

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРАЗЕОДИМ-СОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ-АЛЮМИНАТОВ В БЛИЖНЕЙ УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

Ш.С.Ишкуватова,

проф. Валиев.У.В.

Кафедра фотоники физического факультета НУУ

avotavuqhsinoza@gmail.com**Аннотация:**

В данной статье анализ литературы связан с рассмотрением «квазидуплетных» структур основных мультиплетов РЗ-ионов Pr^{3+} в структуре гранатов-галлатов и алюминатов, обусловленных тем, что микроскопический механизм возникновения магнитооптической активности в парамагнитных гранатах мало изучен, магнитооптические и оптические свойства иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами земли, результаты экспериментальных исследований механизмов возникновения магнито- представлены оптические эффекты в парамагнитных кристаллах. Результаты экспериментальных исследований спектров люминесценции и МЦПЛ на основе излучательных переходов между штарковскими подуровнями РЗ-ионов 3H_4 , 3P_0 и 1D_2 мультиплетов Pr^{3+} , образующих полосы РЗ-ионов, наблюдаемые в гранат-алюминате $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ в видимой области спектра представлены при высоких и низких температурах.

При проведении оптических, оптико-магнитных, магнитооптических и магнитных исследований монокристаллов парамагнитных гранатов, легированных некрамерсовскими ионами Pr^{3+} был собран и использовался целый ряд экспериментальных измерительных установок:

- а) Установка измерений спектров вторичного свечения (флуоресценции).
- б) Установка для измерения степени МЦПЛ, основанная на методе модулированной поляризации.

Все вышеприведенные измерительные устройства позволили осуществить надежные экспериментальные исследования оптических, магнитных и магнитооптических характеристик в широком температурном интервале $80 \div 300\text{K}$, с хорошим аппаратным разрешением.

В работе использовался монокристалл празеодим - иттриевого граната-алюмината $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, любезно предоставленный нам проф. Й. Хебером из Технического Университета г. Дармштадт (Германия) и выращенный по методу спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Исследуемый образец, содержащий ~ 1% ионов Pr^{3+} , рентгенографически ориентировался и вырезался в кристаллографических плоскостях типа $[110]$ и $[001]$.

Подготовка образцов к измерениям включала в себя оптическую полировку поверхности алмазными пастами с медленно утончающимся зерном (вплоть до ~1мкм). Перед измерениями образцы проверялись на изотропность оптических свойств в поляризованном свете. Контрольные измерения оптического качества изготовленных

образцов, проведенные на поляризационном микроскопе, показали, что в них отсутствовали ростовые дефекты структуры, и они обладали малым «паразитным» двулучепреломлением.

Рассмотрение спектра возбуждения люминесценции (СВЛ) приведенного на вставке к **рис. 1**, измеренные флуоресцентным спектрометром высокого разрешения FSL920 и зарегистрированные в спектральном диапазоне от 220 до 320 нм при температуре 300К показывает, что наиболее предпочтительный диапазон длин волн для эффективного возбуждения спектров фотолюминесценции ионов Pr^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате находятся между 270 нм и 280 нм. Действительно, люминесценция от возбуждения с длиной волны $\lambda = 274$ нм дает хорошо разрешенные спектры «синего» и «красного» интенсивного излучения $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ при температуре $T = 300$ К (**рис. 1**), что и подтверждает аналогичные экспериментальные данные, полученные в [26]. Симметричная идентификация Штарковских подуровней связанных с наблюдаемыми излучательными переходами $4f-4f$ на **рис.1** выполнена с использованием теоретической схемы энергетических уровней мультиплетов основной конфигурации $4f^2$ иона Pr^{3+} в КП симметрии D_2 , предложенный ранее *Gruber et al.* [5,6] (и недавно подтвержденной *Moune et al.* [27]). Хотя в [5,6], детальная идентификация симметрии проводится для неприводимых представлений штарковских подуровней мультиплетных

