

Дипольные моменты лигандов и штарковское расщепление уровней редкоземельных ионов

© М.М. Чумачкова, А.Б. Ройцин

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 18 июля 2000 г. Принята к печати 11 сентября 2000 г.)

Предложена и опробована модель для описания поляризации ионов-лигандов и ее релаксации вблизи примесных дефектов кристалла. Подход основан на введении эффективных электрических дипольных моментов, которые рассматриваются в качестве фундаментальных параметров кристаллов и определяются из экспериментальных данных об энергетической структуре примесного иона. Расчеты для редкоземельных ионов показали, что энергетический спектр последних сильно зависит от величины эффективных электрических дипольных моментов окружающих их ионов матрицы. Определены параметры теории. Результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Обсуждаются возможности рассмотренного подхода для изучения примесных дефектов в различных кристаллах (полупроводниках и диэлектриках).

1. Введение. Постановка задачи

1.1. Расчет энергетической структуры и интенсивностей переходов примесных ионов (ПИ) в кристаллической матрице остается одной из основных проблем теоретического изучения дефектов [1]. Связано это с их сильным влиянием на физические свойства веществ и поэтому — с их широким практическим применением. С точки зрения теории, ПИ представляют интерес и как модельные системы для описания сложной многоэлектронной структуры дефектов конденсированных веществ. Специфическими особенностями в ряду ПИ обладают редкоземельные ионы (РИ) [2–4], ориентированные в основном на использование их оптических свойств (например, [5]). Среди них особое место занимают ионы с малым числом электронов (дырок) в f -оболочке. Несмотря на то что и они представляют собой многоэлектронную систему со сложной энергетической структурой, их описание проще. Поэтому они в свою очередь могут служить модельными системами для исследования влияния кристаллического окружения на РИ. К числу таких ионов относится рассматриваемый в этой работе Pr^{3+} (с двумя электронами в f -оболочке).

Для расчета энергетической структуры ПИ используются разные методы [6,7]: молекулярные орбитали — линейная комбинация атомных орбиталей, теория кристаллического поля, $X-\alpha$ -метод рассеянных волн, разные полумпирические методы и другие подходы, которые являются комбинацией или модификацией вышеупомянутых методов. В связи со сложностью и трудоемкостью проблемы (многоатомность, многоэлектронность, многоуровневость, релаксация атомов вблизи дефекта, их поляризация, присутствие разного рода компенсаторов и комплексов), а также наличием многочисленных приближений даже при расчетах "из первых принципов" пока редко удается достичь хорошего согласия теории и эксперимента. Поэтому заслуживают внимания и более простые методы, которые используют минимальное число параметров теории и в то же время адекватно

описывают основные виды взаимодействия в структуре дефектов кристаллов. Один из таких подходов, используемый в этой работе, был предложен и опробован в [8–10], где, в частности, была показана возможность описания энергетической структуры примесного РИ определенной электронной конфигурации с помощью относительно простой аппроксимации волновой функции.

1.2. При внедрении чужеродных атомов в кристалл происходит локальная деформация (релаксация) решетки, приводящая к ее расширению (сжатию) вблизи дефекта, и одновременно — поляризация окружающих ПИ лигандов, приводящая к возникновению у них индуцированных электрических дипольных моментов. Учет этих эффектов важен для адекватного описания локальных физических свойств. В связи с этим ряд работ был посвящен изучению данной проблемы и, в частности, определению новых равновесных положений, характера и степени поляризации ионов вблизи дефекта из условия минимума энергии связи кристалла. Были рассмотрены: смешанные щелочно-галлоидные кристаллы [11], щелочноземельные оксиды [12] и галоиды [13–16], а также полупроводники [17,18]. При этом рассматривались разные ПИ, в том числе и редкоземельные. Одновременно в ряде работ (например, [13]) 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 окружающих ПИ лигандов. Все это подчеркивает сложность проблемы.

1.3. В связи со сказанным представляется целесообразным в качестве альтернативы прямым расчетам использовать своего рода обратную задачу, а именно — рассмотреть, как зависит энергетическая структура ПИ от задаваемых взаимных расположений ионов решетки, характера и степени их поляризации, а затем из сопоставления теории и эксперимента находить соответствующие этим эффектам параметры, рассматривая

их в качестве фундаментальных характеристик данного кристалла. При этом важно, чтобы задание упомянутых параметров и определение зависящих от них энергетических термов осуществлялось в рамках одной и той же концепции. В данной работе предпринята попытка такого рассмотрения. При этом в определенном приближении оказалось возможным объединить слагаемые, связанные со смещением ионов и их поляризацией, введя в качестве параметра эффективный электрический дипольный момент. Это позволило сократить число параметров теории вдвое.

