

## Локальная деформация и структура штарковского расщепления редкоземельных ионов

© М.М. Чумачкова, А.Б. Ройцин

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,  
252650 Киев, Украина

E-mail: roitsin@roklar.semicond.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 2 сентября 1998 г.)

Предложена и опробована модель для описания релаксации ионов-лигандов вблизи дефекта при внедрении в кристалл примесных ионов. Подход предполагает рассмотрение величины смещений ионов в новые равновесные положения в качестве фундаментальных параметров примесных кристаллов, определяемых из экспериментальных данных об энергетической структуре примесного иона. Непосредственные расчеты для примесных редкоземельных ионов в рамках теории кристаллического поля показали, что энергетический спектр последних сильно зависит от положений равновесия окружающих их ближайших ионов матрицы. Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Определены параметры теории. Обсуждаются возможности рассмотренного подхода к изучению других объектов.

**1.** Расчет энергетической структуры и интенсивностей переходов примесных ионов остается одной из основных проблем теоретического изучения дефектов в кристаллах [1]. Вызвано это прежде всего их сильным влиянием на физические свойства разнообразных веществ и в связи с этим — широким практическим применением. В собственно теоретическом плане они также представляют интерес, так как могут служить модельными системами при описании многоэлектронной дефектной структуры конденсированных веществ. Специфическими особенностями в ряду примесных ионов обладают редкоземельные ионы [2–4], ориентированные в основном на использование их оптических свойств (например, [5]). Из них особое место занимают ионы с малым числом электронов (дырок). Хотя они и представляют собой многоэлектронную систему со сложной энергетической структурой, их описание проще. Поэтому они в свою очередь могут служить модельными системами для исследования влияния на них внутрикристаллического электрического поля. К числу таких ионов прежде всего относится рассматриваемый в данной работе  $\text{Pr}^{3+}$  с двумя электронами в  $f$ -оболочке.

Для расчета энергетической структуры примесных ионов, описывающей спектры поглощения, люминесценции и другие свойства легированных кристаллов, используются разные методы [6,7]: МО ЛКАО, теория кристаллического поля,  $X$ - $\alpha$  метод рассеянных волн, разные полуэмпирические методы и другие подходы, которые являются той или иной комбинацией или модификацией вышеупомянутых методов. В связи со сложностью и трудоемкостью проблемы (многоатомность, многоэлектронность, многоуровневость, релаксация атомов вблизи дефекта, присутствие различного рода компенсаторов и комплексов), а также наличием многочисленных приближений даже при расчетах из "первых принципов" редко удается достичь хорошего согласия теории и эксперимента. В связи с этим заслуживают внимания и простые методы, которые содержат минимальное число параметров теории и в то же время адекватно описывают

основные виды взаимодействия в дефектной структуре кристаллов. Один из таких подходов, используемый в данной работе, был предложен и реализован в [8], где была показана, в частности, возможность описания энергетической структуры примесного редкоземельного иона определенной электронной конфигурации с помощью относительно простой аппроксимации волновой функции.

При внедрении чужеродных атомов в кристалл происходит локальная деформация решетки, приводящая к расширению (сжатию) ее вблизи дефекта. Ее учет важен для адекватного объяснения локальных физических свойств. В связи с этим ряд работ был посвящен изучению этого вопроса и, в частности, определению новых равновесных положений ионов основной решетки вблизи дефекта из условия минимума энергии. Были рассмотрены: смешанные щелочно-галлоидные кристаллы [9], щелочно-земельные оксиды [10] и галоиды [11–14], а также полупроводники [15,16]. При этом рассматривались разные примесные ионы, в том числе и редкоземельные. Одновременно в ряде работ (например, [11]) отмечалось несоответствие результатов оценок смещений ионов, проведенных разными авторами для одних и тех же веществ. Причем отмечалось не только несоответствие количественных данных, но и качественных — направлений смещения. Все это подчеркивает лишь сложность проблемы. В связи с этим представляет интерес (в качестве альтернативы прямым расчетам новых равновесных положений) своего рода обратная задача. Именно, рассмотреть, как зависит энергетическая структура и другие характеристики от задаваемого взаимного расположения атомов, и из сопоставления теории и эксперимента оценивать эти смещения подобно параметрам теории. При этом важно, чтобы задание смещений и определение зависящих от них энергетических термов осуществлялись в рамках одной и той же концепции. В данной работе предпринята попытка такого рассмотрения.