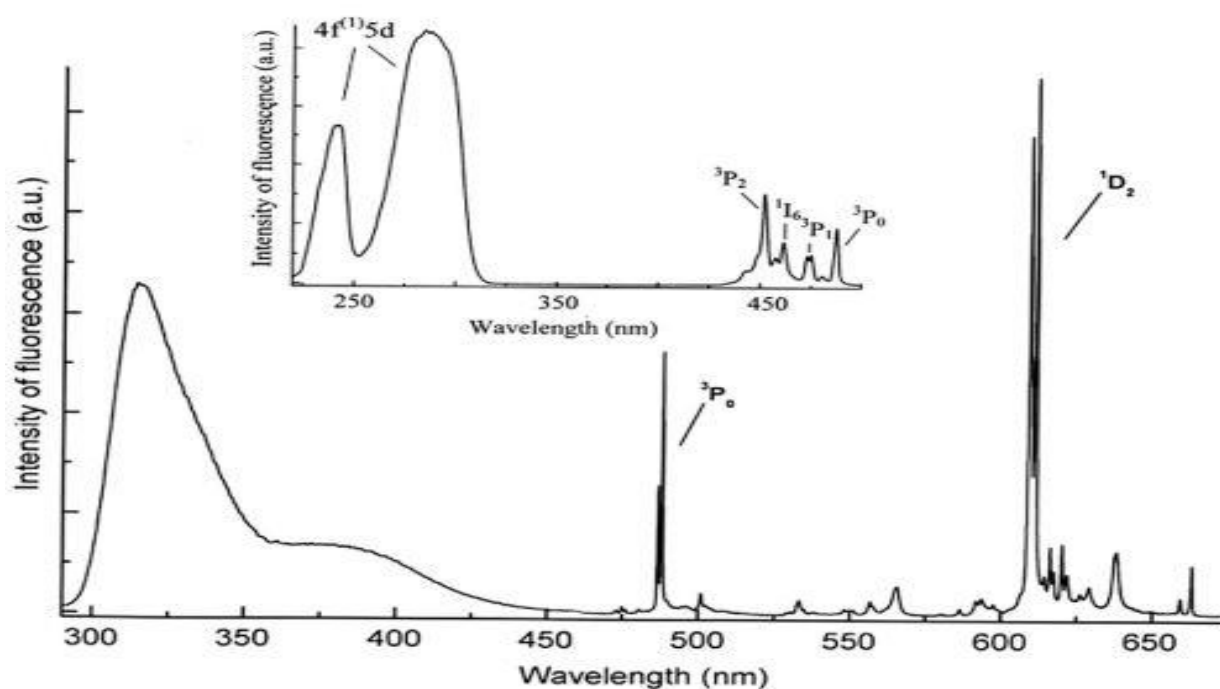


Рис. 1. Спектр люминесценции кристалла $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, измеренный между 290 нм и 700 нм при 300 К. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 282$ нм. Вставка: спектр возбуждения люминесценции в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ при 300 К. Длина волны наблюдения $\lambda = 610$ нм состояний (включая $^3\text{H}_4$, $^1\text{D}_2$ и $^3\text{P}_0$), принадлежащих основной конфигурации $4f^2$ иона Pr^{3+} в YAG, важная проблема подтверждения надежности рассчитанных волновых функций не обсуждалась. По нашему мнению, эта проблема может быть решена с использованием

результатов измерений МЦПЛ в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, как это и показано в настоящей работе.

Спектральная зависимость степени МЦПЛ – P и люминесценции граната $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, зарегистрированная для излучательных $4f \rightarrow 4f$ переходов ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ и ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ при $T=300$ К представлены на **рис. 2**.

Измерение спектров степени МЦПЛ на рассматриваемых переходах связано с тем, что наблюдаемая люминесценция ионов Pr^{3+} наиболее сильна именно на «синей» (485–489 нм) и «красной» (607–614 нм) полосах излучения при $T = 300$ К. Детальное рассмотрение спектров степени МЦПЛ для эмиссионных переходов ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ и ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ дано на **рис. 2** и **3**, и оно показывает существенное отличие их от аналогичных спектров, измеренных для других некрамерсовских ионов, таких как Ho^{3+} , Tb^{3+} [28].