2. Объекты исследования

2.1. В качестве ПИ, своего рода зонда, был выбран ион Pr^{3+} по двум причинам. Во-первых, как уже отмечалось, он представляет методический интерес. Во-вторых, исследования этого иона, активизировавшиеся в последнее время, установили его сильное специфическое влияние на физические свойства кристаллов, в которые он вводился. Это обстоятельство открыло широкие возможности его практического применения. Отметим лишь некоторые из них. Высококонцентрированные кристаллы с Pr^{3+} могут быть использованы как среды с большим коэффициентом усиления, а поэтому пригодны при создании малогабаритных поверхностных лазеров и микролазеров. Добавки Pr^{3+} способствуют запасанию люминофорами излучения, усилению или тушению люминесценции, вызванной другими активаторами. Использование Pr^{3+} способствует созданию активной среды для многоцветных лазеров видимого диапазона. Недавно были найдены его новые генерационные возможности и, в частности, реализован мощный празеодимовый лазер [19]. Кристаллы, активированные Pr, могут использоваться в качестве люминофоров и конверторов ультрафиолетовой части спектра в видимую, а также в качестве мощных источников модулированного излучения. На активированном празеодимом фторидном волокне получен усилитель с высокой выходной мощностью.

Не меньший интерес представляют, скажем так, неоптические свойства иона Pr^{3+} , существенно отличающие его от других РИ. Прежде всего отметим, что ионы Pr^{3+} подавляют сверхпроводимость в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), сильно влияют на величину критической температуры T_c , уменьшая ее с увеличением их концентрации. Они обладают аномальными магнитными и другими свойствами. При этом существует корреляция между наличием и специфическим проявлением их аномальных свойств, с одной стороны, и характером подавления сверхпроводимости в ВТСП — с другой. Ионы Pr^{3+} обладают специфическими транспортными свойствами, вызывают характерные для них переход металл–диэлектрик и размерный эффект. И при всем этом интенсивные исследования свойств этого перспективного иона продолжаются [4,20].

2.2. Обычно РИ находятся в низкосимметричном окружении, что связано как с низкой пространственной симметрией многочисленных кристаллов, так и с наличием вблизи ПИ компенсаторов. Но нередки ситуации, когда ион находится в кубическом окружении — так называемые центры с нелокальной компенсацией заряда [15,16,21–23]. В этом случае возникает более простая система энергетических уровней, что облегчает изучение влияния различных факторов, определяющих характер и величину расщепления термов свободных ионов. Поэтому и в данной работе рассмотрен кристалл кубической симметрии, содержащий ион Pr^{3+} в кубическом окружении, а конкретные расчеты проведены для щелочноземельных галоидов, в которых ПИ замещают металл. Выбор для начала этой группы кристаллов и, в частности, фторидов обусловлен еще и тем, что они часто служат модельными объектами при исследовании ПИ в полупроводниках и диэлектриках [22] и нашли широкое применение в лазерной технологии [5]. С точки зрения теории, они также представляют интерес, так как являются наиболее ионными соединениями [24], где теория кристаллического поля с моделью точечных зарядов наиболее применима [7,25,26].

3. Исходные выражения

3.1. В общем случае в соответствии с теорией групп 13 термов свободного иона Pr^{3+} , находящегося во внутрикристаллическом электрическом поле кубической симметрии, расщепляются, переходя в 40 уровней E_i ПИ. Уровни E_i рассчитывались в рамках теории кристаллического поля [7,27]. В качестве оператора возмущения был выбран оператор энергии взаимодействия иона с внутрикристаллическим электрическим полем V , а поправки ΔE_i к атомным уровням находились в первом порядке теории возмущений. Последние, с использованием теории симметрии [28], 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 $V_{m,m}$ потенциала V на одноэлектронных функциях (m — квантовое число орбитального момента). 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 из центра ПИ на k -й лиганд [29]. В результате выражения для всех ΔE_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 .

3.2. В конкретных расчетах в качестве исходной одно-электронной волновой функции была выбрана радиальная функция вида [10]

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

где α — параметр слэтеровской орбитали, а в качестве потенциала V — приближение точечных зарядов (диполей). В этом случае МЭ $V_{m,m'}$ вычисляются в аналитическом виде, так что все величины ΔE_i явно выражаются через параметры γ , q_k , α и R_k , где γ — характеристика степени ионности (для чисто ионных кристаллов $\gamma = 1$), а q_k — заряд (или заряды — в зависимости от модели) на k -ом лиганде (в единицах заряда электрона $|e|$). В результате расчета получено следующее выражение для ΔE_i (в атомных единицах, а. е.):

$$\Delta E_i = \gamma \alpha \sum_k q_k \left[-2F_0(x_k) + \frac{t_i}{44} f_4^k F_4(x_k) + \frac{25}{1716} l_i f_6^k F_6(x_k) \right], \quad (2)$$

