

Межслоевое взаимодействие изменяет также и правила отбора. Проведенный нами анализ показывает, что в рассматриваемых слоях часть неактивных в процессах второго порядка двухфононных слоевых состояний (например, обертон $[M_1]_2^2$) порождает объемные состояния $[X_1^+]_2^2$ и $[X_2^-]_2^2$, активные в КРС второго порядка в (xx) , (yy) , (zz) и (xy) геометриях рассеяния, и состояние $X_1^+ \times X_2^-$, активное в ИК поглощении второго порядка в z -поляризации [2, 3]. Интенсивность соответствующих линий в спектрах, однако, должна быть слабой.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гаспаров Л. В., Кулаковский В. Д., Мисочко О. В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 1. С. 58—61.
- [2] Китаев Ю. Э., Эварестов Р. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 76—79.
- [3] Верязов В. А., Китаев Ю. Э., Смирнов В. П., Эварестов Р. А. // Высокотемпературная сверхпроводимость. Фундаментальные и прикладные исследования. В. 1 / Под ред А. А. Киселева. Л.: Машиностроение, 1989. С. 504.
- [4] Буш А. А., Гладышев И. В., Голуб А. А. и др. // Сверхпроводимость. 1989. Т. 2. № 9. С. 104—113.
- [5] Torrance J. B., Tokura Y., La Placa S. J. e. a. // Sol. St. Comm. 1988. V. 66. N 7. P. 703—706.
- [6] Liang J. K., Zhang Y. I., Huang J. Q. e. a. // Physica C. 1988. V. 156. N 4. P. 616—624.
- [7] Чернозатонский Л. А. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 5. С. 280—283.
- [8] Zallen R., Slade M. L., Ward A. T. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 12. P. 4257—4273.
- [9] Wood E. A. // Bell System Monograph 4680. 1964.
- [10] Эварестов Р. А., Смирнов В. П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 375 с.
- [11] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [12] Miller S. C., Love W. F. Tables of irreducible representations of space groups and corepresentations of magnetic space groups. Boulder: Pruett Press, 1967. 1095 p.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
8 декабря 1989 г.

УДК 535.371

© Физика твердого тела, том 32, № 5, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 5, 1990

ЗАВИСИМОСТЬ СИЛЫ ЛИНИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЬНЫХ f — f ПЕРЕХОДОВ ОТ ЭНЕРГИИ МУЛЬТИПЛЕТОВ ИОНА Pr^{3+} В YAlO_3

Е. Б. Дунина, А. А. Каминский, А. А. Корниенко,
К. Курбанов, К. К. Пухов

Известно, что применение приближения [1, 2] для описания интенсивных спектроскопических характеристик иона Pr^{3+} наталкивается на трудности [3, 4], главная из которых — отрицательное значение параметра Ω_2 . Возможная причина этого заключается в том, что не учитывается зависимость силы линий межмультиплетных электрических дипольных переходов от энергии мультиплетов. Появление подобной зависимости можно продемонстрировать, используя эффективный оператор дипольного момента в простейшей форме

$$\langle n | \mathbf{D}_{\text{эфф}} | n' \rangle = - \sum_b \frac{\langle n | \mathbf{D} | b \rangle \langle b | \hat{H} | n' \rangle}{E_b - E_{n'}} - \sum_b \frac{\langle n | \hat{H} | b \rangle \langle b | \mathbf{D} | n' \rangle}{E_b - E_n}. \quad (1)$$

Здесь $|n\rangle = |4f^N \Psi J M\rangle$; $|n'\rangle = |4f^N \Psi' J' M'\rangle$; $|b\rangle$ введено для обозначения состояний возбужденных конфигураций противоположной четности типа

$4f^{N-1}5d$; \hat{H} — оператор нечетного кристаллического поля. В энергетических знаменателях выделим энергии основного $E_J - E_f^0$ и возбужденного $E_{J'} - E_f^0$ мультиплетов (E_f^0 — энергия центра тяжести $4f^N$ -конфигурации)

$$E_b - E_n = \Delta_{5d} - (E_J - E_f^0), \quad E_b - E_{n'} = \Delta_{5d} - (E_{J'} - E_f^0)$$

и в выражении (1) выполним разложение в ряд по энергиям мультиплетов

$$\begin{aligned} \langle n | \mathbf{D}_{\text{эфф}} | n' \rangle = & - \sum_b \frac{\langle n | \mathbf{D} | b \rangle \langle b | \hat{H} | n' \rangle}{\Delta_{5d}} - \sum_b \frac{\langle n | \hat{H} | b \rangle \langle b | \mathbf{D} | n' \rangle}{\Delta_{5d}} - \\ & - (E_J - E_f^0) \frac{\langle n | \mathbf{D} | b \rangle \langle b | \hat{H} | n' \rangle}{(\Delta_{5d})^2} - (E_{J'} - E_f^0) \sum_b \frac{\langle n | \mathbf{D} | b \rangle \langle b | \hat{H} | n' \rangle}{(\Delta_{5d})^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Используя (2) и метод [5] для силы линий межмультиплетных переходов, получим формулу

$$s_{JJ'}^{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2, 4, 6} \Omega_\lambda^* \langle \gamma J \| U^\lambda \| \gamma' J' \rangle^2, \quad (3)$$

где

$$\Omega_\lambda^* = \Omega_\lambda [1 + 2\alpha (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)]. \quad (4)$$

Здесь Ω_λ такое же, как и в приближении [1, 2], а для α получается простое выражение $\alpha = 1/(2\Delta_{5d})$.