Действительно, хорошо известно, что обычный спектр степени МЦПЛ – P образован наклонной линейной спектральной зависимостью эффекта от частоты ω в пределах линия флуоресценции со сменой знака эффекта в центре соответствующей эмиссионной линии [28]. Угол наклона зависимости P от частоты ω пропорционален «эффективному» зеemanовскому расщеплению квантовых состояний, связанных с излучательным магнитооптически-активным переходом $4f \rightarrow 4f$ и определяет величину температурно-независимого «диамагнитный» вклада в степень МЦПЛ [28]. Эта зависимость смещена от центра линии излучения на величину частотно-независимого «парамагнитного» пьедестала, определяющего одновременно амплитуды C - и B - вкладов в степень МЦПЛ [28]. Вклад «парамагнитного» C - члена степени МЦПЛ зависит от разницы в бoльцмановских населенностях подуровней начального (или излучающего) состояния излучательного магнитооптически-активного перехода, тогда как независимый от температуры B - член соответствует вкладу в степень МЦПЛ так называемого механизма «смешивания» внешним магнитным полем H квантовых состояний иона Pr^{3+} , связанных с рассматриваемыми эмиссионными магнитооптически-активными $4f \rightarrow 4f$ переходами [28].

Важно отметить, что амплитуды степени МЦПЛ – спектральная зависимость величин P в пределах линий 1 и 2 из полосы люминесценции ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ примерно одинаковы по абсолютной значения и имеют противоположные знаки (см. **рис. 2**). В то же время спектральная зависимость степени МЦПЛ – P очень слабо зависит от частоты (или длины волны) в пределах линий 1 и 2 рассматриваемой полосы люминесценции. По нашему мнению, подобное поведение типично для противоположных по знаку B - вкладов степени МЦПЛ, соответствующих линий 1 и 2 рассматриваемой полосы излучения [28].

Возможная схема появления спектра степени МЦПЛ, образованного двумя B - вкладками МОА, связанных с линиями излучения 1 и 2 дана для большей наглядности на **вставке к рис.2**. Интересно отметить, что аналогичная ситуация возникает на спектральной зависимости степени МЦПЛ на линиях 1–3 полосы люминесценции ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ в $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ (**рис. 3**). Сравнение спектров степени МЦПЛ и люминесценции (флуоресценции) показывает, что, несмотря на сложную структуру наблюдаемого спектра – P , дисперсию этой структуры можно интерпретировать достаточно простым способом. Например, как мы видели для линий эмиссии 1 и 2 спектральную зависимость степени МЦПЛ (см. **рис.2**) можно объяснить появлением двух B - членов МЦПЛ

(противоположных по знаку) на данных линиях излучения. В то же время в длинноволновой области этого диапазона спектральная зависимость степени МЦПЛ P вероятно, может быть образована суперпозицией двух B - вкладов (одного знака), соответствующих линиям излучения 2 и 3, соответственно (см. также рис. 3).

Из рассмотрения схем эмиссионных переходов, представленных в Рис. 2 и 3 с учетом правил отбора (по симметрии) для матричных элементов как электрического, так и магнитного дипольных моментов иона для излучения круговыми поляризациями во внешнем магнитном поле H , легко видеть, что в соответствии с экспериментальными данными (рис. 2) B - члены степени МЦПЛ (противоположные по знаку и равные по абсолютной величине) для эмиссионных линий 1 и 2 определяются одинаковыми матричных элементов оптических переходов и обратно пропорциональна интервалу энергии между штатковскими подуровнями Γ_3 и Γ_4 в мультиплете 3H_4 . Кроме того, соответствующие расчеты B - вкладов степени МЦПЛ, которые связаны с этими линиями люминесценции показывают, что расчетные значения $P^B(1)$ или $P^B(2)$ равны соответственно 0,019 и удовлетворительно согласуются с экспериментально наблюдаемыми данными степени МЦПЛ – P^B 0,014 (рис. 2).

