

Микроскопическая природа оптических центров Pr^{3+} в кристаллах Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 , Gd_2SiO_5

Ю. В. Малюкин, П. Н. Жмурин, Б. В. Гринев, В. П. Семиноженко

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

Н. В. Знаменский, Э. А. Маныкин, Е. А. Петренко, Т. Г. Юкина

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

Статья поступила в редакцию 16 мая 2002 г., после переработки 11 июня 2002 г.

Представлен обзор результатов исследования энергетического спектра, каналов релаксации энергии и динамики электронных возбуждений оптических центров Pr^{3+} в кристаллах Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 и Gd_2SiO_5 . Показано, что кристаллическое поле лигандов неэквивалентных катионных узлов в этих кристаллах сохраняет квазисимметрию искаженных октаэдра и тетраэдра, ионы активатора Pr^{3+} неравномерно распределены по неэквивалентным катионным узлам Y_2SiO_5 . При высоких концентрациях ионов активатора (>1 ат.%) в кристалле Y_2SiO_5 наблюдается тушение люминесценции, связанное с миграцией и захватом на ловушки энергии электронных возбуждений оптических центров. Для $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Pr}^{3+}$ проанализирован не свойственный для кристаллов низкотемпературный механизм дефазировки оптических переходов Pr^{3+} , обусловленный взаимодействием примесных ионов с двухуровневыми системами многоямного адиабатического потенциала.

Подано огляд результатів дослідження енергетичного спектра, каналів релаксації енергії та динаміки електронних збуджень оптичних центрів Pr^{3+} в кристалах Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 і Gd_2SiO_5 . Показано, що кристалічне поле лігандів нееквівалентних катионних вузлів у цих кристалах зберігає квазисиметрію спотворених октаедра та тетраедра іони активатора Pr^{3+} нерівномірно розподіляються по нееквівалентних катионних вузлах Y_2SiO_5 . При високих концентраціях іонів активатора (> 1 ат.%) в кристалі Y_2SiO_5 спостерігається гасіння люмінесценції, що пов'язано з міграцією та захопленням на пастки енергії електронних збуджень оптичних центрів. Для $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Pr}^{3+}$ проаналізовано не властивий для кристалів низькотемпературний механізм дефазіровки оптичних переходів Pr^{3+} , обумовлений взаємодією домішкових іонів з дворівневими системами багатоямного адиабатичного потенціалу.

PACS: 78.20.-e, 42.70.Gi

Введение

Кристаллические матрицы Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 и Gd_2SiO_5 , принадлежащие к семейству оксиортосиликатов с общей формулой $\text{RE}_2(\text{SiO}_4)_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La-Lu}$), обладают высоким оптическим качеством, широким диапазоном прозрачности и позволяют вводить достаточно высокий процент ионов активатора (до 10 ат. %) без ухудшения их структурного и оптического совершенства [1–5].

Поэтому ведутся интенсивные разработки новых лазерных и сцинтилляционных материалов на основе допированных оксиортосиликатов. Высокая химическая и фотохимическая стойкость оксиортосиликатов обеспечивает их перспективное использование в дисплейных технологиях [6]. В последнее время среди оксиортосиликатов найдены эффективные сцинтиллирующие системы: $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ [7–9].

В кристаллах оксиортосиликатов существуют два типа катионных узлов, которые отличаются удельными объемами и координационными числами и проявляют различные физико-химические свойства [1,5,10]. Эти особенности позволяют рассматривать возможность селективного допирования катионных узлов редкоземельными ионами с разными ионными радиусами, а также стабилизировать разные формы валентности примесных ионов. Глубокое изучение природы оптических центров в кристаллах оксиортосиликатов может способствовать появлению уникальных технических решений при создании лазерных материалов с эффективными схемами ап-конверсии и сцинтилляционных материалов на основе быстрых $f-d$ -переходов редкоземельных ионов [11,12].

Оптические и люминесцентные свойства примесных ионов определяются в основном микроструктурой их кристаллического окружения и в меньшей степени зависят от макроскопических свойств кристалла. В цикле работ [13–24] установлены квазисимметрия неэквивалентных катионных узлов кристаллов Y_2SiO_5 (YSO), Lu_2SiO_5 (LSO) и Gd_2SiO_5 (GSO) и параметры кристаллического поля; особенности заселения ионами активатора Pr^{3+} неэквивалентных катионных узлов YSO; миграция и захват на ловушки энергии электронных возбуждений при большой плотности центров активации Pr^{3+} ; многоамный адиабатический потенциал оптических центров Pr^{3+} в кристалле YSO и термостимулированные туннельные переходы примесного иона Pr^{3+} между минимумами адиабатического потенциала. Совокупность полученных экспериментальных результатов и определение численных значений ряда параметров позволяют существенно продвинуться в понимании микроскопической природы центров активации Pr^{3+} в кристаллах YSO, LSO и GSO, а также создать научный фундамент для дальнейших материаловедческих разработок оптических материалов на основе оксиортосиликатов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальные установки и детали проведения экспериментов подробно описаны в [13–24]. Кристаллы $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$, $Lu_2SiO_5:Pr^{3+}$ и $Gd_2SiO_5:Pr^{3+}$ были выращены Б. И. Минковым в Институте монокристаллов НАН Украины.

