

УДК 539.2.097; 541.5.162; 548

©1995

## О ПРИРОДЕ «СЛУЧАЙНОГО» ВЫРОЖДЕНИЯ ТЕРМОВ ПРИМЕСНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ

А.А.Климов, А.Б.Ройцин, М.М.Чумачкова, Л.В.Артамонов

Институт физики полупроводников АН Украины  
Поступило в Редакцию 10 июня 1994 года

Показано, что обнаруженное ранее «случайное» вырождение некоторых термов редкоземельных ионов в кристаллах связано с расчетом их энергетической структуры с точностью до первого порядка теории возмущения. Рассмотрены критерии применимости приближения слабого внутрикристаллического электрического поля и соответственно учтены более высокие порядки теории. Обусловленное ими расщепление случайно вырожденных термов, как показывают расчеты, соответствует СВЧ-диапазону, что указывает на возможность осуществления бесполового двойного оптико-магнитного резонанса.

1. Определение энергетического спектра примесных ионов остается одной из основных проблем теоретического изучения дефектов в кристаллах [1,2]. Примесные ионы нашли широкое применение в теории в качестве модельных многоэлектронных систем, а характерный набор энергетических уровней позволил использовать их для практических целей, например, в лазерах [2]. 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 примесных ионов и, в частности, для исследования влияния на них кристаллического поля. К числу таких ионов относится, например,  $\text{Pr}^{3+}$ , содержащий в  $f$ -оболочке два электрона. В последнее время были найдены его новые генерационные возможности [4], так что этот ион, как и раньше, представляет интерес и с практической точки зрения.

Ранее [5] при изучении энергетической структуры иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристаллическом окружении было обнаружено, что  ${}^3P_2$ -терм свободного иона в отличие от других термов последнего в поле кубической симметрии не расщепляется, хотя, согласно теории групп, такой пятикратно вырожденный терм должен расщепиться на два терма: двукратно и трехкратно вырожденные ( $E$  и  $T_2$  соответственно). Этот результат, как оказалось, не зависит от величины параметров кристаллического поля (природы кристалла) и вида волновой функции примесного иона, т.е. не является эффектом количественным (типа пересечения уровней). Он не зависит от природы иона, т.е. присущ не только  $\text{Pr}^{3+}$ ;

не зависит от вида оператора взаимодействия иона с внутрикристаллическим электрическим полем, но является следствием прямого общего расчета его матричных элементов с учетом связи между ними, обусловленной трансформационными свойствами волновых функций. Одинаковая энергия для  $E$ - и  $T_2$ -термов возникает уже на этапе использования многоэлектронных волновых функций (с учетом суммарного спина), т. е. еще до перехода к одноэлектронным функциям.

Поскольку расчет проводился в приближении слабого кристаллического поля и, как всегда, в первом порядке теории возмущений, можно предположить, что сохраняющееся вырождение  ${}^3P_2$ -терма обусловлено неучетом более высоких порядков теории возмущений. Для проверки этого предположения были проведены расчеты с учетом второго порядка теории возмущений, о чем и сообщается в данной статье. К сказанному следует добавить, что при расчетах энергетической структуры обычно предполагается, что приближение слабого кристаллического поля хорошо выполняется (без конкретного анализа критериев теории возмущений). В ряде работ [6-8] лишь указывается на возможное заметное влияние поправок более высокого порядка.

Поскольку критерии теории возмущений связаны с ролью ее более высоких порядков, они также рассмотрены в этой статье. Методика расчета, его результаты и обсуждение последних приведены соответственно в разделах 2-4. Основные выводы работы суммированы в аннотации.

2. В рамках теории возмущений при наличии вырождения энергетическая структура с точностью до второго порядка теории определяется путем решения следующего секулярного уравнения [9]:

$$\left| V_{xm, xn} + \sum_{x'n' \neq x} V_{xm, x'n'} V_{x'm', xn} / (\varepsilon_x^{(0)} - \varepsilon_{x'}^{(0)}) - \varepsilon_x \delta_{mn} \right| = 0, \quad (1)$$

где  $x$  нумерует искомый терм;  $x'$  — другие термы;  $m(n)$  — функции в пределах терма  $x$ ;  $n'$  — функции в пределах терма  $x'$ ;  $\delta_{mn}$  — символ Кронеккера;  $\varepsilon^{(0)}$  — исходные (атомные) термы. Если функции симметризованы в соответствии с неприводимыми представлениями групп, матричные элементы связаны соотношением [10]

$$V_{xi, x'k} = f_{x'}^{-1} \delta_{x'k} \delta_{ik} \sum_{i'} V_{xi', x'i'}, \quad (2)$$

где  $f_{x'}$  — кратность вырождения терма  $x'$ . Применение (2) приводит к распаду (1) на секулярные уравнения меньшей размерности. Величина последней определяется числом, показывающим, сколько раз неприводимое представление, характеризующее симметризованные функции, содержится в приводимом представлении, характеризующем исходный терм (в рассматриваемом случае — атомный).

