

# Интенсивности $f-f$ переходов в $\text{Pr}^{3+}$ и $\text{Dy}^{3+}$ в стеклах в ближней ИК области спектра

© И.С. Эдельман, А.В. Малаховский\*, А.М. Поцелуйко, Т.В. Зарубина\*\*, А.В. Замков

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\* Университет Бар-Илан,  
52900 Рамат-Ган, Израиль

\*\* Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова",  
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: apotseluyko@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 августа 2000 г.)

Детально изучены спектры поглощения ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в трех стеклянных матрицах ( $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ) в ближней ИК области спектра ( $4600\text{--}14\,300\text{ см}^{-1}$ ). Впервые изучено температурное поведение интенсивности, ширины и положения наблюдавшихся линий поглощения. Показано, что  $f-f$  переходы в исследованных стеклах разрешаются в основном статическими нечетными искажениями окружения редкоземельного (РЗ) иона и что эти искажения уменьшаются с ростом температуры. Сравнительный анализ параметров линий поглощения и их температурных зависимостей в различных материалах позволяет установить различие величины, симметрии и дисперсии искажений ближайшего окружения РЗ ионов в различных стеклах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 99-02-17375 и 00-02-16098) и программы КАМЕА (Израиль).

Изучению  $f-f$  переходов в редкоземельных (РЗ) ионах в различных соединениях посвящено большое количество работ (см., например, [1–5] и ссылки в них). Столь большой интерес к оптическим свойствам РЗ соединений стимулируется их различными техническими применениями, такими как, например, оптические лазерные стекла.

Интенсивности  $f-f$  переходов обычно анализируются с помощью теории Джадда–Офельта [6,7], которая позволяет описать все  $f-f$  переходы в данном ионе с помощью трех параметров. Большинство  $f-f$  переходов согласуется с этой теорией. Однако были обнаружены переходы, названные сверхчувствительными [8], которые не могут быть описаны упомянутыми тремя параметрами. Эти переходы оказались особенно чувствительными к лигандному окружению РЗ иона. В свободных атомах  $f-f$  переходы запрещены по четности в электродипольном приближении. Они частично разрешаются в конденсированном состоянии вещества благодаря нечетным статическим и динамическим (колебательным) искажениям лигандного окружения. Поэтому интенсивности всех  $f-f$  переходов, а не только сверхчувствительных, должны зависеть от симметрии окружения и величины нечетных искажений. Следовательно, сравнительное изучение  $f-f$  переходов в РЗ ионах в различных матрицах может дать информацию об окружении РЗ ионов. Именно это является основной целью данной работы.

В работе изучается температурное поведение нескольких  $f-f$  переходов в спектральной области  $4600\text{--}14\,300\text{ см}^{-1}$  в ионах  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  в нескольких ранее не исследованных стеклах. Температурное поведение интенсивностей позволяет различать вклады двух механизмов разрешения переходов, статического и ви-

бронного, в интенсивность поглощения, а также позволяет проследить эволюцию некоторых свойств лигандного окружения в стеклах при изменении температуры. До сих пор нам была известна одна работа, посвященная изучению свойств  $f-f$  переходов как функции температуры вещества [9].

## 1. Эксперимент

Измерения оптического поглощения в ближней ИК области спектра и температурном интервале  $78\text{--}300\text{ К}$  были осуществлены на автоматизированной установке, созданной на базе монохроматоров ДМР-4 и МДР-12. Разрешение при измерениях составляло  $20\text{ см}^{-1}$ . Динамический диапазон измерения оптических плотностей был ограничен величиной 4.5. Регулировка температуры осуществлялась с точностью  $\pm 1\text{ К}$ . Дополнительно некоторые измерения были проделаны на промышленных спектрофотометрах UVICON 943 и SF-20 (при температуре  $300\text{ К}$ ).

Были использованы три стеклянные матрицы:  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . Окислы празеодима и диспрозия добавлялись в расплав в различных концентрациях. Более подробно технология изготовления стекол была описана ранее в [10,11]. Составы стекол и концентрации РЗ ионов (согласно синтезу) представлены в табл. 1.

Измерения магнитной восприимчивости показали, что все исследованные стекла парамагнитны в исследованном интервале температур.