Ниже представлен анализ основных экспериментальных результатов, позволивших уточнить структуру кристаллического поля катионных узлов YSO, LSO и GSO и особенности вхождения

примесных ионов Pr^{3+} в катионные узлы. Во избежание громоздкости анализа опущены второстепенные факты.

Спектроскопия поглощения и селективная спектроскопия оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO, LSO и GSO

Для анализа структуры кристаллического поля катионных узлов YSO, LSO и GSO в качестве зонда использованы особенности расщепления пятикратно вырожденного 1D_2 терма Pr^{3+} на штарковские компоненты под действием низкосимметричного кристаллического поля. Терм 1D_2 привлекателен в первую очередь тем, что хорошо отделен значительными энергетическими интервалами от других термов иона Pr^{3+} [14,18,20,22]. Это позволяет надежно интерпретировать спектральные линии, соответствующие оптическим переходам на штарковские компоненты 1D_2 . Кроме того, возникающее при расщеплении терма 1D_2 число штарковских компонент в определенном смысле является оптимальным. Так, при расщеплении терма с $J=1$ образовавшихся штарковских компонент слишком мало, чтобы отследить особенности структуры кристаллического поля, а для $J>2$ — слишком много. Возможно случайное вырождение или очень близкое расположение штарковских компонент, что значительно усложняет интерпретацию спектров [18,20,21].

На рис. 1 представлены фрагменты спектров поглощения YSO, LSO и GSO с участием штарковских компонент терма 1D_2 ионов Pr^{3+} [20,21]. Поскольку точечная симметрия катионных узлов YSO, LSO и GSO предельно низкая (C_1), основной терм 3H_4 иона Pr^{3+} должен расщепиться на девять, а терм 1D_2 — на пять штарковских компонент [18,20,21], что действительно наблюдалось нами экспериментально [20,21]. При гелиевой температуре из девяти штарковских компонент терма 3H_4 заселена только нижняя компонента, поэтому в спектре поглощения должно наблюдаться пять спектральных линий, соответствующих оптическим переходам на пять штарковских компонент 1D_2 . Однако каждый фрагмент спектра поглощения на рис. 1 содержит десять спектральных линий вместо пяти. Их можно разбить на две группы линий по пять в каждой (линии пронумерованы цифрой и цифрой со звездочкой). Спектральные линии, отмеченные цифрой со звездочкой, на полувысоте значительно уже, чем спектральные линии, отмеченные только цифрой [18,20,21]. Изучение селективной люминесценции кристаллов YSO, LSO и GSO позволило показать, что этим группам спектраль-

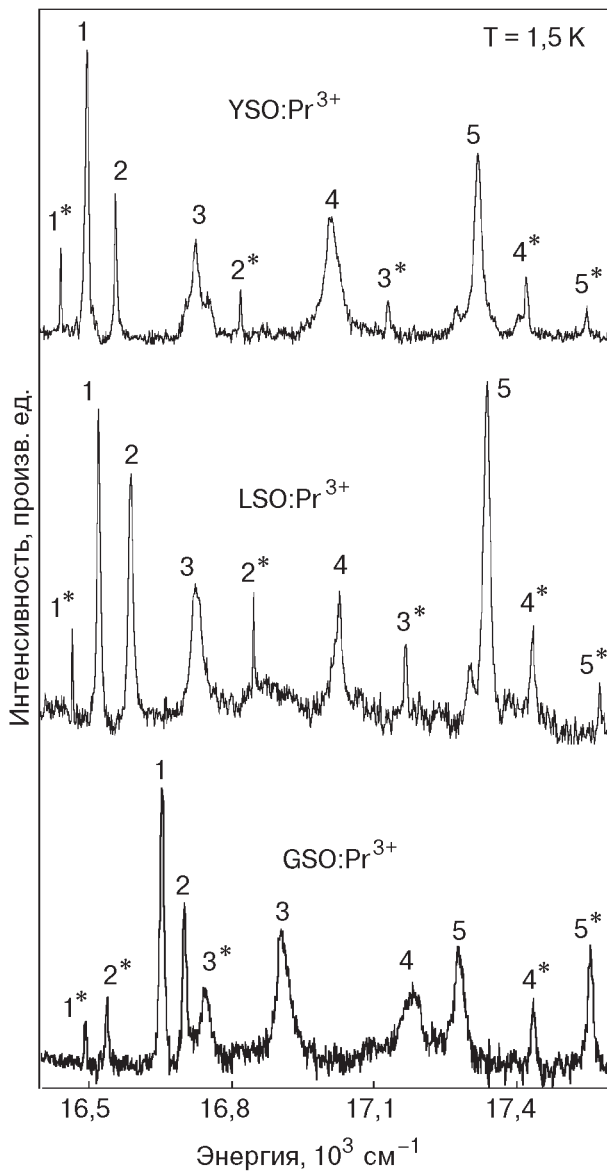


Рис. 1. Фрагменты спектров поглощения кристаллов YSO:Pr^{3+} , LSO:Pr^{3+} и GSO:Pr^{3+} в области оптических переходов с участием штарковских компонент терма 1D_2 примесных ионов Pr^{3+} .