где

$$x_k = \alpha R_k, \quad f_4^k = 35n_k^4 - 30n_k^2 + 3, \\ f_6^k = 231n_k^6 - 315n_k^4 + 105n_k^2 - 5,$$

$n_k = \cos \vartheta_k$, ϑ_k — полярный угол направления из ПИ (начала координат) на k -й ион-лиганд; $F_n(x)$ — прямые и обратные полиномы x в комбинации с $\exp(-2x)$ [8]. Коэффициенты t_i и l_i — численные множители, характеризующие конкретный уровень. Так, при расщеплении кристаллическим полем кубической симметрии основного терма свободного иона (3H_4) возникают 4 уровня: E , T_1 , A_1 , T_2 (общепринятые обозначения неприводимых представлений). В этом случае для величины $33t_i/2$ для каждого уровня соответственно имеем: -2 , -7 , -14 , 13 ; аналогично имеем для величины $825l_i/68$: 16 , 1 , -20 , -5 . Суммирование по решетке (по вектору k) в общем случае предполагает как суммирование по лигандам, так и суммирование по зарядам на лиганде.

4. Эффективный электрический дипольный момент

4.1. Учет локальной деформации решетки осуществлялся путем варьирования R_k вблизи его равновесного положения R_k^0 , соответствующего идеальной решетке. Полагая $R_k = h\rho_k$, где h — постоянная решетки (для CaF_2 равная 10.32 а.е. [30]), получим

$$x_k = u\rho_k, \quad \rho_k = \rho_k^0 + \Delta\rho_k, \quad u = h\alpha.$$

В связи с возможностью как сжатия, так и расширения решетки вблизи ПИ параметр $\Delta\rho_k$ для всех координационных сфер изменялся в пределах от -0.03 до $+0.03$. Этот интервал охватывает все рассчитанные

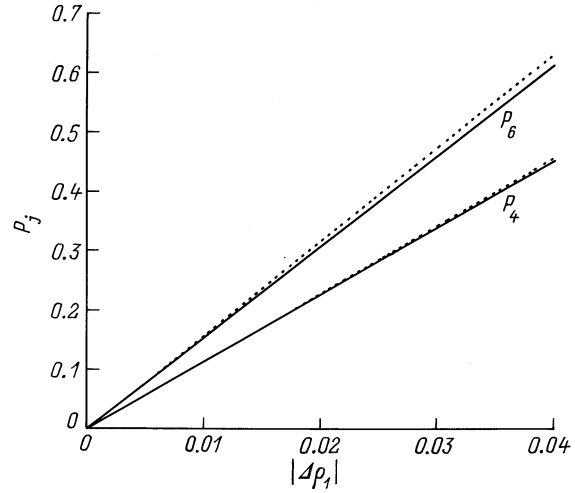


Рис. 1. Зависимости величины P_j от $|\Delta\rho_j|$ для наиболее актуальных значений α : сплошные линии — $\alpha = 2.4$, пунктирные — $\alpha = 2.6$.

ранее фиксированные смещения ионов, но значительно меньше расстояния между ионами в недеформированной решетке.

При малых значения $\Delta\rho_k$ в функциях от $\Delta\rho_k$ можно провести разложение в ряд по этому малому параметру. С точностью до линейного по $\Delta\rho_k$ члена можно написать

$$F_j(u\rho_k) = F_j(u\rho_k^0) + F_j'(u\rho_k^0)\Delta\rho_k. \quad (3)$$

Выражения для F_j' приведены в *Приложении*. Возможность использования (3) зависит от вклада второго слагаемого при различных значениях $\Delta\rho_k$. На рис. 1 приведено отношение $P_j = uF_j'\Delta\rho_1/F_j$ при различных значениях $|\Delta\rho_1|$ для $j = 4$ и 6 . Случай $j = 0$ не представляет большого интереса, так как соответствующее ему слагаемое в (2) приводит лишь к одинаковому сдвигу всех уровней. Для более далеких координационных сфер ($k > 1$) справедливость (3) будет еще большей, так как величина P_j будет убывать с ростом ρ_k^0 : с большой точностью можно положить $P_j = \tau_j\Delta\rho_k/\rho_k^0$, где $\tau_4 = 5$ и $\tau_6 = 7$, так что уже, например, для $k = 3$ величина P_j уменьшается в 2 раза. Возможность использования (3) может быть проиллюстрирована и путем непосредственной подстановки этого выражения в (2) и сопоставлением полученных приближенных результатов с точными (без разложения по $\Delta\rho_k$). Соответствующее вычисление энергий E , T_1 , A_1 и T_2 для наиболее актуальных значений $\alpha = 2.4$ – 2.8 показало, что наибольшее отклонение от точных данных¹ составляет 14% для $\Delta\rho = +0.03$ и 8% для $\Delta\rho = -0.03$. При этом отмеченное максимальное отклонение получено для верхнего уровня (E), минимальное — для уровня A_1 (около 4%). При получении всех этих данных суммирование по k в выражении (2) осуществлялось двояко: непосредственно по координационным сферам и (для контроля) по кубам с использованием метода дробных зарядов [32], при этом в каждом