**2.** В качестве объекта исследования (своего рода зонда) выбран ион  $\text{Pr}^{3+}$  по двум причинам. Во-первых, как указывалось во введении, он представляет методический

интерес. Во-вторых, исследования этого иона, активизировавшиеся особенно в последнее время, установили его сильное влияние на физические свойства кристаллов, в которые он вводился. Это обстоятельство открыло возможности его широкого применения для практических целей.

Так, высококонцентрированные кристаллы с  $\text{Pr}^{3+}$  могут быть использованы как среды с большим коэффициентом усиления, а поэтому пригодны при создании малогабаритных, поверхностных и микролазеров [17]. Добавки  $\text{Pr}^{3+}$  способствуют запасанию люминофорами светосуммы, усилению или тушению люминесценции, вызванной другими активаторами. Использование  $\text{Pr}^{3+}$  способствует созданию активной среды для многоцветных лазеров видимого диапазона [17]. Недавно были найдены его новые генерационные возможности и, в частности, реализован мощный празеодимовый лазер. Кристаллы, активированные Pr, могут использоваться в качестве фотолюминофоров и конверторов ультрафиолетовой части спектра в видимую для создания мощных источников модулированного излучения. На активированном празеодимом фторидном волокне получен усилитель с высокой выходной мощностью. Интенсивные исследования оптических свойств этого перспективного иона продолжают [4].

Не меньший интерес представляют неоптические свойства иона  $\text{Pr}^{3+}$ , существенно отличающие его от других редкоземельных ионов. Прежде всего отметим, что ионы  $\text{Pr}^{3+}$  подавляют сверхпроводимость в ВТСП, сильно влияют на величину  $T_c$ , уменьшая ее с увеличением их концентрации. Они обладают специфическими, в том числе и аномальными магнитными и другими свойствами, присущими лишь им. При этом существует корреляция между наличием и характерным проявлением их аномальных свойств, с одной стороны, и подавлением ВТСП — с другой. Ионы  $\text{Pr}^{3+}$  обладают и специфическими транспортными свойствами, вызывают характерные для них переход металл–диэлектрик и размерный эффект. Подобный перечень свойств, присущих лишь ионам  $\text{Pr}^{3+}$ , можно было бы продолжить.

Обычно редкоземельные ионы находятся в низкосимметричном окружении, что связано как с низкой пространственной симметрией многочисленных кристаллов, так и с наличием вблизи примесного иона компенсаторов. Однако нередки ситуации, когда ион находится в кубическом окружении — так называемые центры с нелокальной компенсацией [13,14,18–21]. В этом случае возникает более простая система уровней, что облегчает изучение влияния различных факторов, определяющих характер и величину расщепления термов свободных ионов. Поэтому в данной работе рассмотрен кристалл кубической симметрии, содержащий ион  $\text{Pr}^{3+}$  в кубическом окружении, а конкретные расчеты проведены для щелочноземельных галоидов, в которых ион празеодима замещает металл. Выбор этой группы кристаллов, и в частности фторидов, обусловлен еще и тем, что они часто служат модельными объектами при исследовании

примесных ионов [21] и нашли широкое применение в лазерной технологии [5]. С точки же зрения теории они также представляют интерес, так как являются наиболее ионными соединениями [22], где теория кристаллического поля с моделью точечных зарядов наиболее применима [7,23,24].

3. В общем случае в соответствии с теорией групп 13 термов свободного иона  $\text{Pr}^{3+}$ , находящегося во внутрикристаллическом электрическом поле кубической симметрии, расщепляются, переходя в 40 уровней  $E_i$  примесного иона. Уровни  $E_i$  рассчитывались в рамках теории кристаллического поля [7,25]. В качестве оператора возмущения был выбран оператор энергии взаимодействия иона с внутрикристаллическим полем  $V$ , а поправки  $\Delta E_i$  к атомным уровням находились в первом порядке теории возмущений. Последние с использованием теории симметрии [26] были выражены через минимальное число матричных элементов (МЭ) потенциала  $V$  на многоэлектронных атомных функциях. Эти МЭ в свою очередь были выражены через три диагональных МЭ  $V_{m,m}$  ( $m$  — квантовое число орбитального момента) потенциала  $V$  на одноэлектронных функциях. Наконец, МЭ  $V_{m,m}$ , заданные в единой системе координат, были выражены через линейную комбинацию МЭ потенциала отдельного лиганда  $V^k$ , заданных в системе координат, ось  $z$  которой совпадает с направлением на  $k$ -й лиганд [27]. В результате выражения для всех  $\Delta E_i$  были представлены в виде линейной комбинации МЭ  $V_{m,m}^k$  потенциала  $V^k$ . Коэффициенты этих комбинаций представляют собой числа и углы, характеризующие направление на  $k$ -й ион. МЭ  $V_{m,m}^k$  одинаковы в пределах координационной сферы и зависят лишь от расстояния  $R_k$  до  $k$ -го иона. Полученные выражения носят общий характер и не зависят от вида потенциалов  $V$  и  $V^k$ .

