

УДК 535.33/34

© 1991

ЛОКАЛЬНОЕ СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

М. В. Коржик, М. Г. Лившиц, В. Б. Павленко, М. Л. Мейльман

На примере кристаллов граната, активированных примесями железа и РЗЭ, впервые экспериментально подтверждено неравновероятное объемное распределение примесных центров, которое возникает при легировании ионами, образующими изоструктурные матрицы кристаллические решетки. Обнаруженный эффект приводит к существенному увеличению скорости энергообмена между примесными центрами.

Возможность «нестатического» распределения примесных центров в кристаллах является предметом оживленной дискуссии в работах, связанных с исследованием лазерных кристаллов [1-3]. Однако рассмотрению подвергались лишь упрощенные ситуации, возникающие при легировании кристаллов и связанные главным образом с парным вхождением ионов и размерно-зарядовой локальной компенсацией. Отсутствие решения этой важной для технологии твердотельных лазеров и кристаллических детекторов ядерных излучений проблемы обусловлено трудностями получения надежных экспериментальных данных, связывающих изменение характеристик активированных монокристаллов с наличием более сложных ассоциаций примесных центров при концентрациях последних, сравнимых с обычно используемыми в лазерных средах (~1 %).

В данной работе показано, что количество сложных ассоциатов примесных центров при соответствующем выборе матрицы и легирующих ее элементов (таких, которые образуют изоструктурные матрицы кристаллические решетки) оказывается весьма значительным; эти ассоциаты в ряде случаев играют доминирующую роль в межцентровой передаче энергии.

Известно [4], что кинетика распада излучательного состояния ионов донора «тонко» чувствует характер взаимодействия донор—акцептор. При этом если взаимодействующие ионы локализируются на минимально возможном расстоянии, детерминированном позициями стабилизации, то в результате прямого взаимодействия между ними в начальной стадии кинетики люминесценции донора появляется экспоненциальный характер, причем доля этой экспоненты в кривой распада непосредственно характеризует количество центров, находящихся в таких условиях. В качестве ионов-доноров были выбраны ионы Fe^{3+} , которые активно участвуют в энергообмене с редкоземельными активаторами в кристаллах и стеклах [5, 6]. Ионы железа в сочетании с ионами лантаноидов образуют также кристаллические структуры типа граната, что определило выбор матрицы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) для исследований. В структуре ИАГ ионы Fe^{3+} изоморфно замещают ионы Al^{3+} и имеют энергии нижних возбужденных состояний ${}^4T_{1g} ({}^4G) E=10\ 300\text{ см}^{-1}$ и ${}^4T_1 ({}^4G) E=13\ 000\text{ см}^{-1}$ в позициях с октаэдрической (О) и тетраэдрической (Т) кислородной координацией соответственно. Ионы $Fe^{3+} (Т)$ обладают в ИАГ полосой люминесценции (ПЛ) с $\bar{\nu}=12\ 300\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\bar{\nu}_{1/2}=1600\text{ см}^{-1}$) с одноэкспоненциальной кинетикой ($\tau=10\div 8\text{ мс}$) в диапазоне концентраций $1\cdot 10^{17}$ —

$1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Эта ПЛ связана с излучательным переходом ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1 ({}^6S)$ и обуславливает сенсбилизацию излучения ионов Nd^{3+} , Yb^{3+} . Er^{3+} ионами $\text{Fe}^{3+} (T)$ при возбуждении их через переходы с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} [7]$.

Образцы кристаллов выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации из молибденовых контейнеров и методом Чохральского из иридиевых тиглей. Концентрация активаторов измерялась рентгенолюминесцентным методом, а для ионов Fe^{3+} дополнительно контролировалась методом ЭПР. Кинетика люминесценции измерялась на модифицированном спектрофлуорометре PRA3000 в диапазоне интенсивностей $I = (1 \div 1 \cdot 10^{-4}) I_0$.