¹ Точные данные были получены в предыдущей работе [31] и подтверждены еще раз при выполнении данной работы.

кубе содержалось 14 положительных и 8 отрицательных зарядов.

4.2. Учет поляризации k -го лиганда осуществлялся путем введения диполя [7,29], расположенного вдоль прямой ПИ-лиганд. Центр диполя был выбран на расстоянии $h\rho_k$ от ПИ, т.е. в смещенном из-за релаксации положении лиганда. Тогда на основании (2) и разложения типа (3) можно написать

$$S_k \left\{ F_j [u(\rho_k^0 + \Delta\rho_k + \delta_k/2)] - F_j [u(\rho_k^0 + \Delta\rho_k - \delta_k/2)] \right\} \approx u S_k \delta_k F_j'(u \rho_k^0), \quad (4)$$

где $h\delta_k$ — расстояние между наведенными точечными зарядами диполя ($\pm S_k$). При получении (4) мы пренебрегли членами $\sim \delta_k \Delta\rho_k$ и более высокого порядка малости. Объединяя (3) и (4), получим $\Delta E_i = \Delta E_{i0} + \Delta E_{i1}$, где ΔE_{i0} определяется формулой (2) при равновесных положениях лигандов x_k^0 и их зарядов без учета поляризации, а

$$\Delta E_{i1} = \gamma \alpha u \sum_k d_k \left[-2F_0'(x_k^0) + \frac{l_i}{44} f_4^k F_4'(x_k^0) + \frac{25}{1716} l_i f_6^k F_6'(x_k^0) \right],$$

где

$$d_k = q_k \Delta\rho_k + S_k \delta_k. \quad (5)$$

Выражение (5) определяется эффективным электрическим дипольным моментом (ЭЭДМ) k -го лиганда (в атомных единицах). ЭЭДМ представляет собой сумму двух диполей: диполя, возникающего вследствие поляризации ($S_k \delta_k$), и диполя ($q_k \Delta\rho_k$), возникновение которого связано со смещением заряженного иона из положения равновесия. Ранее выражение, подобное (5), для ЭЭДМ было введено в [33] для описания электрических эффектов в парамагнитном резонансе. Аналогичное (5) выражение можно найти и в [16], где проводился микрорасчет деформации и поляризации кристалла вблизи примеси. Из выражения для ΔE_{i1} видно, что эффекты поляризации и деформации лиганда k -й сферы определяются одним общим параметром d_k . Поэтому представляется возможным исследование энергетической структуры ПИ в зависимости от параметра d_k и определение его из эксперимента.

5. Расчет энергетической структуры

5.1. Расчет термов ПИ с использованием лишь ΔE_{i0} был проведен в [8]. При этом было показано, что удовлетворительно согласовать теорию и эксперимент невозможно ни при каких значениях α . Однако с учетом слагаемого ΔE_{i1} , как будет показано далее, согласие с экспериментом достигается. Далее для краткости будут приведены результаты расчета энергетической структуры лишь для основного терма 3H_4 в кристалле (т.е. для

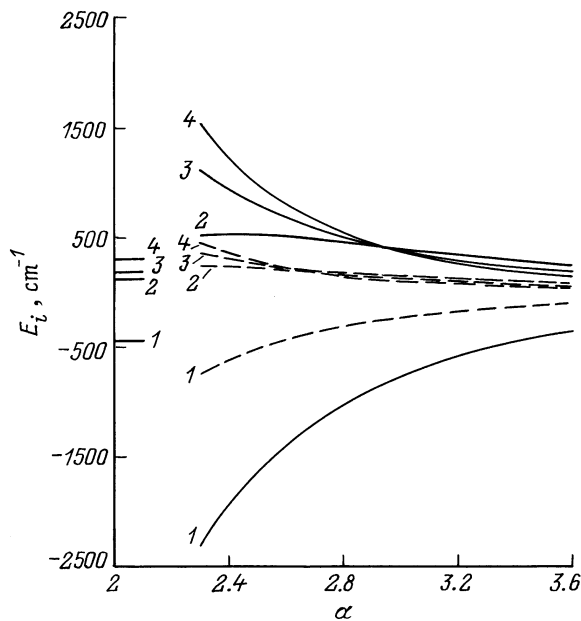


Рис. 2. Зависимости уровней энергии от параметра α . Сплошные линии — $d_1 = 0.04$, штриховые — $d_1 = -0.04$ ($d_k = 0$, если $k \neq 1$). Экспериментальные значения здесь и на других рисунках показаны на оси ординат; введены обозначения: T_2 — 1, A_1 — 2, T_1 — 3, E — 4; $\gamma = 1$.