Таблица 1. Составы стекол и концентрация РЗ ионов

Обозначение образца	РЗ ион	Составы матриц	$C, 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$C, \text{ mol}\%$
Pr1	$Pr^{3+}$	$SiO_2-P_2O_5-GeO_2$	5.02	20 ( $Pr_2O_3$ )
Pr2	$Pr^{3+}$	$Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$	2.26	15 ( $Pr_2O_3$ )
Pr3	$Pr^{3+}$	$LiB_3O_5$	1.37	6 ( $Pr_2O_3$ )
Pr4	$Pr^{3+}$	$LiB_3O_5$	3.27	13.4 ( $Pr_2O_3$ )
Dy1	$Dy^{3+}$	$SiO_2-P_2O_5-GeO_2$	3.55	15 ( $Dy_2O_3$ )
Dy2	$Dy^{3+}$	$SiO_2-P_2O_5-GeO_2$	4.52	20 ( $Dy_2O_3$ )
Dy3	$Dy^{3+}$	$Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$	8.60	25 ( $Dy_2O_3$ )

## 2. Результаты и обсуждение

Спектры поглощения двух стекол, содержащих Pr и Dy, представлены на рис. 1 и 2. Идентификация линий поглощения осуществлена согласно [12]. Переход  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6(F_{11/2} + H_{9/2})$  в  $Dy^{3+}$  и переход  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$  в  $Pr^{3+}$  считаются сверхчувствительными [2]. Однако Хормадали и Рейсфельд [12] считают сверхчувствительным другой переход в  $Pr^{3+} - {}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ . Спектры всех стекол, содержащих одинаковые РЗ ионы, качественно одинаковы. Спектры Dy1 и Dy2, которые имеют одинаковые стеклянные матрицы (табл. 1), практически идентичны. Спектры Pr3 и Pr4 также идентичны друг другу, несмотря на существенно различные и большие концентрации Pr (табл. 1). Это означает, что взаимодействия между ионами  $Pr^{3+}$  или мало или не влияет на  $f-f$  поглощение.

Спектры поглощения были разложены на гауссовы компоненты. Гауссова функция наилучшим образом подходит для описания неоднородно уширенных линий поглощения, которые характерны для стекол. Действительно, проведенное разложение хорошо описывает экспериментальные спектры. Из спектра  $Dy^{3+}$  (рис. 2), линии которого хорошо разрешены, видно, что полосы

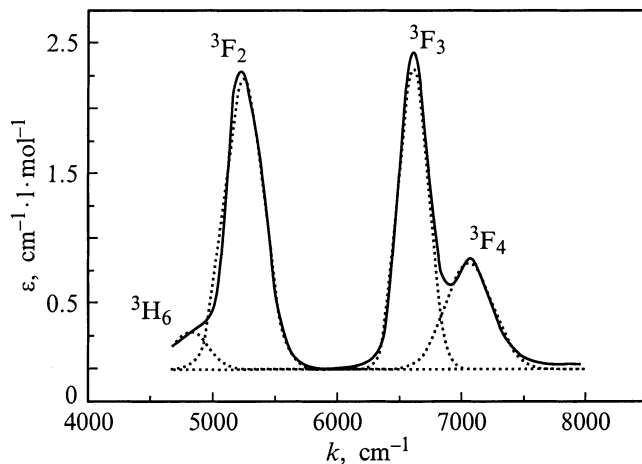


Рис. 1. Спектр поглощения стекла Pr1 при  $T = 93$  К. Пунктиром показаны гауссовы составляющие, на которые разложен спектр.

поглощения практически симметричны при самой низкой из исследованных температур. Число компонент для разложения спектров было выбрано, базируясь на теоретических представлениях и на видимых особенностях спектров.

Силы осцилляторов переходов вычислены с помощью соотношения [12]

$$f = 4.318 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(k) dk \equiv 4.318 \cdot 10^{-9} I, \quad (1)$$

где  $\varepsilon(k)$  — десятичный коэффициент молярной экстинкции при волновом числе  $k$  ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $I$  — интенсивность линии. Силы осцилляторов  $f-f$  переходов в изученных стеклах, а также некоторые литературные экспериментальные данные представлены в табл. 2 и 3. Температурные зависимости параметров линий поглощения (интенсивности, ширины и положения) в некоторых изученных празеодимсодержащих стеклах показаны на рис. 3–5.