При конкретных расчетах для исходной одноэлектронной волновой функции выбрана радиальная функция вида [8]

$$R_{4f} = 2/(3\sqrt{35})\alpha^{9/2}r^3 \exp(-\alpha r), \quad (1)$$

где  $\alpha$  — параметр слэтеровской орбитали, а в качестве потенциала  $V$  — приближение точечных зарядов. В этом случае МЭ  $V_{m,m}^k$  вычисляются в аналитическом виде, так что все  $\Delta E_i$  явно выражаются через параметры  $\gamma$ ,  $q_k$ ,  $\alpha$  и  $R_k$ , где  $q_k$  — заряд  $k$ -го лиганда (в единицах заряда электрона  $[e]$ ),  $\gamma$  — характеристика степени ионности (для чисто ионных кристаллов  $\gamma = 1$ );  $\Delta E_i = (E_0 + k_i A + l_i B)$ , где  $E_0 = -2\alpha \sum_k F_0(x_k) q_k$  — общий сдвиг уровней,

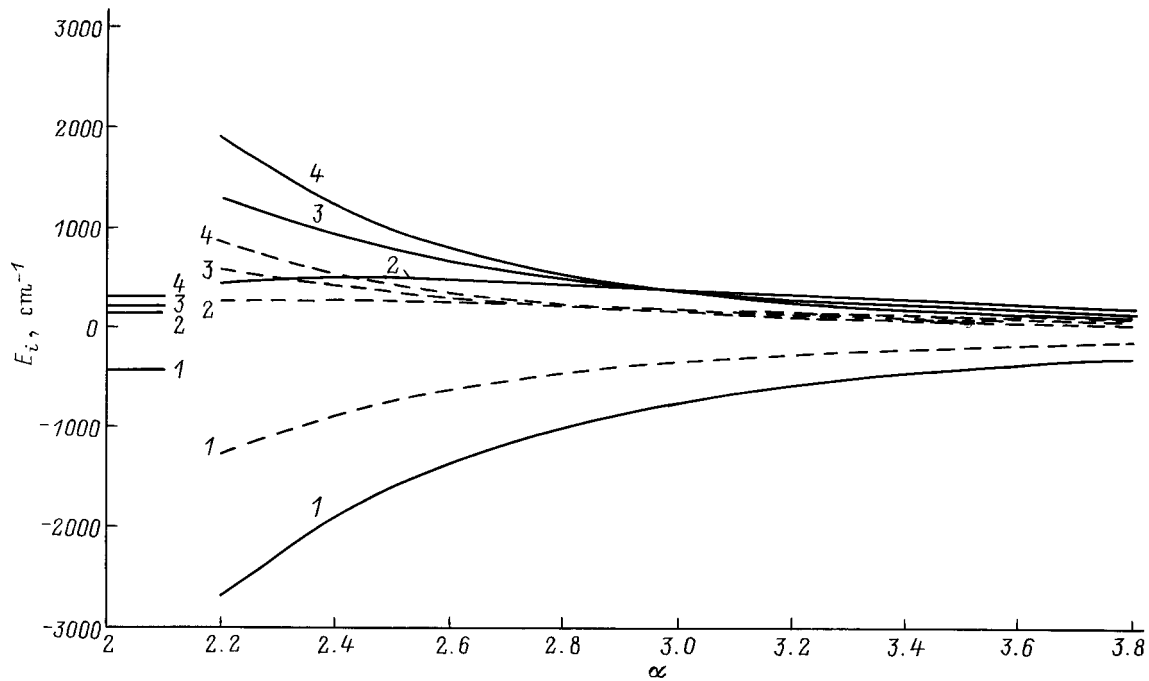
$$A = (\alpha/44) \sum_k q_k f_4^k F_4(x_k),$$