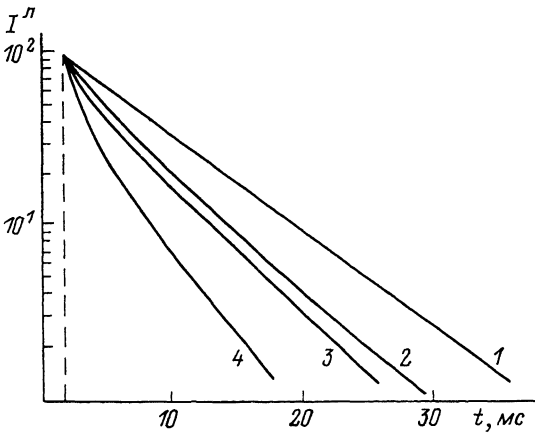


Рис. 1. Кинетика люминесценции ${}^4T_1 ({}^4G) \rightarrow {}^6A_1$ ионов $\text{Fe}^{3+} (T)$.

1 — ИАГ: Fe, $N(\text{Fe}^{3+}) = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 — ИАГ: Yb, Fe, $N(\text{Yb}^{3+}) = 1.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{Fe}^{3+}) = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 — ИАГ: Er, Fe, $N(\text{Er}^{3+}) = 4.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{Fe}^{3+}) = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 4 — ИАГ: Nd, Fe, $N(\text{Nd}^{3+}) = 5.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N(\text{Fe}^{3+}) = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. $T = 300 \text{ К}$.

Исследовалась кинетика затухания ПЛ ионов $\text{Fe}^{3+} (T)$ в кристаллах ИАГ, легированных ионами Fe^{3+} и указанных РЗИ. В кристаллах ИАГ: Nd, Fe; ИАГ: Yb, Fe; ИАГ: Er, Fe при концентрации ионов $\text{Fe}^{3+} N < < 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ кинетика люминесценции (рис. 1) хорошо описывается известными асимптотиками для ферстеровского распада в условиях миграционно-ограниченного переноса энергии [8]. Параметры микровзаимодействия переноса энергии донор (D) — акцептор (A) C_{DA} и миграции C_{DD} для первых двух из указанных пар ионов равны соответственно $(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-39}$, $(1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-36}$, $(5 \pm 0.5) \cdot 10^{-41}$, $(1.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$. При этом перенос в системе Fe, Nd происходит за счет спектрального резонанса ПЛ $\text{Fe}^{3+} (T)$ и абсорбционного перехода ионов $\text{Nd}^{3+} {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, а в системе Fe, Yb — посредством передачи ${}^4T_1 ({}^4G) \rightsquigarrow {}^2F_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$ с участием поля фононов. Перенос $\text{Fe}^{3+} \rightsquigarrow \text{Er}^{3+}$ является более сложным: взаимодействие осуществляется как за счет передачи ${}^4T_1 \rightsquigarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, так и непосредственно от оксокомплекса $[\text{FeO}_4]^* \rightsquigarrow \text{Er}^{3+}$, нижнее возбужденное состояние которого находится в резонансе с группой внутрицентровых переходов ионов Er^{3+} вблизи $\tilde{\nu} = 38\,500 \text{ см}^{-1}$ [9]. Первый процесс характеризуется $C_{DA} = (5 \pm 1) \cdot 10^{-41} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ и близким к нему значением C_{DD} , второй — $C_{DA} = (7 \pm 1) \cdot 10^{-39} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$. Однако исследование начальной стадии кинетики свечения ионов $\text{Fe}^{3+} (T)$ в кристаллах ИАГ: Nd, Fe, где условия сенсбилизации наиболее благоприятны, показало, что при $N(\text{Fe}^{3+}) > 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ на кривой распада обнаруживается экспоненциальный участок, свидетельствующий об упорядоченном переносе $D \rightarrow A$. Для количественных оценок кривую кинетики удобно представить в двойном логарифмическом масштабе [10].

На рис. 2 представлена кинетика люминесценции ионов $\text{Fe}^{3+} (T)$ образцов ИАГ: Nd, Fe с концентрацией железа и неодима $3.4 \cdot 10^{18}$, $6.5 \times$

$\times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (а) и $1.5 \cdot 10^{19}$, $7.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (б). По оси ординат отложена функция $L = \lg [\lg (I_0/I) - 0.43 (t/\tau_0)]$, по оси абсцисс — $\lg t$. В первом случае на начальном участке не удается выделить переход от экспоненциального распада к ферстеровскому. Однако во втором случае вплоть до $t_1 = (40 \pm \pm 10)$ мкс (точка перегиба на графике) распад идет по одноэкспоненциальному закону. Зная время t_1 и приравняв показатели одноэкспоненциального и ферстеровского распадов, можно оценить минимальное расстояние между взаимодействующими таким образом ионами Nd^{3+} и Fe^{3+} $R \simeq \simeq (t_1 C_{DA})^{1/6}$, равное в нашем случае 7 \AA . Это близко к расстоянию между