уровней E , T_1 , A_1 , T_2) в зависимости от различных параметров, в том числе и от величины ЭЭДМ.

На рис. 2 приведены зависимости уровней энергии от параметра α при некоторых предельных значениях d_1 . Эти значения выбраны предварительно и ориентировочно на основании рис. 1 и первого слагаемого из выражения (5) с учетом того, что величина заряда лиганда $|q_k| \leq 2$. Значения E_i , соответствующие другим величинам d_1 , заключены между предельными кривыми. В частности, кривые $E_i(\alpha)$ для случая $d_1 = 0$ располагаются примерно в центре между кривыми для $d_1 = 0.04$ и $d_1 = -0.04$. Из рис. 2 видно, что в области до пересечения уровней E , T_1 и A_1 (малые значения α), где их порядок расположения соответствует экспериментальным данным [15,34], ни при каких значениях α нельзя согласовать теорию и эксперимент, если $d_k = 0$. Хотя в этом случае взаимные расстояния между термами E , T_1 и A_1 в области $\alpha = 2.4$ – 2.8 близки к экспериментальным, вся эта группа термов отстоит от терма T_2 на расстоянии, примерно в 2 раза превышающем экспериментальное. Но при $d_1 < 0$ согласие с экспериментом улучшается.

Представление о характере зависимости уровней энергии от величины ЭЭДМ дает рис. 3, а рис. 4 иллюстрирует вклад остальных координационных сфер. Из этих рисунков следует, что основной вклад вносит 1-я координационная сфера; при этом в случае $k = 2, 3, 4$ уровни практически сливаются. Релаксация атомов и их поляризация влияют и на точку пересечения уровней α_c . С учетом вклада каждой координацион-

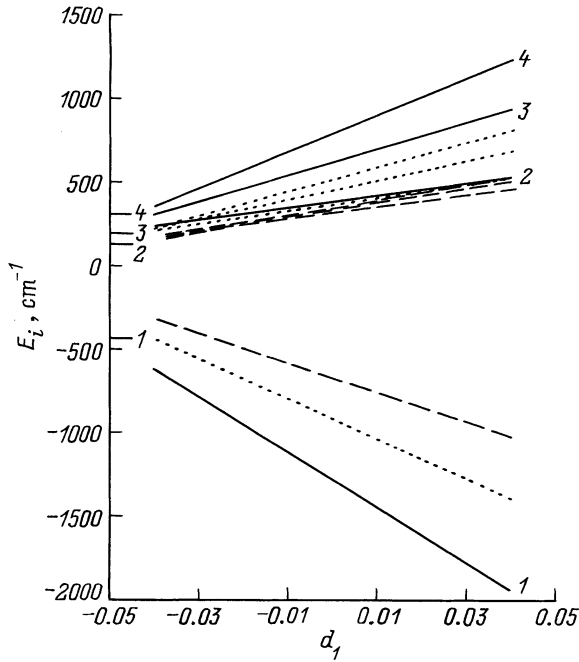


Рис. 3. Зависимости уровней энергии от величины d_1 ($d_k = 0$, если $k \neq 1$). Сплошные линии — $\alpha = 2.4$, пунктирные — $\alpha = 2.6$, штриховые — $\alpha = 2.8$; $\gamma = 1$. Цифры 1–4 — то же, что и на рис. 2.