Такие результаты измерений степени магнитополяризованной люминесценции $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$ и их интерпретация, выполненная видимом спектре подтверждают достоверность волновых функций штатковских подуровней 3P_0 и 3H_4 мультиплетов, рассчитанных ранее в работе [5] (см. там же табл. 1), и связанных с магнитооптически-

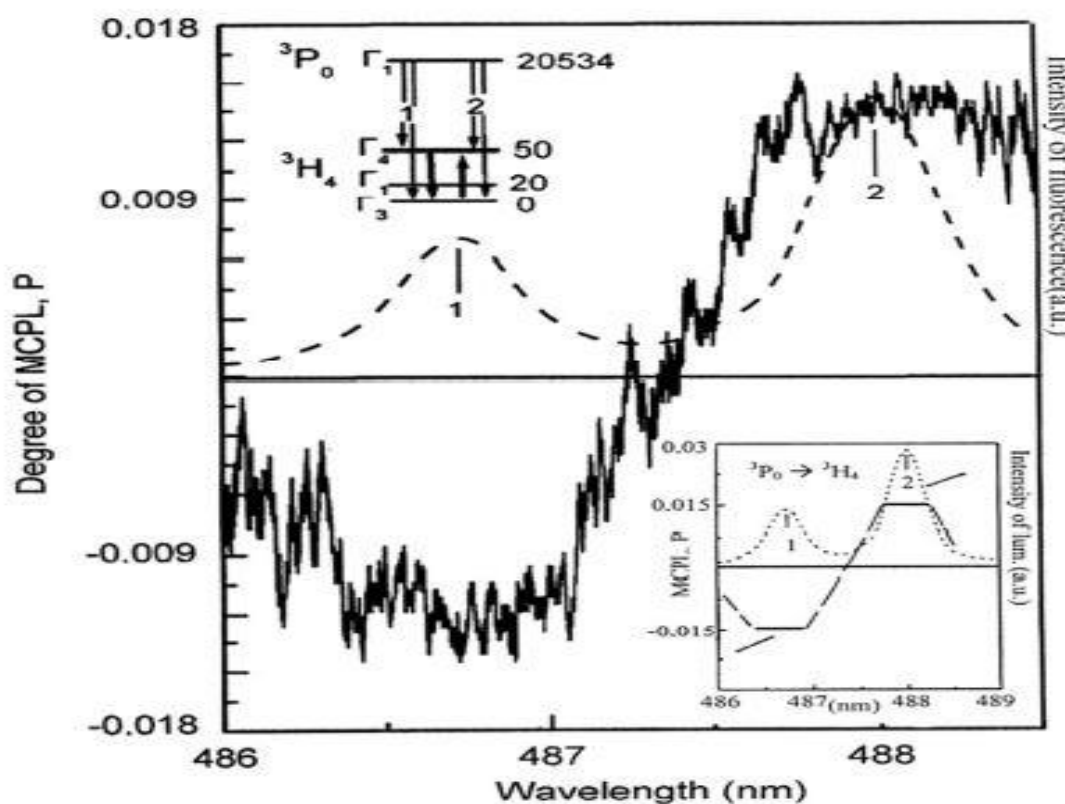


Рис.2. Спектр степени МСРЛ монокристалла $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, наблюдаемый при $T = 300$ К (сплошные линии) при ориентации магнитного поля $H \sim 10$ кЭ вдоль кристаллографического направления $[110]$ в полосе люминесценции $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$

(пунктирные линии). Характерные черты спектров степени МСРЛ показаны стрелками обозначенных цифрами. На рис. в верхней части также показаны энергетические схемы магнитооптически-активных эмиссионных переходов (вертикальные стрелки), возникающие между штарковскими подуровнями 3P_0 и 3H_4 мультиплетов. «Перемешивание» состояний штарковских подуровней внешним магнитным полем H показаны жирными вертикальными стрелками, а энергии отдельных подуровней мультиплетов даны в см^{-1} . На вставке: дана возможная схема формирования спектрального хода степени МСРЛ, образованного двумя B -членами МОА, связанными с линиями люминесценции - 1 и - 2, соответственно.