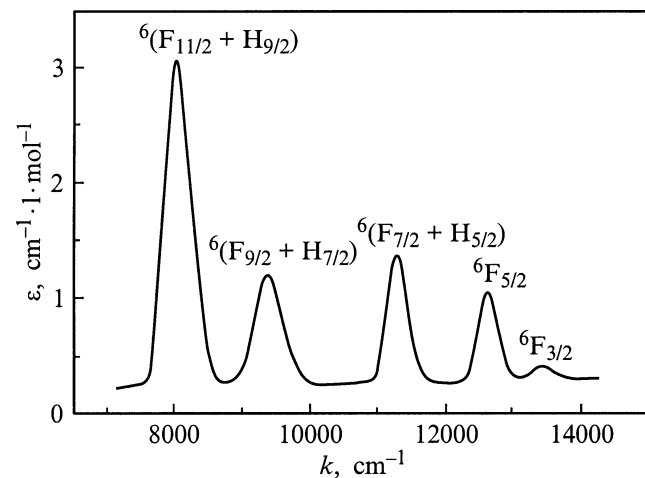
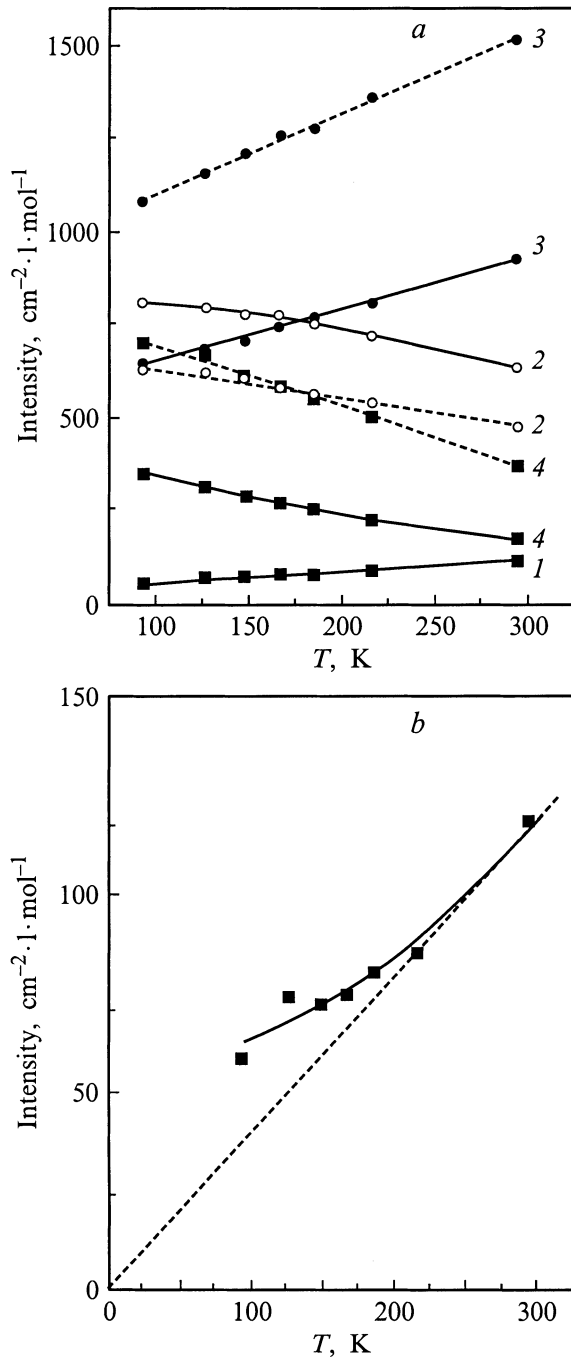


Рис. 2. Спектр поглощения стекла Dy3 при  $T = 93$  К.