В более общем случае для описания зависимости силы линий переходов от энергии мультиплетов необходимо вводить три дополнительных параметра

$$s_{JJ'}^{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2, 4, 6} \Omega_\lambda (1 + 2R_\lambda (E_J + E_{J'} - 2E_f^0)) \langle \gamma J \| U^\lambda \| \gamma' J' \rangle^2, \quad (5)$$

где для параметров R_2, R_4, R_6 получаются сложные выражения.

Спектроскопические исследования Pr^{3+} в YAlO_3 проводились по методике [5, 6]. Использовались кристаллы с содержанием активаторных ионов от 0.2 до 5 ат. %. По кинетике затухания люминесценции определено время жизни мультиплетта 1D_2 , которое составило 130 ± 10 мкс при 77 К и 110 ± 10 мкс при 300 К. При этих температурах время жизни состояния 3P_0 измерено раньше [3] и равно ~ 12 мкс. По интегральным коэффициентам полос поглощения (каналы $^3H_4 \rightarrow J'$) были определены силы ли-

Таблица 1

Экспериментальные и вычисленные значения силы линий межмультиплетных абсорбционных переходов иона Pr^{3+} в YAlO_3

Конечный мультиплет J' перехода $^3H_4 \rightarrow J'$	$E_{J'}$, см ⁻¹	$s_{\text{экс}} \cdot 10^{20}$, см ²	s _{выч} по формулам	
			[1, 2]	(5)
3H_6	4350	1.244	1.186	1.043
3F_2	5260	2.506	2.818	2.273
$^3F_3 + ^3F_4$	6670	8.907	8.963	8.855
1G_4	9780	0.041	0.113	0.117
1D_2	17820	0.421	0.351	0.470
3P_0	20370	0.861	1.018	1.048
$^1I_6 + ^3P_1$	21010	0.923	1.429	1.541
3P_2	22220	2.093	0.947	1.434
$\Omega_2 \cdot 10^{20}$, см ²			-0.578	0.107
$\Omega_4 \cdot 10^{20}$, см ²			5.948	6.030
$\Omega_6 \cdot 10^{20}$, см ²			5.078	7.954
$R_2 \cdot 10^4$, см				0.103
$R_4 \cdot 10^4$, см				0.126
$R_6 \cdot 10^4$, см				0.124
RMS			0.362	0.337

Таблица 2

Экспериментальные и вычисленные значения межмультиплетных коэффициентов ветвления люминесценции ($\beta_{JJ'}$) иона Pr^{3+} в YAlO_3

Переход ${}^3P_0 \rightarrow J'$	$\beta_{JJ'}^{\text{эксп}}$, %	$\beta^{\text{выч}}$ по формулам	
		[1,2]	(5)
3H_4	79	73	61
3H_5	3.5	0.7	0.8
3H_6	7.5	13	18
3F_2	0.7	-4.6	1.1
3F_3	1.8	0.8	0.8
3F_4	6.6	15	15
1G_4	0.7	2.4	2.6
1D_2	0.1	0.0	0.0
Излучательное время жизни, мкс 3P_0		15	13
1D_2		230	156

ний s^{ed} , значения которых приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены экспериментальные значения межмультиплетных коэффициентов ветвления люминесценции. Описание экспериментальных данных по интенсивностям межмультиплетных электрических дипольных переходов выполнено с учетом J -смешивания по формулам [1, 2] и формуле (5), учитывающей зависимость силы линий от энергии мультиплетов. Было замечено, что параметры Ω_λ и R_λ , определенные по экспериментальным значениям только силы линий абсорбционных переходов, имеют большие погрешности. В связи с этим для определения параметров Ω_λ и R_λ дополнительно использовались время жизни уровня 3P_0 и межмультиплетные коэффициенты ветвления люминесценции с этого уровня. Вычисленные значения силы линий и коэффициентов ветвления приведены в табл. 1, 2. Из этих таблиц следует, что 1) учет зависимости силы линий переходов от энергии мультиплетов позволяет получить непротиворечивое значение Ω_2 и лучшее согласие между экспериментальным и вычисленным значением силы линии перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$; 2) влияние J -смешивания наиболее существенно для люминесцентных каналов ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_5, {}^3F_3$ (без учета J -смешивания коэффициенты ветвления для этих каналов равны нулю).

Отметим, что влияние поправок, зависящих от энергии мультиплетов, на силы линий электрических дипольных переходов из всех Ln^{3+} -активаторов наиболее заметным будет для иона Pr^{3+} , так как только для этого активатора энергия центра тяжести конфигурации E_J^0 лежит приблизительно посередине наблюдаемой области спектра.

Список литературы

- [1] Judd B. R. // Phys. Rev. 1962. V. 127. N 3. P. 750—761.
- [2] Ofelt G. S. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. N 3. P. 511—520.
- [3] Weber M. J., Varitimos T. E., Matsinger B. H. // Phys. Rev. 1973. V. 8B. N 1. P. 47—53.
- [4] Peacock R. D. // Structure and Bonding. 1975. V. 22. P. 83—122.
- [5] Kaminskii A. A., Kornienko A. A., Chertanov M. I. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 134. N 2. P. 717—729.
- [6] Kaminskii A. A., Kurbanov K., Ovanesyan K. L., Petrosyan A. G. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 105. N 2. P. K155—K159.

Витебский государственный педагогический институт
им. С. М. Кирова
Витебск
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
13 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
8 января 1990 г.