ных линий на рис. 1 соответствуют два разных спектра люминесценции. Временные параметры затухания люминесценции также различаются [20,21]. На основании этих фактов в [18,20,21] сделан вывод, что выделенные группы спектральных линий принадлежат двум разным оптическим центрам Pr^{3+} , которые образуются в результате замещения ионами активатора двух неэквивалентных катионных узлов в YSO , LSO и GSO . В дальнейшем изложении использованы следующие обозначения: спектральным линиям, обозначенным цифрой, соответствуют оптические центры Pr^{3+} I типа, а цифрой со звездочкой — II типа.

Интерпретация структуры спектров, представленных на рис. 1, позволяет найти частотные интервалы расщепления терма 1D_2 двух оптических центров Pr^{3+} (см. табл. 1). Значительное число спектральных линий, связанных с термом 3H_4 , их близкое расположение и перекрытие не позволили в полном объеме определить аналогичные частотные интервалы расщепления терма 3H_4 [20,21].

Согласно табл. 1, в кристалле GSO для обоих оптических центров спектральные линии 4, 5 и 4*, 5* отделены от тройки спектральных линий 1, 2, 3 и 1*, 2*, 3* частотными интервалами, которые превосходят частотные интервалы между спектральными линиями 1, 2, 3 (1*, 2*, 3*) и 4, 5 (4*, 5*). Для обоих оптических центров Pr^{3+} в кристалле GSO спектральные линии группируются однотипно (см. рис. 1). Характер расщепления терма 1D_2 для ионов, занимающих неэквивалентные катионные узлы в кристаллах YSO и LSO , существенно отличается (табл. 1). Для I типа оптических центров минимальный энергетический интервал, разделяющий спектральные линии 1 и 2, равен $\sim 60 \text{ см}^{-1}$. К линиям 1 и 2

Таблица 1

Расщепление терма 1D_2	YSO:Pr^{3+}		LSO:Pr^{3+}		GSO:Pr^{3+}	
	I тип	II тип	I тип	II тип	I тип	II тип
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

Параметры расщепления терма 1D_2 приведены в см^{-1} относительно положения спектральных линий 1 и 1*.

примыкает спектральная линия 3. Затем через значительно больший интервал $\sim 290 \text{ см}^{-1}$ следуют спектральные линии 4 и 5. Для II типа оптических центров в кристаллах YSO и LSO минимальным энергетическим интервалом разделены спектральные линии 4* и 5*. Ниже по энергии расположена спектральная линия 3*, за ней через интервал $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ следуют спектральные линии 1* и 2*. Это означает, что для двух оптических центров в кристаллах YSO и LSO наблюдается обратный порядок расщепления термина 1D_2 .

В случае правильной октаэдрической или тетраэдрической симметрии кристаллического поля катионных узлов пятикратно вырожденный терм 1D_2 был бы расщеплен на трех- и двукратно вырожденные состояния [25,26]. Для октаэдрической симметрии трехкратно вырожденное состояние должно лежать ниже по энергии, а для тетраэдрической — выше [25,26]. Следовательно, в кристалле GSO кристаллическое поле обоих катионных узлов имеет симметрию искаженного октаэдра [22]. В кристаллах YSO и LSO кристаллическое поле для I типа оптических центров имеет симметрию искаженного октаэдра, а для II типа оптических центров — искаженного тетраэдра [22].

Для количественного анализа структуры кристаллического поля катионных узлов в [22] в качестве первого шага использована модель кристаллического потенциала октаэдрической и тетраэдрической симметрий [25–27]:

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

где $B_{4,0} \geq 0$ и $B_{6,0} \geq 0$ — варьируемые параметры, $Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i)$ — сферические гармоники. В соотношении (1) плюс соответствует октаэдрической, а минус — тетраэдрической симметрии кристаллического поля. В кристаллическом поле (1) терм 1D_2 расщепляется на трех- и двукратно вырожденные состояния, которые разделены частотным интервалом $\Delta = 20B_{4,0}/7\sqrt{\pi}$. Это соответствует положениям центров тяжести спектральных линий 1, 2, 3 и 4, 5 (1*, 2* и 3*, 4*, 5*) оптических центров Pr^{3+} в кристаллах YSO и LSO, а также центров тяжести спектральных линий 1, 2, 3 и 4, 5 и 1*, 2*, 3* и 4*, 5* в кристалле GSO (рис. 1) [22].

Численные значения параметра $B_{4,0}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметр	YSO:Pr ³⁺		LSO:Pr ³⁺		GSO:Pr ³⁺	
	I тип	II тип	I тип	II тип	I тип	II тип
$B_{4,0}$	343	442	350	448	296	560
$A_{2,0}$	1104	—	1040	—	746	838,9
$B_{4,0}$	306	—	310	—	329	585,5
$B_{4,4}$	357	—	380	—	232	499,7
$B_{4,2}; A_{2,2}$	43,6	—	45	—	36,4	30,7

Значения параметров приведены в см^{-1} .