$$B = (25\alpha/1716) \sum_k q_k f_6^k F_6(x_k), \quad x_k = \alpha R_k,$$

$$f_4^k = 35n_k^4 - 30n_k^2 + 3,$$

$$f_6^k = 231n_k^6 - 315n_k^4 + 105n_k^2 - 5, \quad n_k = \cos \theta_k,$$

$\theta_k$  — полярный угол направления из примесного иона (начала координат) на  $k$ -й ион-лиганд. Выражение



**Рис. 1.** Зависимость уровней энергии от параметра  $\alpha$ . Сплошные линии —  $\Delta\rho_1 = -0.03$ ; штриховые —  $\Delta\rho_1 = 0.03$ . Экспериментальные значения здесь и на других рисунках отложены на оси ординат. Здесь и на рис. 2,4 введены обозначения:  $T_2$  — 1,  $A_1$  — 2,  $T_1$  — 3,  $E$  — 4;  $\gamma = 1$ .

для  $F_n(x)$  включает прямые и обратные полиномы  $x$  в комбинации с  $\exp(-2x)$ . Для простоты они здесь не приводятся (см. [8]). Коэффициенты  $k_i$  и  $l_i$  — числа, характеризующие конкретный уровень. Так, при расщеплении основного терма свободного иона  ${}^3\text{H}_4$  в кристаллическом поле возникают 4 уровня:  $E$ ,  $T_1$ ,  $A_1$  и  $T_2$  (общепринятые обозначения неприводимых представлений). Для них соответственно имеем: для  $k_i$ :  $-28/33$ ,  $-4/33$ ,  $26/33$  и  $-14/33$ ; для  $l_i$ :  $-272/165$ ,  $1088/825$ ,  $-68/165$  и  $68/825$ .

Суммирование по решетке (по  $k$ ) осуществлялось двояко: непосредственно по координационным сферам и (для контроля) по кубам с использованием метода дробных зарядов [28], причем в каждом кубе содержалось 14 положительных и 8 отрицательных зарядов.

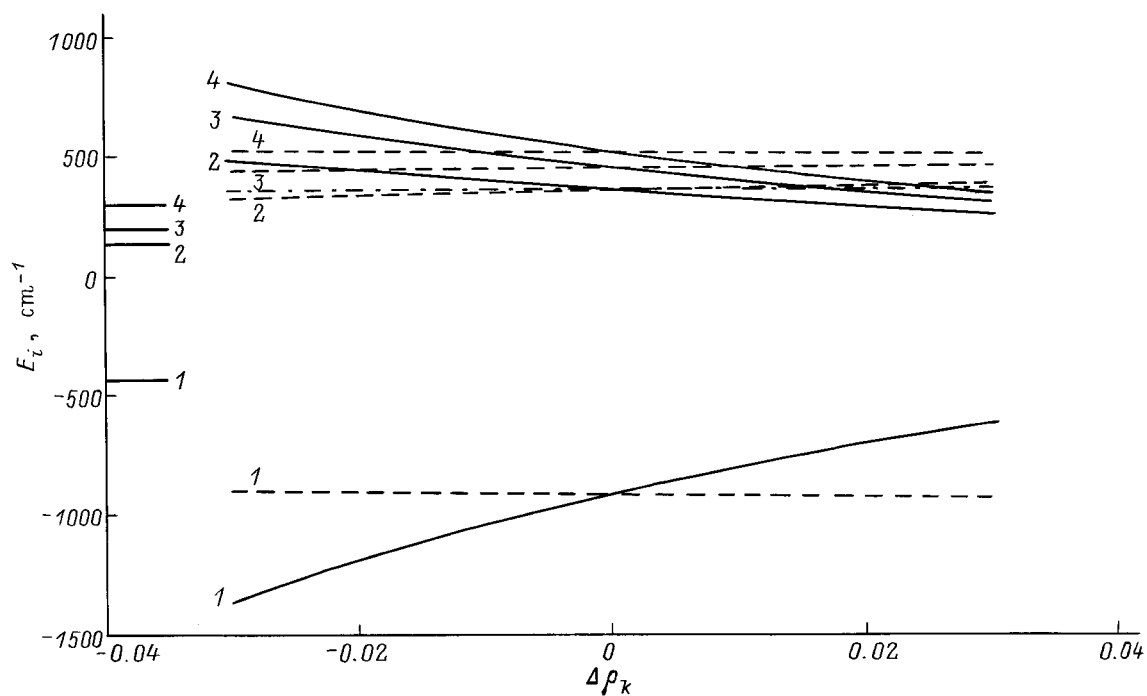
Учет деформации решетки (релаксации атомов окружения) осуществляется путем варьирования  $R_k$  вблизи его равновесного положения  $R_k^0$ , соответствующего идеальной решетке. Полагая  $R_k = a\rho_k$ , где  $a$  — постоянная решетки (для  $\text{CaF}_2$  равная 10.32 а.е. [29]), получим  $x_k = a\alpha\rho_k$ ,  $\rho_k = \rho_k^0 + \Delta\rho_k$ . В связи с возможностью как сжатия, так и расширения решетки вблизи примесного иона параметр  $\Delta\rho_k$  для всех координационных сфер менялся в пределах от  $-0.03$  до  $0.03$ . Этот интервал охватывает все рассчитанные ранее фиксированные смещения ионов, но значительно меньше расстояния между ближайшими ионами в недеформированной решетке.