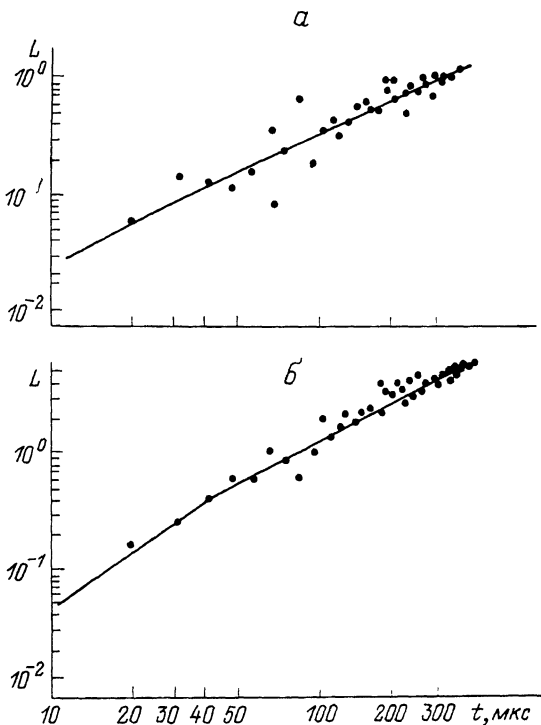


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции $\text{Fe}^{3+} (T)$ в кристаллах ИАГ: Nd, Fe в двойном логарифмическом масштабе. $T=300 \text{ К}$.

додекаэдрической позицией расположения редкоземельных ионов и четырьмя тетраэдрическими позициями локализации ионов $\text{Fe}^{3+} (T)$ во второй катионной координационной сфере позиций Y^{3+} , оцененному по данным [11]. Количество центров Fe^{3+} , распадающихся до времени t_1 , оцененное по долевному вкладу рассматриваемой экспоненты в суммарную кривую кинетики, не превышает $0.001 N (\text{Fe}^{3+})$, однако это более чем в 10^3 раз больше возможных простых ассоциаций — двоек, троек, образованных при статистическом распределении примесных ионов при указанных концентрациях активаторов [1]. Полученные результаты не поддаются интерпретации в рамках модели статистического распределения примесных центров в кристаллах. Можно предположить, что ионы Fe^{3+} входят в структуру ИАГ коррелировано с ионами редкоземельных элементов, однако это противоречит соотношению ионных радиусов $R (\text{Nd}^{3+}) > R (\text{Y}^{3+})$ и $R (\text{Fe}^{3+}) > R (\text{Al}^{3+})$. Наиболее вероятным является то, что вхождение ионов железа в ИАГ локально модифицирует, «разрыхляет» кристаллическую структуру, иными словами, с участием ионов Fe^{3+} образуются «микрорекристаллиты» — более рыхлые кластеры объемом не менее нескольких координационных сфер, например, со структурой $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, изоструктурной матрице ИАГ. Катион-анионные расстояния в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ больше, чем в ИАГ [11], что обеспечивает благоприятные условия для локализации ионов Nd^{3+} .

Полученный нами экспериментальный результат является проявлением более общего положения, согласно которому при легировании кристаллов ионами, образующими изоструктурные матрицы кристаллические соединения, наряду со статистическим распределением примесных центров наблюдается локальное структурное упорядочение этих центров в виде изоструктурных матрицы образований.