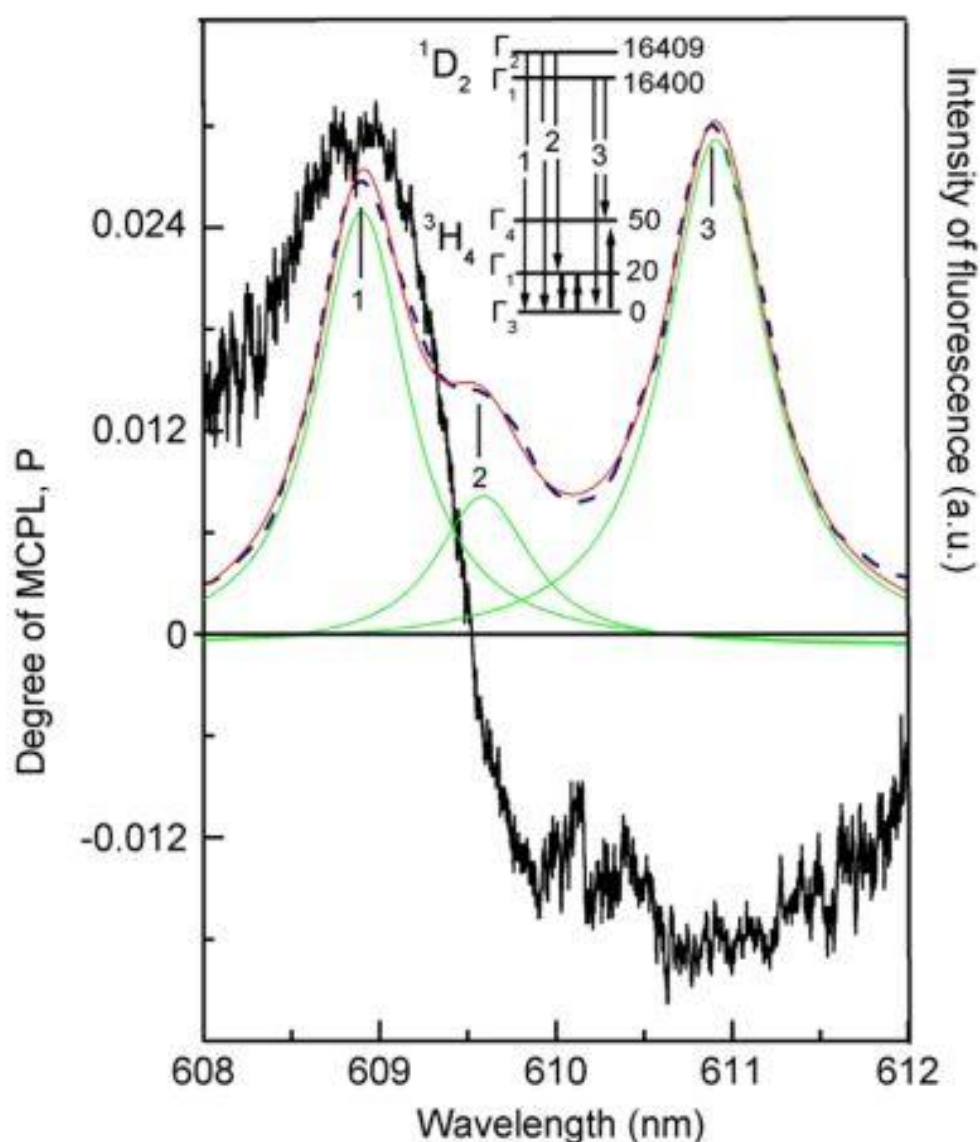


Рис.3. Спектр степени МСРЛ монокристалла $\text{Pr}^{3+}:\text{YAG}$, наблюдаемый при $T = 300 \text{ K}$ (сплошные линии) при ориентации внешнего магнитного поля $\sim 10 \text{ кЭ}$ вдоль крист→аллографического направления $[110]$ в полосе люминесценции $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (пунктирные линии). Характерные особенности спектров степени МСРЛ показаны

стрелками, обозначенных цифрами. На вставке: даны энергетические схемы магнитооптически-активных эмиссионных переходов (вертикальные стрелки), возникающие между штарковскими подуровнями 1D_2 и 3H_4 мультиплетов. «Перемешивание» состояний штарковских подуровней внешним магнитным полем H показаны вертикальными жирными стрелками, а энергии отдельных подуровней мультиплетов даны в см⁻¹. На рисунке также показаны результаты разложения «красной» полосы люминесценции, наблюдаемой при $T = 300$ К, на три линии имеющих лоренцовский профиль.