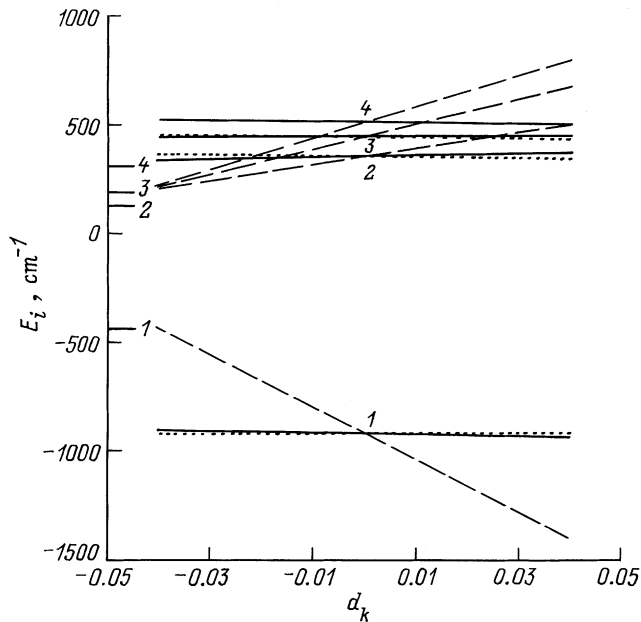


Рис. 4. Зависимости уровней энергии от величины d_k ($d_j = 0$, если $j \neq k$) при $\alpha = 2.6$. Сплошные линии — $k = 2$, пунктирные — $k = 3$, штриховые — $k = 1$; $\gamma = 1$. Цифры 1–4 — то же, что и на рис. 2.

ной сферы это показано на рис. 5. Все приведенные выше результаты расчетов соответствуют случаю $\gamma = 1$, т.е. идеально ионным соединениям. Но даже для фторидов, наиболее ионных кристаллов, эффективный

заряд фтора, как показано в [24], равен 0.8. Учет этого обстоятельства дополнительно улучшает согласие с экспериментом (см. рис. 6).

С учетом того что основное влияние на энергетическую структуру, как показал анализ, оказывают смещения и поляризация ионов 1-й координационной сферы, были определены оптимальные значения параметров d_1 и α , наилучшим образом удовлетворяющие экспериментальным данным при $\gamma = 0.8$. Эти значения оказались

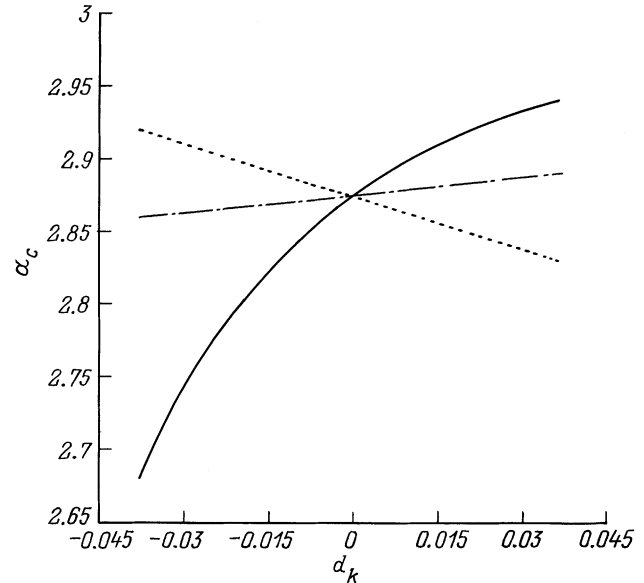


Рис. 5. Зависимости величины параметра α_c от величины d_k ($d_j = 0$, если $j \neq k$). Сплошная линия — $k = 1$, пунктирная — $k = 2$, штрихпунктирная — $k = 3$; $\gamma = 1$.

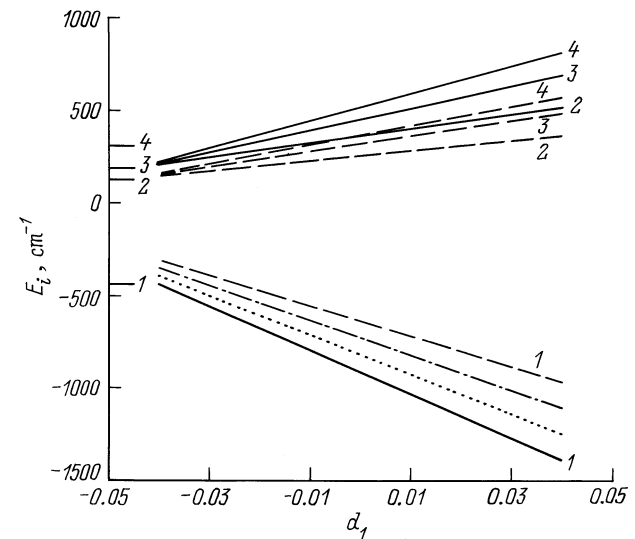


Рис. 6. Зависимости уровней энергии от величины d_1 ($d_k = 0$, если $k \neq 1$) при различных значениях γ . Сплошные линии — $\gamma = 1$, пунктирная — $\gamma = 0.9$, штрихпунктирная — $\gamma = 0.8$, штриховые — $\gamma = 0.7$. В силу близкого расположения уровней 2, 3, 4 для них приведены лишь кривые при $\gamma = 1$ и $\gamma = 0.7$; $\alpha = 2.6$. Цифры 1–4 — то же, что и на рис. 2.