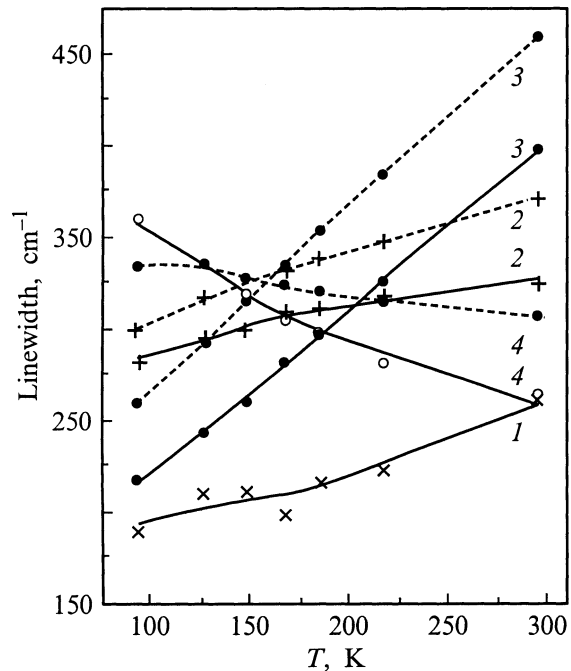
2.1. Интенсивности линий поглощения. Интенсивность  $f-f$  переходов в веществе в конденсированном состоянии зависит от нескольких факторов: 1) от симметрии и размера статических и колебательных нечетных искажений, 2) от типа лигандов, т. е. от соотношения между ионной и ковалентной связью необходимой симметрии и 3) от типа перехода.



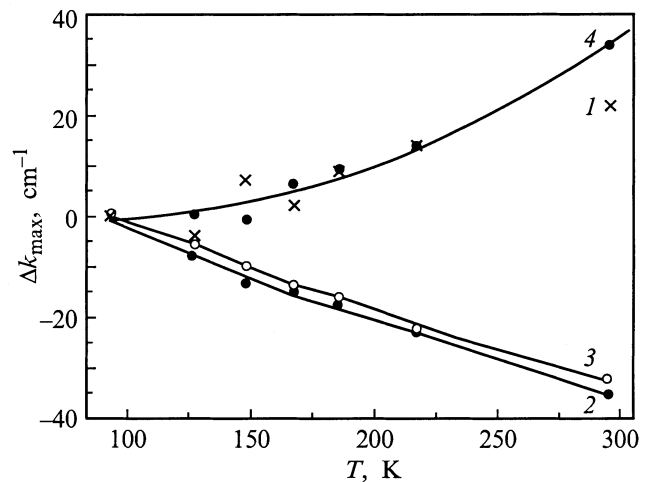
**Рис. 3.** *a* — температурные зависимости интенсивностей отдельных полос поглощения в стеклах Pr1 (сплошные линии) и Pr4 (штриховые линии) для переходов  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  (1),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$  (2),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$  (3),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  (4), *b* — температурная зависимость интенсивности перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  в стекле Pr1 в другом масштабе.

Во всех веществах, содержащих  $\text{Pr}^{3+}$  (представленных в табл. 2), кроме изученных в [14] и [16], лиганды одинаковы, и это ионы кислорода. Поэтому интенсивности переходов должны зависеть только от величины и симметрии искажений и от типа перехода. Прежде всего видно,

что большинство обсуждаемых веществ делится на две группы, в которых суммарная интенсивность переходов в состоянии  ${}^3F$  различается в 2 раза. Интересно, что эта интенсивность в целом ряде стекол в 2 раза меньше, чем в гранате  $\text{Pr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Гранат — кубический кристалл, но PЗ ионы находятся в орторомбических  $D_2$  позициях [1]. Таким образом, величина нечетных искажений в упомянутых стеклах меньше, чем в гранате.



**Рис. 4.** Температурные зависимости ширин линий поглощения в стеклах Pr1 (сплошные линии) и Pr4 (штриховые линии) для переходов  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  (1),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$  (2),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$  (3),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  (4).



**Рис. 5.** Температурные зависимости смещений максимумов линий поглощения в стекле Pr1 по отношению к положениям максимумов этих же полос при  $T = 93$  К:  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  (1),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$  (2),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$  (3),  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  (4).