4. Далее для краткости будут приведены лишь результаты расчета энергетической структуры основного атомного терма  ${}^3\text{H}_4$  в кристалле (т.е. уровней  $E$ ,  $T_1$ ,

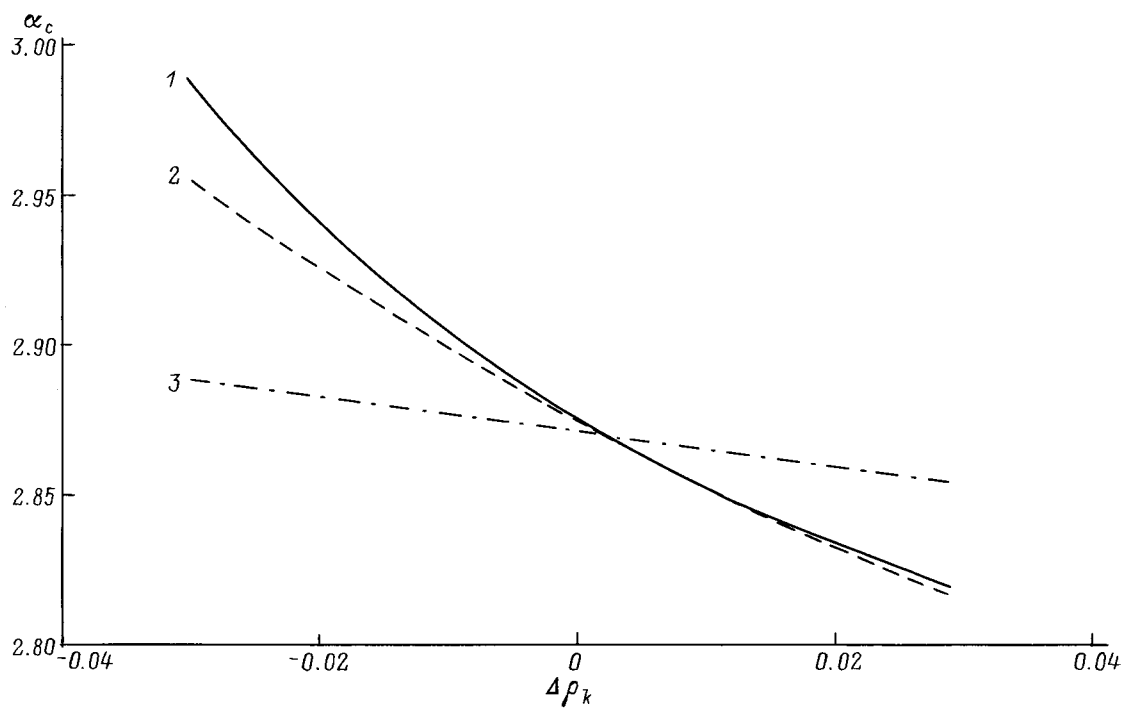
$A_1$  и  $T_2$ ) в зависимости от различных параметров, в том числе и от смещений ионов-лигандов из положения равновесия в идеальной решетке. На рис. 1 приведена зависимость уровней энергии от параметра  $\alpha$  при предельных значениях  $\Delta\rho_1$  ( $\Delta\rho_k = 0$ , если  $k \neq 1$ ). Значения  $E_i$ , соответствующие другим величинам  $\Delta\rho_1$ , заключены между предельными кривыми. В частности, кривые  $E_i(\alpha)$  в случае  $\Delta\rho_1 = 0$  располагаются примерно в центре между кривыми для  $\Delta\rho_1 = 0.03$  и  $\Delta\rho_1 = -0.03$ . Из рис. 1 видно, что в области до пересечения уровней  $A_1$ ,  $T_1$  и  $E$  (малые значения  $\alpha$ ), где их порядок расположения соответствует экспериментальным данным [13,30], ни при каких значениях  $\alpha$  нельзя согласовать теорию и эксперимент, если  $\Delta\rho_k = 0$ . Хотя взаимные расстояния между термами  $A_1$ ,  $T_1$  и  $E$  в области  $\alpha = 2.4$ – $2.7$  близки к экспериментальным, вся эта группа термов отстоит от терма  $T_2$  на расстоянии, примерно в 2 раза превышающем экспериментальное. При  $\Delta\rho_1 > 0$  согласие с экспериментом улучшается.