равными $(d_1)_{\text{оп}} = -(0.018 \pm 0.002)$, $\alpha_{\text{оп}} = 2.60 \mp 0.02$, и их можно рассматривать в качестве основных параметров данного примесного кристалла. Сравнение с экспериментом проводилось по всем трем расстояниям между термами E , T_1 , A_1 и T_2 . Подчеркнем при этом, что выбор d_1 зависит от значений параметра α : чем больше значение α , тем меньше d_1 .

6. Обсуждение результатов. Выводы

6.1. Из проведенного рассмотрения следует, что учет в теории ПИ эффектов поляризации и релаксации ионов-лигандов, окружающих ПИ, необходим для адекватного описания экспериментальных данных. При этом ЭЭДМ, одновременно учитывающий оба эффекта, можно рассматривать в качестве единого параметра теории, непосредственно определяемого из эксперимента и служащего фундаментальной характеристикой данного примесного кристалла. В этом плане настоящую работу следует рассматривать как обобщение предыдущей работы [31], где рассматривалась только роль релаксации ионов ближайшего к ПИ окружения.

6.2. Найденное из эксперимента значение $\alpha_{\text{оп}} = 2.6$ оказалось меньшим, чем $\alpha = 4.83$, которое было получено в результате аппроксимации точной исходной волновой функции свободного иона Pr^{3+} [35,36] формулой (1) [10]. Это отличие обусловлено влиянием лигандов на ПИ и представляет собой так называемый нефелоксетический сдвиг [1,2,7]. Поэтому рассмотренный подход позволяет по данным другого основного параметра примесного кристалла $\alpha_{\text{оп}}$ оценивать величину нефелоксетического сдвига.

6.3. Результаты расчетов показывают, что в рассматриваемом классе кристаллов основной вклад в энергетическую структуру ПИ вносит первая координационная сфера. При этом следует отметить, что близость первой сферы в ПИ не является в любом случае достаточным условием для ее определяющей роли в формировании энергетической структуры ПИ. Возможны случаи, когда вторая координационная сфера определяет даже взаимное расположение термов, как это имеет место в некоторых полупроводниках (см., например, [29]).

6.4. Из существа работы вытекает также, что проведенное рассмотрение может быть применено и для других ПИ и галоидов, а также в случае щелочноземельных оксидов с примесями РИ. Оно может оказаться эффективным и для описания свойств глубоких центров в полупроводниках [6,26], так как во многих случаях, в том числе и для ряда ковалентных кристаллов, может быть использована теория кристаллического поля (например, в модели лигандов-диполей или в модели, учитывающей пространственное распределение электронного облака на лигандах). При этом в качестве ПИ в полупроводниках могут выступать РИ.² Учитывая относительную

² См., например, [37] и другие материалы семинара "Редкоземельные примеси в полупроводниках и низкоразмерных полупроводниковых структурах", опубликованные в том же номере журнала.

простоту метода, можно думать, что он найдет широкое применение при интерпретации экспериментальных данных примесных полупроводников и диэлектриков, в частности, при исследовании их оптических свойств.

Приложение

Производные $F'_i = dF_i/dx$.

$$F'_0(x) = -\frac{1}{x^2} + \frac{2x^6}{315}e^{-2x}f(x),$$

$$F'_4(x) = -\frac{7425}{2x^6} + \frac{2}{35}e^{-2x}[g(x) + 19x^4 + 92x^3 + 825x^2f(x)/2],$$

$$F'_6(x) = 143\left\{-\frac{6615}{4x^8} + \frac{2}{15}e^{-2x}\left[\frac{g(x)}{231} + \frac{7x^4}{66} + \frac{7x^3}{11} + \frac{7}{2}x^2 + \frac{35}{2}x + \frac{315}{4}f(x)\right]\right\},$$

$$f(x) = 1 + \frac{4}{x} + \frac{14}{x^2} + \frac{42}{x^3} + \frac{105}{x^5} + \frac{315}{x^6} + \frac{315}{x^7} + \frac{315}{2x^8},$$