**Таблица 2.** Силы осцилляторов ( $f \times 10^6$ ) переходов в  $Pr^{3+}$  в различных матрицах при комнатной температуре

Переход	Pr1	Pr2	Pr4	[12] <sub>1</sub>	[12] <sub>2</sub>	Pr <sup>3+</sup> :Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> [13]	[14]	[16]	Pr <sup>3+</sup> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [15]
<sup>3</sup> H <sub>4</sub> → <sup>3</sup> F <sub>2</sub>	2.75 (1)	4.0 (1)	2.05 (1)	6.15 (1)	6.36 (1)	5.63 (1)	3.12 (1)	1.25 (1)	
<sup>3</sup> H <sub>4</sub> → <sup>3</sup> F <sub>3</sub>	4.0 (1.45)	5.59 (1.4)	6.55 (3.2)	11.36 (1.85)	11.06 (1.74)	14.91 (2.65)	5.48 (1.76)	3.83 (3.06)	
<sup>3</sup> H <sub>4</sub> → <sup>3</sup> F <sub>4</sub>	0.75 (0.27)	1.16 (0.29)	1.6 (0.78)	3.92 (0.64)	3.41 (0.54)	5.68 (1.01)	2.89 (0.93)	1.38 (1.1)	
Σ( <sup>3</sup> F)	7.5	10.7	10.2	21.4	20.8	26.22	11.49	6.46	46.25

Примечание. [12]<sub>1</sub>: 35ZnO–65TeO<sub>2</sub>, [12]<sub>2</sub>: 20Na<sub>2</sub>O–80TeO<sub>2</sub>. [14]: 60ZrF<sub>4</sub>–31BaF<sub>2</sub>–4YF<sub>3</sub>–2PbF<sub>2</sub>–2AlF<sub>3</sub>–LaF<sub>3</sub>. [16]: 36InF<sub>3</sub>–20ZnF<sub>2</sub>–15BaF<sub>2</sub>–20SrF<sub>2</sub>–5CaF<sub>3</sub>–2GaF<sub>3</sub>–2PbF<sub>2</sub>. Цифры в скобках показывают отношение силы осциллятора данного перехода к силе осциллятора перехода <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub>.

**Таблица 3.** Силы осцилляторов ( $f \times 10^6$ ) переходов в  $Dy^{3+}$  в различных матрицах при комнатной температуре

	Переход	Dy1	Dy3	[12] <sub>1</sub>	[12] <sub>2</sub>	[17]	[18]
1	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> (F <sub>11/2</sub> + H <sub>9/2</sub> )	6.75 (1)	5.56 (1)	10.63 (1)	7.11 (1)	10.7 (1)	1.1
2	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> (F <sub>9/2</sub> + H <sub>7/2</sub> )	0.94 (0.14)	2.31 (0.41)	3.27 (0.31)	2.59 (0.36)	2.57 (0.24)	2.97
3	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> (F <sub>7/2</sub> + H <sub>5/2</sub> )	0.75 (0.11)	1.85 (0.33)	2.81 (0.26)	2.09 (0.29)	2.26 (0.21)	2.85
4	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> → <sup>6</sup> F <sub>5/2</sub>	0.44 (0.065)	1.12 (0.2)	1.53 (0.14)	1.27 (0.18)	1.21 (0.11)	1.55
	Σ	8.88	10.8	18.2	13.0	16.75	8.47

Примечание. [12]<sub>1</sub>: 35ZnO–65TeO<sub>2</sub>, [12]<sub>2</sub>: 20Na<sub>2</sub>O–80TeO<sub>2</sub>. [17]: Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> раствор в расплаве LiNO<sub>3</sub>–KNO<sub>3</sub>. [18]: Dy<sup>3+</sup>(aq)HClO<sub>4</sub>–DClO<sub>4</sub>. Цифры в скобках показывают отношение силы осциллятора данного перехода к силе осциллятора перехода <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>(F<sub>11/2</sub> + H<sub>9/2</sub>).

Суммарная интенсивность максимальна в кубическом кристалле Pr<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2), где ионы Pr<sup>3+</sup> находятся преимущественно в нецентросимметричных позициях C<sub>2</sub> [15]. Замена кислорода на фтор в качестве лиганда несущественно влияет на интенсивность переходов, включая и переход <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>2</sub> (табл. 2). Изменение матрицы влияет на интенсивность намного сильнее.