Анализ понижения симметрии катионных узлов в полном объеме возможен только для октаэдрической симметрии кристаллического поля, так как имеется цепочка искажений (тетрагональное, тригональное и ромбическое), приводящих к полному расщеплению термина 1D_2 [22]. На каждом шаге понижения симметрии модель потенциала (1) усложняется за счет появления дополнительных слагаемых [22]. При тетрагональном искажении для описания расщепления термина 1D_2 необходимо рассматривать три независимо варьируемых параметра $B_{4,0}$, $A_{2,0}$ и $B_{4,4}$, которые можно оценить из экспериментальных спектров (табл. 2) [22]. Дальнейшее понижение симметрии октаэдра до ромбической (D_{2h}) полностью снимает вырождение термина 1D_2 . В кристаллическом потенциале появляются еще два варьируемых параметра: $A_{2,2}$ и $B_{4,2}$. Если положить $B_{4,2} \approx A_{2,2}$, то их численное значение так же можно получить из эксперимента (табл. 2) [22].

Анализ приведенных в табл. 2 данных, которые характеризуют микроструктуру кристаллического поля лигандов катионных узлов YSO, LSO и GSO, позволяет утверждать, что в кристалле GSO оптические центры Pr^{3+} II типа испытывают наибольшее воздействие со стороны лигандов (большие значения $B_{4,0}$ и $B_{4,4}$). Однако при этом октаэдрическая симметрия катионных узлов в кристалле GSO искажена меньше, 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.

Проявление концентрационных эффектов в спектрах и затухании люминесценции ионов активатора в кристалле $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$

Для выяснения особенностей распределения ионов Pr^{3+} по неэквивалентным катионным узлам исследованы низкотемпературные оптические спектры и затухание люминесценции кристаллов YSO с различным содержанием ионов активатора: 0,3; 0,6 и 1,8 ат. % [21,23].

Интегральная интенсивность поглощения двух оптических центров Pr^{3+} кристалла YSO возрастала пропорционально изменению общей концентрации ионов активатора [21,23]. При этом, однако, площадь под спектральными линиями 1 или 1^* изменялась по-разному (рис. 1). При возрастании общей концентрации ионов активатора в соотношении 1:2:6 площадь спектральной линии 1 возрастала в соотношении 1:2,2:6,5, а 1^* — в соотношении 1:1,6:3,2. Неравномерное распределение ионов Pr^{3+} объясняется разным объемом неэквивалентных катионных узлов в кристалле YSO, а также разными ионными радиусами ионов Y^{3+} и Pr^{3+} [21,23].

В кристаллах YSO, LSO и GSO с концентрацией ионов активатора 0,3 ат. % затухание люминесценции оптических переходов $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ можно описать экспоненциальным законом [20,21,23]. Но уже при концентрации ионов активатора в кристалле YSO 0,6 ат. % затухание люминесценции оптических центров I типа существенно отклонялось от экспоненциального закона [21,23]. При 1,8 ат. % ионов активатора затухание люминесценции было неэкспоненциальным для обоих оптических центров (рис. 2). Отклонение от экспоненциального закона наиболее сильно проявлялось на начальном участке экспериментальной кривой затухания. На больших временах после импульса возбуждения кривые затухания люминесценции можно описать экспоненциальным законом (рис. 2). Причем константа затухания люминесценции в экспоненте кристалла YSO уменьшалась с увеличением температуры в интервале 1,5–80 К [21,23]. Наблюдаемые особенности кривых затухания люминесценции были объяснены миграцией (диффузией) и захватом энергии возбуждения ионов активатора Pr^{3+} центрами тушения [21,23]. Миграция энергии электронного возбуждения обусловлена диполь-дипольным взаимодействием между примесными ионами Pr^{3+} [21,23]. Поскольку оптические переходы внутри f -оболочки редкоземельных ионов запрещены [3,26,30], их диполь-дипольное взаимодействие мало. Поэтому обычно транспорт энергии электронных возбуждений носит не-

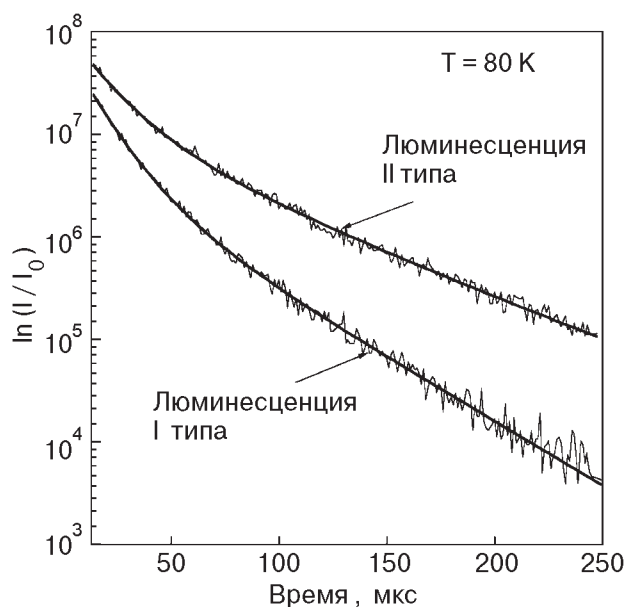


Рис. 2. Затухание свечения двух оптических центров Pr^{3+} в кристалле YSO на оптических переходах $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ при общей концентрации ионов активатора 1,8 ат. %.