$$g(x) = x^5(x+4).$$

Список литературы

- [1] Н.А. Кулагин, Д.Т. Свиридов. *Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов* (М., Наука, 1986).
- [2] Е.Ф. Кустов, Г.А. Бондуркин, Э.Н. Муравьев, В.П. Орловский. *Электронные спектры соединений редкоземельных элементов* (М., Наука, 1981).
- [3] В.З. Malkin. *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions*, ed. by A.A. Kaplyanskiy, R.M. Macfarlane (Elsevier Sci. Publ., 1987) B.V., № 4, p. 15.
- [4] А.А. Корниенко. *Дифференцированное влияние возбужденных конфигураций на мультиплеты редкоземельных ионов*. Автореф. докт. дис. (Минск, Ин-т молек. и атом. физики АН Беларуси, 1997).
- [5] А.А. Каминский, Б.М. Антипенко. *Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров* (М., Наука, 1989).
- [6] А.Б. Ройцин. ФТП, **8**, 3 (1974).
- [7] И.В. Берсукер. *Электронное строение и свойства координационных соединений* (Л., Химия, 1986).
- [8] А.А. Климов, А.Б. Ройцин, М.М. Чумачкова, Л.В. Артамонов. УФЖ, **38**, 4583 (1993).
- [9] А.А. Климов, А.Б. Ройцин, М.М. Чумачкова, Л.В. Артамонов. ФТТ, **37**, 219 (1995).
- [10] М.М. Чумачкова, А.О. Климов, О.Б. Ройцин, Л.В. Артамонов. УФЖ, **40**, 866 (1995).
- [11] B.G. Dick, T.P. Das. Phys. Rev., **127**, 1053 (1962).
- [12] T.P. Das. Phys. Rev. A, **140**, 1957 (1965).
- [13] C. Fainstein, M. Tovar, C. Ramos. Phys. Rev. B, **25**, 3039 (1982).
- [14] M. Tovar, C. Ramos, C. Fainstein. Phys. Rev. B, **28**, 4813 (1983).
- [15] М.П. Давыдова, А.Л. Столов. ФТТ, **17**, 329 (1975).

- [16] З.И. Иваненко, Б.З. Малкин. ФТТ, **11**, 1859 (1969).
- [17] M. Scheffler, J.P. Vigneron, G.V. Bachelet. Phys. Rev. B, **31**, 6541 (1985).
- [18] F. Bechstedt, W.A. Harrison. Phys. Rev. B, **39**, 5041 (1989).
- [19] А.А. Каминский, Н.И. Жаворонков, В.П. Михайлов. Докл. ДАН, **329**, 578 (1993).
- [20] С.Г. Недељко, М. Діаб, Л.М. Лимаренко, З.Г. Мороз, М.А. Пашковский. УФЖ, **42**, 415 (1997).
- [21] И.Б. Айзенберг, Б.З. Малкин, А.Л. Столов. ФТТ, **13**, 2566 (1971).
- [22] А.А. Каплянский, А.И. Рыскин. *Спектроскопия кристаллов*, под ред. А.А. Каплянского (Л., Наука, 1983) с. 5.
- [23] C.D. Cleven, S.H. Lee, J.C. Wright. Phys. Rev. B, **44**, 23 (1991).
- [24] K. Lesniak. Acta Phys. Polon. A, **75**, 169 (1989).
- [25] W.F. Krupke. Phys. Rev., **145**, 325 (1966).
- [26] R. Voyn. Phys. St. Sol. B, **148**, 11 (1988).
- [27] Н.В. Еремин. *Спектроскопия кристаллов*, под ред. А.А. Каплянского (Л., Наука, 1989) с. 30.
- [28] А.Б. Ройцин. *Некоторые применения теории симметрии в радиоспектроскопии* (Киев, Наук. думка, 1973).
- [29] А.Б. Ройцин, Л.А. Фирштейн. ТЭХ, **2**, 747 (1966).
- [30] *Основные свойства неорганических фторидов*. Справочник, под ред. Н.П. Галкина (М., Атомиздат, 1976).
- [31] М.М. Чумачкова, А.Б. Ройцин. ФТТ, **41**, 1194 (1999).
- [32] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Физматгиз, 1978).
- [33] А.Б. Ройцин. УФЖ, **13**, 609 (1968).
- [34] V.M. Tissue, J.C. Wright. Phys. Rev. B, **36**, 9781 (1987).
- [35] К. Тейлор, М. Дарби. *Физика редкоземельных соединений* (М., Мир, 1974).
- [36] Н.В. Старостин, Г.А. Сизова. *Спектроскопия кристаллов*, под ред. А.А. Каплянского (М., Наука, 1985) с. 70.
- [37] Б.П. Захарченя. ФТП, **33**, 641 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Dipole moments of ligands and Shtark splitting of rare-earth ion levels

М.М. Chumachkova, А.В. Roitsin

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract A model for description the polarization and relaxation of ions-ligands at impurity defects in crystals is proposed and tested. The approach is based on introduction of effective electrical dipole moments, taken into consideration as fundamental parameters of imperfect crystals and determined from experimental data on the energy structure of impurity ions. Calculations have shown that the rare-earth ion energy structure essentially depends on the value of effective electric dipole moments of surrounding matrix ions. Parameters of the theory have been found. The calculation results coincide with experimental data available. Possibilities of the approach proposed in investigating crystals containing impurities (dielectrics and semiconductors) are being discussed.