательно, оптические центры Pr^{3+} второго типа, которым принадлежит спектральная линия γ_0^* , возбуждаются за времена, превосходящие длительность лазерного импульса, т. е. прямое лазерное возбуждение оптических центров Pr^{3+} второго типа исключено. Закон затухания свечения спектральной линии γ_0^* также немоноэкспоненциальный (рис. 3). Аппроксимация кинетики затухания свечения линии γ_0^* суммой двух экспо-

нент дает соответствующие временные константы $\tau_1^* \sim 17,8$ мкс и $\tau_2^* \sim 76,2$ мкс.

Объяснить немоноэкспоненциальный закон затухания свечения спектральных линий γ_0 и γ_0^* , а также фронт нарастания в кинетике свечения спектральной линии γ_0^* в модели изолированного примесного центра невозможно. Отмеченные особенности (рис. 3) могут появиться в двух случаях. Либо имеет место безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между двумя типами оптических центров Pr^{3+} [13,14] (излучательный механизм исключается явной температурной зависимостью эффекта и отсутствием перекрытия спектральных полос в соответствующих спектрах, принадлежащих двум типам оптических центров Pr^{3+} [11,12]), либо в возбужденном состоянии примесный ион Pr^{3+} может изменять свою принадлежность определенному типу оптических центров [15].

Оба механизма можно описать простейшей кинетической моделью (вставка на рис. 3). Согласно ей, кинетика затухания свечения двух электронных состояний, которые обмениваются энергией электронного возбуждения, определяется комбинацией констант r_1 , r_2 (описывающих скорость излучательной релаксации) и k_1 , k_2 (описывающих скорость обмена электронным возбуждением). В тривиальном случае $k_1 = k_2 = 0$ закон затухания свечения каждого электронного состояния является моноэкспоненциальным с соответствующими временными константами $(r_1)^{-1}$ и $(r_2)^{-1}$. Если $k_1 \neq 0$, а $k_2 = 0$, кинетика затухания свечения верхнего состояния остается моноэкспоненциальной с временной константой $(r_1 + k_1)^{-1}$. Кинетика затухания свечения нижнего состояния может иметь фронт нарастания, если $r_1 \sim r_2 \sim k_1$, а при $t \gg (k_1)^{-1}$ она моноэкспоненциальна. Немоноэкспоненциальный (двухэкспоненциальный) закон в кинетике затухания свечения верхнего состояния может появиться только в случае, если $k_2 \neq 0$. Следовательно, форма реальных кривых затухания свечения спектральных линий γ_0 и γ_0^* (рис. 3) свидетельствует о том, что имеет место не только прямой, но и обратный перескок электронного возбуждения между двумя типами оптических центров Pr^{3+} .

4. Обсуждение результатов

Микроскопический механизм процесса переноса электронного возбуждения остается неясным. Оба предположения о возможном механизме возбуждения свечения оптических центров Pr^{3+} второго типа приводят к серьезным противоречиям.

Так, в рамках предположения о безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения возникают два вопроса. Классический случай переноса Ферстера—Декслера [11,12] реализоваться не может, так как нет соответствующего перекрытия спектральных полос в спектрах люминесценции и поглощения примесных ионов Pr^{3+} , локализованных в разных катионных узлах [3]. Однако с участием фононов кристаллической решетки перенос энергии между примесными центрами может иметь место и в отсутствие перекрытия соответствующих оптических спектров [16,17]. Этот механизм уже предлагался при предварительном анализе экспериментальных результатов [3]. Но и в этом случае невозможно обеспечить перенос энергии на расстояние в тысячу постоянных решетки. При исходной концентрации 0,1 ат. % среднее расстояние между ионами Pr^{3+} велико. Однако если предположить, что примесные ионы Pr^{3+} садятся попарно в катионные узлы одной элементарной ячейки, то рассматриваемый перенос энергии между неэквивалентными оптическими центрами Pr^{3+} может быть достаточно эффективным (неэквивалентные ионы расположены на расстоянии ~ 3 Å). Экспериментальных доказательств этому предположению нет, хотя известно образование димеров примесных ионов в других кристаллах [18].