активными эмиссионными переходами между их штарковскими подуровнями. Важно отметить, что очевидным преимуществом проведенного нами выше магнитооптического определения достоверности волновых функций и их свойств симметрии (т.е. индексов неприводимых представлений) является относительно простое моделирование и расчет магнитооптических спектров обусловленных значительным сокращением количества возможных оптических переходов, разрешенных правилами отбора для редкоземельных ионов в магнитное поле H в отличие от случая их оптических спектров.

Но, с другой стороны, очевидное отсутствие так называемых «квазидублетных» состояний в мультиплете 3H_4 , отвечающий за возникновение значительных магнитооптических эффектов в других редкоземельных ионах (аналогично Tb^{3+} , Ho^{3+} [28] и др.), стимулировало нашу заинтересованность в изучении одного или нескольких механизмов появления магнитооптических эффектов в кристаллах $Pr^{3+}:YAG$. Отметим, что в значительной степени наш интерес был вызван очевидным отсутствием каких-либо экспериментальных данных по магнитооптике РЗ-ионов Pr^{3+} в кристаллах гранатов.

В результате проведенных выше магнитооптических исследований было установлено, что:

- люминесценция, возникающая при ее возбуждении с длиной волны $\lambda = 274$ нм дает хорошо разрешенные спектры «синего» и «красного» интенсивного излучения $Pr^{3+}:YAG$ при температуре $T = 300$ К, что и подтверждается сравнением с аналогичными экспериментальными данными, полученных ранее другими авторами.
- показана доминирующая роль механизма Ван-Флековского «смешивания» волновых функций электронных состояний РЗ-иона Pr^{3+} внешним магнитным полем H в магнитооптике излучательных переходов празеодим-иттриевого граната-алюмината $Pr^{3+}:YAG$.
- в работе также выполнена симметричная идентификация Штарковских подуровней, связанных с наблюдаемыми излучательными $4f - 4f$ переходами $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ и $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ в $Pr^{3+}:YAG$
- показано, что B - члены степени МЦПЛ (противоположные по знаку и равные по абсолютной величине) для некоторых эмиссионных линий и определяются одинаковыми матричных элементов оптических переходов и обратно пропорциональна интервалу энергии между штарковскими подуровнями Γ_3 и Γ_4 в мультиплете 3H_4 .

Таблица 1. Таблица совместимости полных вращений для группы D_2 .

J	$\Gamma_1 (A)$	$\Gamma_2 (B_1)$	$\Gamma_3 (B_2)$	$\Gamma_4 (B_3)$
0	1	0	0	0
1	0	1	1	1
2	2	1	1	1
3	1	2	2	2
4	3	2	2	2
5	2	3	3	3
6	4	3	3	3

ЛИТЕРАТУРА

1. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах. - М: Мир, 1985. - 294с.
2. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. - М: Наука, 1980. - 239с.
3. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. - М: Мир, 1976. - 353с.
4. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. - М: Гостехиздат, 1953. - 456с.
5. Gruber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M., Turner G.A., Morrison C.A.// Chem. Phys. 1989. V. 104. P. 241.
6. Gruber J.B., Hills M.E., Macfarlane R.M., C. Morrison, et al.// Phys. Rev. B, V. 40, No 14, P. 9464 (1989)
7. J.H. Van Vleck// Phys.Rev. 41 -1932- p.208
8. B.R. Judd//Proc. Roy.Soc.A250.-1959-p.562
9. Вонсовский С.В., Грум-Гржимайло С.В. и др. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой.-М: «Наука», 1969.-162с.
10. Koningstein J.A, and Kane-Maguire C.J.//Can. J. Chem. 1974, V.52, No 20 P.3445.
11. Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // Phys. Rev. – 1962. - Vol.127. – No3. - p. 750-761.
12. Ofelt G.S. Intensities of crystall spectra of rare-earth ions // J. Chem. Phys. – 1962. - Vol.37. - p. 511-520.
13. Krupke W.F. Optical absorption and fluorescence in several rare-earth doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals // Phys. Rev. – 1966. - Vol.145. - p. 25-337.
14. J.B. Gruber, J.R. Quagliano, M.E. Hills, M.D. Seltzer, F.S. Richardson, M.F. Reid, S.B. Stevens, C.A. Morrison, and T.H. Allik, Phys. Rev. B **48**, 15561 (1993).