когерентный, прыжковый характер [28,30]. Транспорт энергии по примесным ионам Pr^{3+} изотропен вследствие того, что неэквивалентные катионные узлы в кристалле YSO образуют трехмерную решетку [1,2]. В этом случае экспериментальные кривые затухания люминесценции ионов активатора Pr^{3+} можно описать функцией [28]

$$I_d(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \alpha \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} - \beta \frac{t}{\tau_0}\right), \quad (2)$$

$$\alpha = 7,4R_0^3 c_{\text{tr}}, \quad (3)$$

$$\beta = 8,6R_0^{3/2} (D\tau_0)^{3/4} c_{\text{tr}}, \quad (4)$$

где τ_0 — постоянная затухания люминесценции доноров в отсутствие центров тушения; R_0 — критический радиус переноса энергии электронного возбуждения; D — коэффициент диффузии энергии электронного возбуждения; c_{tr} — концентрация центров тушения.

Для аппроксимации экспериментальных кривых затухания люминесценции с помощью соотношения (2) в [21,23] проведена численная оценка R_0 исходя из экспериментальных данных для кристалла YSO с промежуточной концентрацией (0,6 ат. %) ионов активатора. В этом случае затухание люминесценции оптических центров II типа близко к экспоненциальному и описывается

соотношением (2) при $\alpha = 0,14$ и $\beta = 0$, т.е. имеется очень слабый перенос энергии на ловушки, а миграция энергии отсутствует. Следовательно, среднее расстояние между оптическими центрами II типа можно принять в качестве критического радиуса переноса энергии. При общей концентрации ионов активатора 0,6 ат.% концентрация оптических центров второго типа составляет $2,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а среднее расстояние между ними $\sim 12 \text{ \AA}$ [21,23]. Если принять $R_0 = 12 \text{ \AA}$, то, воспользовавшись соотношением (3) для $\alpha = 0,14$, можно оценить концентрацию ловушек $c_{\text{тр}} \sim 1,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В [21,23] показано, что в кристалле YSO в качестве ловушек энергии электронного возбуждения ионов активатора Pr^{3+} выступают димеры этих ионов [21,23].

В табл. 3 представлены результаты аппроксимации экспериментальных кривых затухания люминесценции кристаллов YSO с разной концентрацией ионов активатора. В соотношении (2) варьировались параметры α и β . С использованием соотношений (3) и (4) вычислены концентрация ловушек и коэффициент диффузии энергии электронного возбуждения. Для I типа оптических центров Pr^{3+} коэффициенты диффузии энергии электронного возбуждения практически совпадают в образцах с максимальной и промежуточной концентрациями ионов активатора. Однако для разных оптических центров коэффициенты диффузии отличаются. Диффузия энергии электронного возбуждения носит термоактивационный характер, так как величина коэффициента

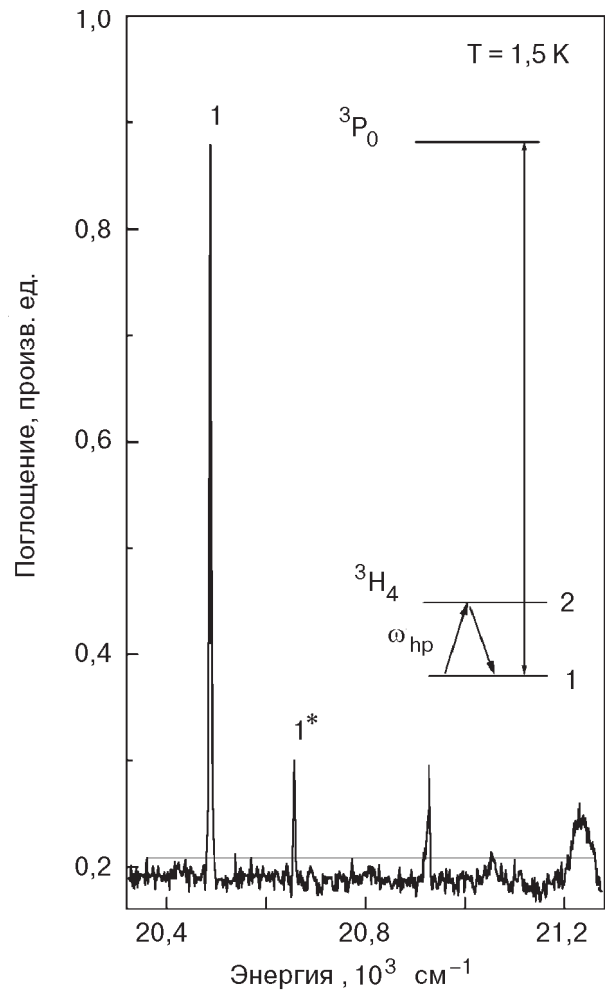


Рис. 3. Участок спектра поглощения кристалла YSO:Pr³⁺ в области оптических переходов ³H₄→³P₀.