Представление о вкладе смещений атомов каждой  $k$ -й координационной сферы  $\Delta\rho_{i \neq k} = 0$  в положении уровней дает рис. 2. Из него видно, что основной вклад вносит смещение атомов первой сферы. Вклад 2-й и 3-й сфер одного порядка (кривые практически сливаются). Смещения атомов влияют и на точку пересечения уровней  $\alpha_c$ . Более детально с учетом вклада каждой координационной сферы это проиллюстрировано на рис. 3.

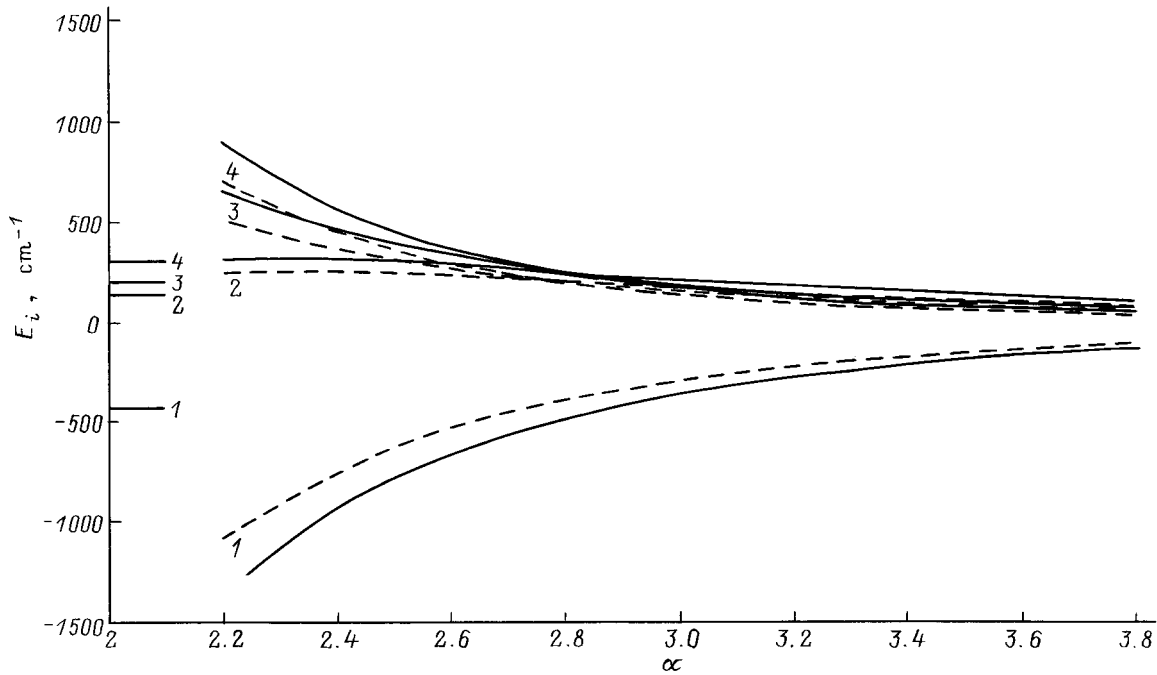
Сопоставим результаты наших вычислений с данными расчетов из первых принципов. С этой целью рассчитанные по методу [14] данные [13] для равновесных