Даже когда суммарная интенсивность поглощения группы линий в стеклах приблизительно одинакова, соотношение интенсивностей отдельных линий может различаться (табл. 2), что свидетельствует о различной симметрии нечетных искажений; и наоборот, при различных суммарных интенсивностях соотношения интенсивностей линий, входящих в сумму, могут быть близки друг другу. Так, стекла Pr1 и Pr2 практически идентичны с точки зрения симметрии нечетных искажений, несмотря на различные матрицы. Стекло Pr4(Pr3) существенно отличается от них, но подобно кристаллу Pr<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и фторидному стеклу [16] (табл. 2). Это означает, что симметрия нечетных искажений в стекле Pr4(Pr3) подобна таковой в кристалле Pr<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и во фторидном стекле [16], хотя суммарные интенсивности переходов и, следовательно, величины искажений существенно различны в этих материалах.

Представленные в табл. 3 вещества с ионом Dy<sup>3+</sup>, кроме изученного в [18], содержат кислород в ка-

честве лиганда. Соответственно интенсивность сверхчувствительного перехода <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> → <sup>6</sup>(F<sub>11/2</sub> + H<sub>9/2</sub>) в Dy<sup>3+</sup>(aq)HClO<sub>4</sub>–DClO<sub>4</sub> [18] сильно отличается от интенсивности этого перехода в остальных веществах. Суммарная интенсивность изученных переходов снова, как и в стеклах с празеодимом (табл. 2), максимальна в стекле 35ZnO–65TeO<sub>2</sub>. В стеклах, изученных в данной работе, она приблизительно в 2 раза меньше. Отношение интенсивностей отдельных линий в стеклах Dy1(Dy2) и Dy3 с разными матрицами существенно различно (табл. 3), т.е. симметрия нечетных искажений позиций Dy в этих матрицах также различна. Отношения интенсивностей отдельных линий в стеклах Pr1 и Pr2 (табл. 2), наоборот, идентичны, несмотря на то что они имеют такие же матрицы, как Dy1 и Dy3 соответственно. Это означает, что симметрия нечетных искажений вокруг P3 иона зависит не только от матрицы, но также и от типа P3 иона. Действительно, радиус иона Pr<sup>3+</sup> (1.013 Å) больше радиуса иона Dy<sup>3+</sup> (0.908 Å) [1]. Кроме того, 4f-электроны принимают некоторое участие в образовании связей [19], следовательно, эти связи зависят от количества 4f-электронов. Таким образом, 4f-ионы могут влиять на форму лигандных полиэдров, на координационные числа и на структурно-зависимые свойства, одним из которых является интенсивность  $f-f$  переходов.

Если бы статические нечетные искажения окружения РЗ ионов в веществе были независимы от температуры, соответствующие интенсивности  $f$ - $f$  переходов были бы также не зависими от температуры. Если вследствие теплового расширения вещества при повышении температуры изменяется только величина, но не симметрия нечетных статических искажений, соответствующие интенсивности  $f$ - $f$  переходов должны медленно уменьшаться с увеличением температуры. С другой стороны, интенсивность перехода, связанная только с вибранным разрешением, должна увеличиваться с ростом температуры согласно соотношению [20]

$$f = 0.5 \cdot \sum f_{0s} \operatorname{cth}(h\nu_s/2kT). \quad (2)$$

Здесь  $s$  — номер активного нечетного колебания,  $\nu_s$  — частота колебания  $s$  и  $f_{0s}$  — сила осциллятора электронного перехода, разрешаемого колебанием  $s$ , при  $T = 0$  К. Суммирование производится по всем нечетным колебаниям. При достаточно высоких температурах ( $2kT > h\nu$ ) функция (2) приближается к прямой линии, проходящей через начало координат.