Таблица 3

T, K	YSO 0,3 ат.% Pr ³⁺		YSO 0,6 ат.% Pr ³⁺		YSO 1,8 ат.% Pr ³⁺	
	I тип	II тип	I тип	II тип	I тип	II тип
77	$\tau_0 = 108 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 0$ $\beta = 0$	$\tau_0 = 145 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 0$ $\beta = 0$	$\tau_0 = 108 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 0,4$ $\beta = 0,19$ $c_a = 3,1 \cdot 10^{19}$ $D = 6,2 \cdot 10^{-12}$	$\tau_0 = 145 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 0,14$ $\beta = 0$ $c_a = 10^{19}$	$\tau_0 = 108 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 2,3$ $\beta = 1,24$ $c_a = 1,8 \cdot 10^{20}$ $D = 6,9 \cdot 10^{-12}$	$\tau_0 = 145 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 1,98$ $\beta = 0,99$ $c_a = 1,5 \cdot 10^{20}$ $D = 3,5 \cdot 10^{-12}$
1,5	—	—	—	—	$\tau_0 = 108 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 2,3$ $\beta = 0,73$ $c_a = 1,8 \cdot 10^{20}$ $D = 5,7 \cdot 10^{-12}$	$\tau_0 = 145 \cdot 10^{-6}$ $\alpha = 1,98$ $\beta = 0,54$ $c_a = 1,5 \cdot 10^{20}$ $D = 2,5 \cdot 10^{-12}$

Размерность параметров: τ_0 (сек); c_a (см⁻³); D (см²/сек).

диффузии уменьшается с понижением температуры [28,29].

Динамика электронных переходов ионов активатора в кристалле $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$

Известно [30,31], что амплитуда фотонного эха (ФЭ) на резонансных оптических переходах примесных центров в кристаллах определяется электрон-фононным взаимодействием. Поэтому в отличие от стационарной оптической спектроскопии из экспериментов по ФЭ можно извлечь информацию о динамических процессах, дающих вклад в однородную ширину спектральных линий. Двухимпульсное ФЭ в кристалле $\text{YSO}:\text{Pr}^{3+}$ наблюдалось на резонансных оптических переходах ${}^3H_4 \leftrightarrow {}^3P_0$ оптических центров Pr^{3+} I типа [13,15–17]. Для получения максимальной амплитуды сигнала ФЭ лазерная линия ($\Delta\nu_{FWHM} = 0,2 \text{ см}^{-1}$) сканировалась в пределах спектральной линии 1 (рис. 3). Интенсивность сигнала ФЭ изменяется немонотонно, следовательно, спектральный контур линии 1 является сложным и состоит из нескольких спектральных линий, которые не разрешаются.

Напомним, что изменение амплитуды двухимпульсного эха определяется соотношением [30,31]:

$$I_{\text{echo}} \sim \exp(-2\gamma(T)\Delta t), \quad (5)$$

где $\gamma(T)$ — однородная ширина спектральной линии ($\gamma(T) = \pi / T_2(T)$), $T_2(T)$ — время фазовой

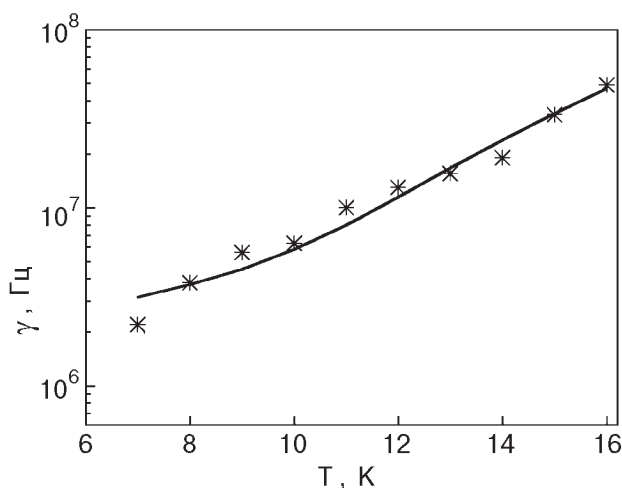


Рис. 4. Температурная зависимость однородной ширины спектральной линии 1 оптических центров Pr^{3+} в кристалле YSO на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$. Звездочками обозначены экспериментальные точки, сплошная кривая — результат их аппроксимации с помощью соотношения (6).

релаксации оптического перехода); Δt — временной интервал между возбуждающими лазерными импульсами; T — температура.