Второе, альтернативное объяснение экспериментальных результатов, которое базируется на идее о подвижности примесного иона Pr^{3+} , также противоречиво в рамках устоявшихся положений. В [2] показано, что в каждом катионном узле примесный ион Pr^{3+} имеет несколько неэквивалентных положений. В одном катионном узле их четыре, а в другом два [2]. В свою очередь, в пределах одного катионного узла примесный ион Pr^{3+} обладает подвижностью [4]. Но в контексте настоящего рассмотрения подвижность иона Pr^{3+} должна быть такой, чтобы он мог перескакивать с одного катионного узла на другой на расстояние ~ 3 Å и наоборот. При этом на месте одного из катионных узлов должна быть вакансия. В настоящее время точно известно, что в чистом кристалле YSO два разных катионных узла Y^{3+} отличаются координацией ионов кислорода [3]. Однако внедрение в элементарную ячейку примесного иона Pr^{3+} с большим ионным радиусом 1,06 Å по сравнению с Y^{3+} (0,92 Å) может значительно исказить структуру элементарной ячейки. Элементарная ячейка становится более рыхлой. Это подтверждается тем, что примесные редкоземельные ионы с ионными радиусами, превосходящими таковой для Y^{3+} , входят в большом количестве в

кристалл YSO [19]. Рыхлость элементарной ячейки может быть обусловлена уменьшением координационного числа по кислороду, и поэтому ион Pr^{3+} приобретает значительную подвижность в ее пределах.

5. Выводы

Таким образом, в настоящей работе в совокупности с результатами [3] представлено экспериментальное доказательство переноса энергии электронного возбуждения между двумя неэквивалентными оптическими центрами Pr^{3+} в кристалле YSO. В рамках имеющихся данных о структуре элементарной ячейки YSO и особенностях вхождения примесных ионов в кристаллическую решетку YSO объяснить механизм переноса на микроскопическом уровне невозможно. Предложенные два механизма переноса энергии пока не имеют прямых экспериментальных доказательств и остаются в равной степени возможными. Для окончательного решения требуется дальнейшее накопление экспериментальных фактов не только для кристалла YSO, но и для кристаллов в его гомологическом ряду.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант № 97-515).

1. Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *Кристаллография* **15**, 926 (1970).
2. K. Holliday, M. Croci, E. Vauthy, and U. P. Wild, *Phys. Rev.* **B47(22)**, 14741 (1993).
3. Ю. В. Малюкин, Б. И. Минков, Р. С. Борисов, В. П. Семиноженко, Н. В. Знаменский, Э. А. Манькин, Д. В. Марченко, Е. А. Петренко, *ФНТ* **24**, 571 (1998).
4. Р. С. Борисов, Б. В. Гринев, Ю. В. Малюкин, Б. И. Минков, Н. В. Знаменский, Э. А. Манькин, Д. В. Марченко, Е. А. Петренко, *ЖЭТФ* **115**, 53 (1999).
5. M. Mitsunaga, T. Takagahara, R. Yano, and N. Uesugi, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3216 (1992).
6. А. М. Ткачук, А. К. Пржевуцкий, А. Г. Морозова, А. В. Полетнинова, М. В. Петров, А. М. Коровкин, *Оптика и спектроскопия* **60(2)**, 288 (1986).

7. P. Lecog, *J. Luminescence* **60–61**, 948 (1994).
8. В. С. Grabmaier, *J. Luminescence* **60–61**, 967 (1994).
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. В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов, *Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*, Наука, Ленинград (1977).
12. В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, *УФН* **166**, 279 (1996).
13. G. Armagan, A. T. Ingi, A. M. Buoncristiani, and B. Di Bartilo, *J. Luminescence* **45**, 360 (1990).
14. M. F. Reid, *J. Luminescence* **45**, 384 (1990).
15. Ю. В. Малюкин, Н. Л. Погребняк, В. П. Семиноженко, *ФНТ* **21**, 1236 (1995).
16. T. F. Soules and C. B. Duke, *Phys. Rev.* **B3(4)**, 262 (1971).
17. M. Chua, P. A. Tanner, and M. F. Reid, *J. Luminescence* **60–61**, 838 (1994).
18. S. M. Kirkpatrick, W. M. Denis, and W. M. Yen, *J. Luminescence* **60–61**, 856 (1994).
19. Г. В. Ананьева, А. М. Коровкин, Т. И. Меркулова, А. М. Морозов, М. В. Петров, И. Р. Савинова, В. Р. Старцев, П. П. Феофилов, *Неорганические материалы* **17**, 1037 (1981).

Features of luminescence decay kinetics for Pr^{3+} ions in Y_2SiO_5 crystal

Yu. V. Malyukin, R. S. Borisov, A. N. Lebedenko, N. I. Leonyuk, and M. Roth

A temperature-dependent change has been found in the form of the luminescence decay kinetics of the luminescence spectra of Pr^{3+} ion impurity in Y_2SiO_5 crystals. The temperature-dependent direct and reverse transfer of the electron excitation energy between two optical Pr^{3+} centers in the Y_2SiO_5 crystal was proved to exist on the basis of the departure of the decay behavior from the exponential law and the growth of the characteristic front in the luminescence kinetics.