Экспериментально наблюдаемые температурные зависимости интенсивностей переходов являются результатом конкуренции описанных механизмов. В зависимости от соотношения вкладов двух механизмов разрешения интенсивность переходов может уменьшаться или увеличиваться с ростом температуры. В частности, интенсивность перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  в Pr1 приблизительно следует соотношению (2) для вибранным разрешением (рис. 3, *b*). Вклад вибранным механизма в интенсивность перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$  в Pr $^{3+}$  довольно велик в изученных стеклах (рис. 3, *a*). Переход  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$  разрешается преимущественно статическими искажениями. Следует также отметить, что характер температурных зависимостей, по крайней мере в Pr $^{3+}$  (рис. 3, *a*), не зависит от матрицы, хотя эти матрицы сильно влияют на абсолютные величины интенсивностей. Это означает, что характер температурной зависимости и, следовательно, соотношение двух источников интенсивности являются в основном свойствами конкретного перехода, а не матрицы.

Интенсивность перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  в Pr $^{3+}$  в стеклах Pr1 и Pr4(Pr3) уменьшается приблизительно в 2 раза, когда температура увеличивается от 93 К до комнатной. Подобные явления наблюдал Белл с соавторами [9] у полос поглощения Pr $^{3+}$  в видимой области спектра в температурном интервале 21–360°С. Столь сильное уменьшение интенсивности невозможно объяснить тепловым расширением матриц. Это явление означает, что нечетные искажения, ответственные за интенсивность конкретного перехода, сильно уменьшаются с ростом температуры. Вполне вероятно, что то же самое имеет место и для других переходов и, следовательно, для других нечетных искажений, но в меньшей степени. Хорошо известно, что симметрия кристаллов часто понижается при понижении температуры, т.е. происходит

структурный фазовый переход. В стеклах нечто подобное может происходить в микроскопических областях без макроскопических фазовых переходов при определенных температурах.

Интенсивности  $f$ - $f$  переходов в Dy $^{3+}$  в исследованных стеклах зависят от температуры существенно слабее, чем в Pr $^{3+}$  стеклах. Сверхчувствительный переход не проявляет какого-либо особенного поведения. Таким образом, можно заключить, что в диспрозиевых стеклах нечетные искажения вокруг РЗ ионов менее зависимы от температуры, чем в стеклах с празеодимом.

2.2. Положения и ширины линий поглощения. Положение линии поглощения в веществе в конденсированном состоянии зависит в основном от четной части взаимодействий поглощающего иона с окружением (кристаллическое поле и ковалентность). Эти взаимодействия изменяются с ростом температуры вследствие теплового расширения вещества. Поэтому наблюдаемые температурные зависимости положений линий поглощения (рис. 5) отражают тепловое расширение стекол. Дисперсия четных искажений, будучи предположительно симметричной, не влияет на положение максимума поглощения. Дисперсия четных искажений приводит к уширению линий поглощения. В стеклах это неоднородное уширение составляет основную часть ширины линии. Если дисперсия четных искажений увеличивается с ростом температуры, то неоднородное уширение также должно увеличиваться. В кристаллах форма  $f$ - $f$  линий поглощения отражает в некоторой степени плотность состояний акустических фононов в окрестности возбужденного иона (см., например, [21]). Ширина такой линии увеличивается с ростом температуры вследствие различных релаксационных процессов. Поэтому можно предположить, что ширины наблюдаемых линий должны увеличиваться с ростом температуры. Действительно, ширины большинства линий в исследованных стеклах с празеодимом (рис. 4) и ширины всех линий в исследованных диспрозийсодержащих стеклах увеличиваются. Ширины линий в Dy1(Dy2) меньше, чем в Dy3, и ширины линий в Pr1 меньше, чем в Pr4(Pr3). Значит, дисперсия четных искажений в Dy1(Dy2) меньше, чем в Dy3, и в Pr1 она меньше, чем в Pr4(Pr3). В обоих парах меньшая дисперсия четных искажений относится к стеклянной матрице SiO $_2$ -P $_2$ O $_5$ -GeO $_2$ .

Ширина линии  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  (Pr $^{3+}$ ) проявляет своеобразное поведение как в Pr1, так и в Pr4(Pr3): она уменьшается с ростом температуры. Это тот же переход, интенсивность которого сильно уменьшается с температурой. Однако это может быть только совпадением, так как искажения, ответственные за интенсивность и ширину линии, принципиально различны. Они нечетны и четны соответственно. Уменьшение ширины линии может быть объяснено уменьшением некоторого четного искажения и как следствие уменьшением также и его дисперсии.