Соотношение (5) позволяет непосредственно из эксперимента определить температурный закон изменения однородной ширины спектральной линии γ (рис. 4). В [19] показано, что температурная зависимость амплитуды ФЭ в кристалле YSO определяется прямым поглощением и испусканием фононов с участием второй штарковской компоненты терма 3H_4 (см. вставку на рис. 3), а также взаимодействием примесного иона Pr^{3+} с двухуровневыми системами многоямного адиабатического потенциала. Ключевую роль в объяснении температурной зависимости γ сыграли результаты эксперимента [32]. Методом выжигания провалов в [32] показано, что спектральные линии 1 и 1* (рис. 1) состоят из нескольких спектральных контуров. Немонотонное изменение амплитуды ФЭ при сканировании лазерной линии указывает и на сложную структуру спектральной линии 1 (рис. 3). Это означает, что в пределах катионного узла примесные ионы Pr^{3+} имеют несколько близко расположенных по энергии состояний. Эти состояния могут быть представлены в модели многоямного адиабатического потенциала. Однако на микроскопическом уровне остается неясным, какая обобщенная ядерная координата порождает такой адиабатический потенциал. В [19] высказано предположение, что примесные ионы Pr^{3+} в кристалле YSO могут совершать термостимулированные переходы между минимумами адиабатического потенциала. При гелиевой температуре заселены только нижние состояния в каждом минимуме многоямного адиабатического потенциала, поэтому термостимулированные переходы обусловлены взаимодействием примесных ионов Pr^{3+} с двухуровневыми системами [31]. Для описания изменения $\gamma(T)$ (рис. 4) в [19] просуммированы аддитивные вклады в однородную ширину спектральной линии, которые образуются в результате взаимодействия примесного центра с фононами и двухуровневыми системами:

$$\begin{aligned} \gamma(T) &= \gamma_{\text{ph}}(T) + \gamma_{\text{TLS}}(T) = \\ &= \alpha \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) + \lambda \text{sh}^{-1}\left(\frac{\Delta}{kT}\right), \end{aligned} \quad (6)$$

где α — ширина на полувысоте второй штарковской компоненты терма 3H_4 , $\Delta\varepsilon$ — энергетический зазор между первой и второй штарковскими компонентами терма 3H_4 , λ — параметр, отражающий фонон-тунелонное взаимодействие,

$\Delta = \Delta_e \approx \Delta_g$ — разность энергии активации двухуровневых систем в основном и возбужденном состояниях примесных ионов.

Для достижения наилучшей аппроксимации экспериментальных точек методом наименьших квадратов независимо варьировались параметры α и λ в соотношении (6) [19]. При этом $\Delta\varepsilon = 89 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta = 0,25 \text{ см}^{-1}$ [19]. Экспериментальные точки на рис. 4 хорошо описываются соотношением (6) при значениях варьируемых параметров $\alpha = 1,04 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$ и $\lambda = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Гц}$.

Заключение

Таким образом, показано, что неэквивалентные катионные узлы кристаллов YSO, LSO сохраняют псевдосимметрию искаженного октаэдра и тетраэдра, а в кристалле GSO для обоих катионных узлов наблюдается симметрия искаженного октаэдра. Ионы активатора неравномерно заселяют неэквивалентные катионные узлы кристаллической решетки YSO. При высоких концентрациях ионов активатора ($> 0,6 \text{ ат.}\%$) в кристалле YSO наблюдается сложный закон затухания люминесценции, обусловленный протеканием двух релаксационных процессов: миграции и захвата на ловушки энергии возбуждения ионов активатора. В качестве ловушек выступают димеры ионов активатора. В области низких температур примесные ионы Pr^{3+} в кристалле YSO испытывают термостимулированные переходы между несколькими, близко расположенными по энергии состояниями, которые образуются в пределах одного типа катионных узлов.

Авторы посвящают статью 70-летию юбилею академика В. В. Еременко с теплыми воспоминаниями о совместной работе.