Если предложенная гипотеза верна, то введение других примесей в ИАГ, образующих изоструктурные матрицы кристаллы, также должно сказаться на энергообмене между примесными центрами. В этом смысле весьма показательным является дополнительное легирование ионами Yb^{3+} как кристаллов с ионами Nd , Fe , так и с Er , Fe . Поскольку ионы Nd^{3+} не образуют устойчивых кристаллических соединений со структурой граната, то в образовании локальных структурных изменений могут участвовать лишь ионы Fe^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} . Причем возможно образование микрокристаллитов в виде $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Yb}$, Er ; $\text{B}=\text{Al}$, Fe). Микрокристаллиты $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ неблагоприятны с точки зрения лока-

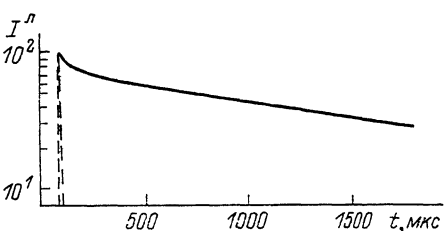


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции ионов Fe^{3+} (T) в кристалле ИАГ: Fe , Nd , Yb .
 $N(\text{Fe}^{3+})=1.2 \cdot 10^{18}$, $N(\text{Nd}^{3+})=5 \cdot 10^{19}$, $N(\text{Yb}^{3+})=8 \cdot 10^{19}$ см^{-3} .
 $T=300$ К.

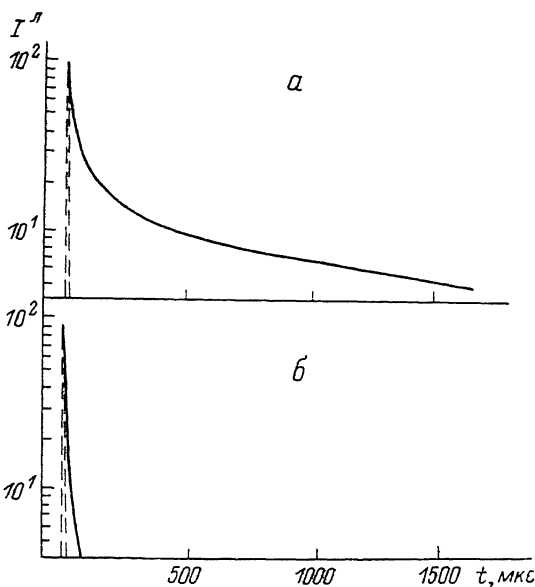


Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции ионов Fe^{3+} (T) в образцах ИАГ: Fe , Er , Yb .
 $T=300$ К.

а: $N(\text{Fe}^{3+})=1.3 \cdot 10^{18}$, $N(\text{Er}^{3+})=6.5 \cdot 10^{18}$, $N(\text{Yb}^{3+})=8 \cdot 10^{19}$ см^{-3} ;
 б: $N(\text{Fe}^{3+})=0.5 \cdot 10^{18}$, $N(\text{Er}^{3+})=6 \cdot 10^{18}$, $N(\text{Yb}^{3+})=3.2 \cdot 10^{20}$ см^{-3} .

лизации как железа, так и редкоземельных активаторов, поскольку обладают меньшими катион-анионными расстояниями [12], в то время как $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ близки по параметрам решетки к $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и превышают аналогичные для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

На рис. 3 приведена кинетика люминесценции ионов Fe^{3+} (T) в кристаллах ИАГ: Nd , Yb , Fe . На начальной стадии присутствует экспоненциальный участок, связанный с упорядоченным переносом $D \rightarrow A$, а τ дальнейшей стадии распада существенно сокращается по сравнению с аналогичными в кристаллах ИАГ: Nd , Fe и ИАГ: Yb , Fe . Доля начальной экспоненты с $\tau=(30 \pm 5)$ мкс в кривой распада составляет 0.5 %, а время дальнейшей стадии распада, обусловленное миграцией энергии, сокращается более чем в пять раз по сравнению с кристаллами ИАГ: Yb , Fe и в три раза по отношению к ИАГ: Nd , Fe . Очевидно, что указанные изменения кинетики вследствие $C_{DA}(\text{Fe}^{3+} \rightsquigarrow \text{Nd}^{3+}) \gg C_{DA}(\text{Fe}^{3+} \rightsquigarrow \text{Yb}^{3+})$ не обусловлены суммарным участием ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} в энергообмене с ионами железа и связаны с нарушением статистического распределения примесных центров.