Таким образом, в настоящей работе показано, что  $f$ - $f$  переходы в исследованных стеклах разрешаются преимущественно статическими нечетными искажениями и что эти искажения уменьшаются с ростом температуры. Характер температурных зависимостей интенсивностей не зависит от матрицы, а определяется типом электронного перехода. Интенсивность перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$  в  $Pr^{3+}$  сильно уменьшается с ростом температуры. Это свидетельствует о сильном уменьшении некоторых нечетных искажений. Тот же переход проявляет своеобразное поведение ширины линии: она уменьшается с ростом температуры. Это явление было объяснено уменьшением некоторых четных искажений.

Сравнительный анализ параметров линий поглощения в различных материалах позволил установить различие величины, симметрии и дисперсии искажений ближайшего окружения РЗ ионов в различных стеклах. В частности, показано, что а) симметрия нечетных искажений зависит не только от матрицы, но и от типа РЗ иона, б) симметрия нечетных искажений в стекле  $Pr_4(Pr_3)$  с матрицей  $LiB_3O_5$  подобна симметрии нечетных искажений в кристалле  $Pr^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ , но размеры искажений в стекле существенно меньше, в) наименьшая дисперсия четных искажений обнаружена в матрице  $SiO_2$ - $P_2O_5$ - $GeO_2$ .

Авторы признательны Р. Рейсфельд за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] G.H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. Interscience Publishers, N.Y. (1968).
- [2] R.D. Peacock. Structure and Bonding. Springer-Verlag (1975). Vol. 22. P. 83.
- [3] R. Reisfeld. Structure and Bonding. Springer-Verlag (1975). Vol. 22. P. 123.
- [4] C. Görller-Walrand, K. Binnemans. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. by K.A. Gschneidner, L. Eyring. North-Holland Publishers (1998). Vol. 25. P. 101.
- [5] S. Tanabe, T. Hanada, M. Watanabe, T. Hayashi, N. Soga. J. Amer. Ceram. Soc. **78**, 11, 2917 (1995).
- [6] B.R. Judd. Phys. Rev. **127**, 3, 750 (1962).
- [7] G.S. Ofelt. J. Chem. Phys. **37**, 3, 511 (1962).
- [8] C.K. Jørgensen, B.R. Judd. Mol. Phys. **8**, 3, 281 (1964).
- [9] J.T. Bell, C.C. Thompson, D.M. Helton. J. Phys. Chem. **73**, 10, 3338 (1969).
- [10] G.T. Petrovskii, I.S. Edelman, T.V. Zarubina, A.V. Malakhovskii, V.N. Zabluda, M.Yu. Ivanov. J. Non-Cryst. Sol. **130**, 40, 35 (1991).
- [11] И.С. Эдельман, А.М. Поцелуйко, В.Н. Зablуда, О.А. Болсуновская, А.В. Замков, С.А. Паршиков, А.И. Зайцев. Физика и химия стекла **26**, 1, 96 (2000).
- [12] J. Hormadaly, R. Reisfeld. J. Non-Cryst. Sol. **30**, 3, 337 (1979).
- [13] M. Malinowski, R. Wolski, W. Wolinski. Solid. State Commun. **74**, 1, 17 (1990).
- [14] P. Goldner, F. Auzel. J. Appl. Phys. **79**, 10, 7972 (1996).
- [15] W.F. Krupke. Phys. Rev. **145**, 1, 325 (1966).

- [16] J.A. Medeiros Neto, D.W. Hewak, H. Tate. J. Non-Cryst. Sol. **183**, 1-2, 102 (1995).
- [17] W.T. Carnall, J.P. Hessler, F. Waagner. J. Phys. Chem. **82**, 20, 2152 (1978).
- [18] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak. J. Chem. Phys. **49**, 10, 4412 (1968).
- [19] Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. Наука, М. (1984). 230 с.
- [20] A.D. Liehr, C.J. Ballhausen. Phys. Rev. **106**, 9, 1161 (1957).
- [21] M.J.L. Sangster. Phys. Rev. **6**, 1, 254 (1972).