**Рис. 2.** Зависимость уровней энергии от величины смещения атомов  $\Delta\rho_k$  при  $\alpha = 2.6$ . Сплошные линии соответствуют  $k = 1$ , штриховые —  $k = 2$ , штрих-пунктирные —  $k = 3$ . Смещения атомов 4-й сферы в указанных пределах не влияют на положение уровней;  $\gamma = 1$ .



**Рис. 3.** Зависимость значения параметра  $\alpha_c$ , соответствующего точке пересечения уровней, от смещений атомов  $\Delta\rho_k$  (при  $\Delta\rho_i = 0$ , если  $i \neq k$ ). Обозначения на кривых соответствуют значениям  $k$ .



**Рис. 4.** Зависимость уровней энергии от параметра  $\alpha$  при  $\Delta\rho_1 = 0.0254$ ,  $\Delta\rho_2 = 0.0172$ ,  $\Delta\rho_3 = -0.0041$ ,  $\Delta\rho_4 = 0.0044$  [13]. Сплошные линии соответствуют  $\gamma = 1$ , штриховые —  $\gamma = 0.8$ .

значений положений атомов ближайших четырех сфер подставим в полученные нами формулы. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Как и в случае  $\Delta\rho_1 = 0.03$ ,  $\Delta\rho_{k \neq 1} = 0$  (рис. 1), согласно с экспериментом улучшилось по сравнению с неучетом смещений ионов. Таким образом, результаты наших расчетов качественно подтверждают выводы работ [13,14] о том, что при внедрении иона  $\text{Pr}^{3+}$  происходит расширение решетки. Следует при этом отметить, что все приведенные здесь и выше расчеты были проведены для случая  $\gamma = 1$ , т.е. для идеально ионных соединений. Но даже для фторидов, наиболее ионных соединений, эффективный заряд фтора, как показано в [22], равен 0.8. Учет этого обстоятельства дополнительно улучшает согласие с экспериментом (см., например, рис. 4).

Учитывая, что основное влияние на энергетическую структуру, как показал анализ, оказывают смещения ионов первой координационной сферы, мы определили область оптимальных значений  $\Delta\rho_1$  и  $\alpha$ , наилучшим образом удовлетворяющих экспериментальным данным при  $\gamma = 0.8$ :  $(\Delta\rho_1)_{\text{opt}} = 0.025 \pm 0.005$  соответственно для  $\alpha_{\text{opt}} = 2.62 \pm 0.02$ . Сравнение с экспериментом проводилось по всем трем расстояниям между термами  $E$ ,  $T_1$ ,  $A_1$  и  $T_2$ . Подчеркнем, что  $(\Delta\rho_1)_{\text{opt}}$  зависит от значений выбранного параметра  $\alpha_{\text{opt}}$ , при этом чем больше значение  $\alpha$ , тем меньше  $(\Delta\rho_1)_{\text{opt}}$ . Найденное значение  $(\Delta\rho_1)_{\text{opt}}$  оказалось близко к значению, полученному в работе [13] путем минимизации энергии. Обратим еще внимание на то, что значение  $\alpha_{\text{opt}} = 2.62$  оказалось меньшим, чем  $\alpha = 4.83$ , которое было получено в результате аппроксимации точной исходной волновой

функции свободного иона  $\text{Pr}^{3+}$  [31] формулой (1) [8]. Это отличие обусловлено влиянием поля лигандов и представляет собой так называемый нефелоксетический сдвиг [1,2].

Таким образом, из проведенного рассмотрения следует, что смещения ионов можно рассматривать в качестве параметров теории, непосредственно определяемых из эксперимента. Кроме того, подход позволяет по данным  $\alpha_{\text{opt}}$  оценивать величину нефелоксетического сдвига. Из существа работы вытекает также, что проведенное рассмотрение может быть применимо и для других примесных ионов и галоидов, а также в случае щелочно-земельных оксидов с примесями редкоземельных ионов. При этом, учитывая относительную простоту метода, можно предположить, что он найдет применение при интерпретации экспериментальных данных.