Указанные особенности кинетики еще более наглядно проявляются в кристаллах ИАГ: Er , Yb , Fe . На рис. 4 приведена кинетика люминесценции ионов Fe^{3+} (T) в образцах с увеличением содержания Yb^{3+} ($a \rightarrow b$),

и близких концентрациях Er^{3+} . По сравнению с кинетикой люминесценции Fe^{3+} (T) в ИАГ: Er, Fe уже при концентрации ионов $N(\text{Yb}^{3+}) = 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (а) доля центров, распадающаяся посредством взаимодействия $[\text{FeO}_4]^* \rightsquigarrow \rightsquigarrow \text{Er}^{3+}$ близка к 20 %, причем в начальной стадии удается выделить две одноэкспоненциальных компоненты с $\tau_1 = (1.5 \pm 0.2)$ и $\tau_2 = (68 \pm 3)$ мкс. Увеличение содержания Yb^{3+} в четыре раза (б) приводит к кинетике люминесценции двухэкспоненциального вида с $\tau'_1 = (1.9 \pm 0.2)$ и $\tau'_2 = (20 \pm 1)$ мкс в диапазоне интенсивностей люминесценции $I = (1 - 0.01) I_0$. Если первую экспоненту резонно связать с упорядоченным переносом $[\text{FeO}_4]^* \rightsquigarrow \text{Er}^{3+}$ за счет взаимодействия с ближайшей катионной координационной сферой, то вторая обусловлена сверхмиграцией по системе доноров внутри микрокристаллитов.

Структурное упорядочение примесных центров наблюдается также при совместном введении с железом других примесей, образующих изоструктурные матрице кристаллические соединения. Так, в кристаллах ИАГ: Nd, Lu, Fe с содержанием активаторов $4.5 \cdot 10^{19}$, $1 \cdot 10^{20}$ и $0.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно наблюдается в начальной стадии одноэкспоненциальный распад с $\tau = (28 \pm 3)$ мкс, близкий по значению к измеренному в кристаллах ИАГ: Nd, Fe, Yb. Это свидетельствует об образовании в структуре ИАГ локальных структурных упорядочений типа $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Обнаруженный эффект имеет принципиальное отличие от ассоциаций примесных центров [2, 13], поскольку обусловлен способностью образовывать указанными центрами изоструктурные матрице кристаллические соединения.

В заключение отметим, что обнаруженный эффект локального структурного упорядочения актуален и для других кристаллических матриц, используемых в лазерной технологии, например кристаллов со структурой перовскита и оливина, а также монокристаллических сцинтилляторов, где путем подбора соактиваторов возможна локальная модификация структуры и, как следствие, увеличение скорости передачи возбуждения на сцинтиллирующие центры.

Авторы выражают благодарность Х. С. Багдасарову и Б. И. Минкову за предоставленные образцы активированных кристаллов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Юсико В. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1969. Т. 5. № 3. С. 433—440.
- [2] Воронько Ю. К., Соболев А. А. // Труды ФИАН. 1977. Т. 98. С. 41—77.
- [3] Каминский А. А., Аминов А. К., Ермолаев В. Л. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 272 с.
- [4] Воронько Ю. К., Мамедов Т. Г., Осико В. В. и др. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 3. С. 1141—1155.
- [5] Коржик М. В., Лившиц М. Г., Багдасаров Х. С. и др. // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. № 3. С. 519—522.
- [6] Малашкевич Г. Е., Коржик М. В., Лившиц М. Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. № 47. С. 32—34.
- [7] Барышевский В. Г., Коржик М. В., Лившиц М. Г. и др. // ДАН СССР, сер. физ. 1989. Т. 305. № 3. С. 583—586.
- [8] Сахун В. П. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 8. С. 2199—2210.
- [9] Коржик М. В., Лившиц М. Г., Зотов Н. И., Мейльман М. Л. // ЖПС. 1988. Т. 48. № 6. С. 972—975.
- [10] Аванесов А. Г., Басиев Т. Т., Воронько Ю. К. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 3. С. 1028—1042.
- [11] Geller S. // Zeit. Kristallographie. 1967. V. 125. P. 1—47.
- [12] Горева Т. Ф., Ахметова С. Ф. // Тез. докл. конф. молодых ученых ВНИИСИМС. Александров, 1983. С. 31—32.
- [13] Воронько Ю. К., Максимова Г. В., Михалевич В. Г. // Опт. и спектр. 1972. Т. 33. № 4. С. 681—688.

Научно-исследовательский институт
ядерных проблем
при Белорусском университете
им. В. И. Ленина
Минск

Поступило в Редакцию
10 декабря 1990 г.