1. J. Felshe, *The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates*, in: *Structure and Bonding*, v. 13, Springer-Verlag (1973), p. 99.
2. Г. В. Ананьева, А. М. Коровкин, Т. И. Миркуляева, А. М. Морозов, М. В. Петров, И. Р. Савинова, В. Р. Старцев, П. П. Феофилов, *Неорганические материалы* **17**, 1037 (1981).
3. А. А. Каминский, *Физика и спектроскопия кристаллов*, Наука, Москва (1986).
4. C. L. Melcher, R. A. Manente, C. A. Peterson, and J. S. Schweitzer, *J. Crystal Growth* **128**, 1001 (1993).
5. Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *Кристаллография* **15**, 926 (1970).
6. Yun Liu, Chao-Nan Xu, Hiroaki Matsui, Takeshi Imamura, and Tadahiko Watanabe, *J. Lumin.* **87–89**, 1297 (2000).
7. C. L. Melcher and J. S. Schweitzer, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **39**, 502 (1992).
8. P. Dorembos, C. W. E. van Eijk, A. J. J. Bos, and C. L. Melcher, *J. Lumin.* **60–61**, 979 (1994).
9. H. Suzuki, T. A. Tombrello, C. L. Melcher, and J. S. Schweitzer, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.* **A320**, 263 (1992).
10. Б. А. Максимов, Ю. А. Харитонов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, *ДАН СССР* **183**, 1072 (1968).
11. P. Dorembos, *J. Lumin.* **87–89**, 970 (2000).
12. R. T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmaki, and J. Holsa, *J. Lumin.* **87–89**, 1002 (2000).
13. Н. Л. Погребняк, Ю. В. Малюкин, В. П. Семиноженко, *ФНТ* **20**, 610 (1994).
14. Н. Л. Погребняк, П. Н. Жмурин, Б. И. Минков, *УФЖ* **40**, 178 (1995).
15. М. Л. Погребняк, П. М. Жмурин, В. П. Семиноженко, Ю. В. Малюкин, *УФЖ* **39**, 791 (1994).
16. Ю. В. Малюкин, Н. Л. Погребняк, В. П. Семиноженко, Э. А. Манькин, Д. В. Марченко, Д. В. Знаменский, Е. А. Петренко, *ЖЭТФ* **108**, 485 (1995).
17. Yu. V. Malyukin, N. L. Pogrebnyak, E. A. Manykin, N. I. Znamensky, D. V. Marchenko, G. S. Katrich, and E. A. Petrenko, *Proc. SPIE* **3239**, 325 (1997).
18. 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).
19. R. S. Borisov, V. V. Grinev, Yu. V. Malyukin, B. I. Minkov, N. V. Znamenskii, E. A. Manykin, D. V. Marchenko, and E. A. Petrenko, *JETP* **88(2)**, 385 (1999).
20. Ю. В. Малюкин, Р. С. Борисов, П. Н. Жмурин, А. Н. Лебеденко, Н. В. Знаменский, Э. А. Манькин, Ю. В. Орлов, Е. А. Петренко, Т. Г. Юкина, *ФНТ* **26**, 1207 (2000).
21. Ю. В. Малюкин, Р. С. Борисов, П. Н. Жмурин, А. Н. Лебеденко, Б. В. Гринев, Э. А. Манькин, Д. В. Знаменский, Е. А. Петренко, Ю. В. Орлов, Т. Г. Юкина, *ЖЭТФ* **120**, 420 (2001).
22. Ю. В. Малюкин, Р. С. Борисов, П. Н. Жмурин, А. Н. Лебеденко, Б. В. Гринев, Н. В. Знаменский, Э. А. Манькин, Ю. В. Орлов, Е. А. Петренко, Т. Г. Юкина, *ФНТ* **27**, 780 (2001).
23. Ю. В. Малюкин, П. Н. Жмурин, А. Н. Лебеденко, Б. В. Гринев, Н. В. Знаменский, Э. А. Манькин, Ю. В. Орлов, Е. А. Петренко, Т. Г. Юкина, *ФНТ* **28**, 73 (2002).
24. Yu. V. Malyukin, P. N. Zhmurin, R. S. Borisov, M. Roth, and N. I. Leonyuk, *Opt. Commun.* **201**, 355 (2002).
25. К. Бальхаузен, *Введение в теорию поля лигандов*, Мир, Москва (1964).
26. И. Б. Берсукер, *Электронное строение и свойства координационных соединений*, Химия, Ленинград (1986).

27. Н. А. Кулагин, Д. Т. Свиридов, *Введение в физику активированных кристаллов*, Вища школа, Харьков (1990).
28. V. M. Agranovich and M. D. Galanin, *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*, North-Holland, Amsterdam (1982).
29. M. J. Weber, *Phys. Rev.* **B4(9)**, 2932 (1971).
30. *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane (eds.), North-Holland, Amsterdam (1987).
31. *Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах*, В. М. Агранович, Р. М. Хохштрассер (ред.), Наука, Москва (1987).
32. K. Holliday, M. Croci, E. Vauthey, and U. P. Wild, *Phys. Rev.* **47**, 14741 (1993).

Microscopic origin of Pr^{3+} optical centers in Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 , Gd_2SiO_5 crystals

Yu. V. Malyukin, P. N. Zhmurin, B. V. Grinev,
V. P. Seminozhenko, N. V. Znamenskii,
E. A. Manykin, E. A. Petrenko, and T. G. Yukina

The paper reviews the data on energy spectrum, energy relaxation channels and electronic excitation dynamics of Pr^{3+} optical cen-

ters in the Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 , and Gd_2SiO_5 crystals. It is shown that the crystal field of ligands of the nonequivalent cation sites in Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 , and Gd_2SiO_5 conserves the quasi-symmetry of the distorted octahedron and the distorted tetrahedron; the Pr^{3+} activator ions occupy irregularly the nonequivalent cation sites. At high Pr^{3+} concentration (> 1 at. %), in Y_2SiO_5 one can observe a luminescence quenching associated with migration and trapping of the electronic excitation energy of the optical centers. For $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$, the low-temperature, not typical of the crystals, mechanism of dephasing of the optical Pr^{3+} transitions is analyzed. This mechanism is found to be conditioned by the interaction of the doped ions with the two-level systems of the multi-well adiabatic potential.