Авторы выражают благодарность своим соавторам по предыдущим работам Л.В. Артамонову и А.А. Климову за полезное сотрудничество, в значительной степени способствовавшее выполнению данной работы.

## Список литературы

- [1] Н.А. Кулагин, Д.Т. Свиридов. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. Наука, М. (1986). 279 с.
- [2] Е.Ф. Кустов, Г.А. Бондуркин, Э.Н. Муравьев, В.П. Орловский. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. Наука, М. (1981). 304 с.

- [3] B.Z. Malkin. In: Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions / Ed. by A.A. Kaplyanskii and R.M. Macfarlane. Elsevier Sci. Publ. B, V, 4 (1987). P. 15.
- [4] А.А. Корниенко. Дифференцированное влияние возбужденных конфигураций на мультиплеты редкоземельных ионов. Автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. Ин-т молек. и атомн. физики АН Белоруссии, Минск (1997).
- [5] А.А. Каминский, Б.М. Антипенко. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. Наука, М. (1989). 272 с.
- [6] А.Б. Ройцин. ФТП **8**, 1, 3 (1974).
- [7] И.Б. Берсукер. Электронное строение и свойства координационных соединений. Химия, Л. (1986). 288 с.
- [8] А.А. Климов, А.Б. Ройцин, М.М. Чумачкова, Л.В. Артамонов. УФЖ **40**, 8, 866 (1995).
- [9] V.G. Dick, T.P. Das. Phys. Rev. **127**, 4, 1053 (1962).
- [10] T.P. Das. Phys. Rev. **A140**, 6, 1957 (1965).
- [11] C. Fainstein, M. Tovar, C. Ramos. Phys. Rev. **B25**, 5, 3039 (1982).
- [12] M. Tovar, C. Ramos, C. Fainstein. Phys. Rev. **28**, 8, 4813 (1983).
- [13] М.П. Давыдова, А.Л. Столов. ФТТ **17**, 1, 329 (1975).
- [14] З.И. Иваненко, Б.З. Малкин. ФТТ **11**, 7, 1859 (1969).
- [15] M. Scheffler, J.P. Vigneron, G.B. Bachelet. Phys. Rev. **B31**, 10, 6541 (1985).
- [16] F. Bechstedt, W.A. Harrison. Phys. Rev. **B39**, 8, 5041 (1989).
- [17] А.М. Ткачук. Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А. Каплянського. Наука, Л. (1989).
- [18] V. Ranon. J. Phys. Chem. Solids **25**, 11, 1205 (1964).
- [19] C.D. Cleven, S.H. Lee, J.C. Wright. Phys. Rev. **B44**, 1, 23 (1991).
- [20] И.Б. Айзенберг, Б.З. Малкин, А.Л. Столов. ФТТ **13**, 9, 2566 (1971).
- [21] А.А. Каплянский, А.И. Рыскин. В сб. "Спектроскопия кристаллов" / Под ред. А.А. Каплянського. Наука, Л. (1983). С. 5.
- [22] K. Lesniak. Acta Phys. Pol. **A75**, 1, 169 (1989).
- [23] R. Boyn. Phys. Stat. Sol. **B148**, 1, 11 (1988).
- [24] W.F. Kuperke. Phys. Rev. **1451**, 325 (1966).
- [25] Н.В. Еремин. Спектроскопия кристаллов / Под ред. А.А. Каплянського. Наука, Л. (1989). С. 30.
- [26] А.Б. Ройцин. Некоторые применения теории симметрии в радиоспектроскопии. Наук. думка, Киев (1973). 100 с.
- [27] А.Б. Ройцин, Л.А. Фирштейн. ТЭХ **2**, 6, 747 (1966).
- [28] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Физматгиз, М. (1978). 492 с.
- [29] Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. Атомиздат, М. (1976). 400 с.
- [30] V.M. Tissue, J.C. Wright. Phys. Rev. **B36**, 18, 9781 (1987).
- [31] К. Тейлор, М. Дарби. Физика редкоземельных соединений. Мир, М. (1974). 365 с.; Н.В. Старостин, Г.А. Сизова. Спектроскопия кристаллов. Наука, М. (1985). С. 70.