3. В общем случае в соответствии с теорией групп при расщеплении тринадцати термов свободного иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле (точечная группа  $O_h$ ) возникает сорок уровней энергии  $\varepsilon_i$  (табл. 1). Рассмотрим поправки второго порядка к основному ( ${}^3H_4$ ) и возбужденному

Таблица 1

Уровни энергии иона  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалле<sup>1</sup>

<i>i</i>	$E_u$	$E_k$	<i>i</i>	$E_u$	$E_k$	<i>i</i>	$E_u$	$E_k$	<i>i</i>	$E_u$	$E_k$
1	${}^3H_4$	$A_1$	11	${}^3H_6$	$E$	21	${}^3F_4$	$E$	31	${}^3P_1$	$T_1$
2		$E$	12		$T_1$	22		$T_2$	32		${}^3P_2$
3		$T_2$	13		$T_2^{(1)}$	23		$T_1$	33	$T_2$	
4		$T_1$	14		$T_2^{(2)}$	24	${}^1G_4$	$A_1$	34	${}^1I_6$	$A_1$
5	$E$	15	${}^3F_2$	$E$	25	$E$		35	$A_2$		
6	$T_2$	16		$T_2$	26	$T_2$		36	$E$		
7	${}^3H_5$	$T_1^{(1)}$	17	${}^3F_3$	$A_2$	27		$T_1$	37		$T_1$
8		$T_1^{(2)}$	18		$T_1$	28	${}^1D_2$	$E$	38	$T_2^{(1)}$	
9	${}^3H_6$	$A_1$	19	$T_2$	29	$T_2$		39	$T_2^{(2)}$		
10		$A_2$	20	${}^3F_4$	$A_1$	30	${}^3P_0$	$A_1$	${}^1S_0$	$A_1$	

<sup>1</sup> $E_u$  и  $E_k$  — термы свободного иона и иона в кристалле соответственно. Остальные обозначения общепринятые.

Таблица 2

Смысл индексов в формуле (3)

<i>x</i>	<i>m</i>	$x'$
${}^3H_4$	$A_1$	${}^3H_6, {}^3F_4, {}^3P_0$
	$E$	${}^3H_5, {}^3H_6, {}^3F_2, {}^3F_4, {}^3P_2$
	$T_2$	${}^3H_5, {}^3H_6, {}^3H_6, {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4, {}^3P_2$
	$T_1$	${}^3H_5, {}^3H_5, {}^3H_6, {}^3F_3, {}^3F_4, {}^3P_1$
${}^3P_2$	$E$	${}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6, {}^3F_4, {}^3F_2$
	$T_2$	${}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6, {}^3H_6, {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4$

( ${}^3P_2$ ) термам. В соответствии с формулами (1), (2), табл. 1 и с учетом правил отбора по суммарному спину они приобретают вид (все секулярные уравнения в этом случае становятся одномерными)

$$\Delta \varepsilon_{xm}^{(2)} = \sum_{x' \neq x} \left| V_{xm, x'm} \right|^2 / \left( \varepsilon_x^{(0)} - \varepsilon_{x'}^{(0)} \right). \quad (3)$$

Смысл индексов  $x$ ,  $x'$  и  $m$  виден из табл. 2. Для проведения расчетов по формулам (3) использовались модель внутрикристаллического электрического поля и метод расчета его матричных элементов, описанных в [5]. Иначе говоря, применялись те же приближения и подходы, которые были использованы при расчете энергетической структуры в первом порядке теории возмущений. Значения энергий  $\varepsilon_x^{(0)}$  и  $\varepsilon_{x'}^{(0)}$ , фигурирующие в (3), заимствованы из различных литературных источников [6, 11–14] и подходящим образом усреднялись.

Значения параметров  $|k_x|$  (безразмерных).  $(n) \equiv x 10^{-n}$ .

$\alpha$	${}^3H_4$				${}^3P_2$	
	$A_1$	$E$	$T_2$	$T_1$	$E$	$T_2$
0.5	1.1	4.1(1)	6.5(1)	1.3	3.4(2)	6.5(2)
1	1.7	1.4	7.4(1)	1.6	2.5(1)	1.6(1)
2	2.2(1)	3.6(1)	4.6(2)	1.3(1)	9.8(2)	7.7(2)
3	2.7(2)	6.8(2)	1.6(3)	3.5(3)	2.1(2)	1.7(2)
4	5.9(3)	2.0(2)	2.0(3)	1.9(3)	6.6(3)	5.5(3)
5	1.9(3)	8.1(3)	1.1(3)	1.3(3)	2.7(3)	2.2(3)
6	8.0(4)	3.9(3)	5.9(4)	7.9(4)	1.3(3)	1.1(3)
7	3.9(4)	2.1(3)	3.4(4)	4.7(4)	7.0(4)	5.9(4)

Таблица 4

Вклад поправок второго порядка для  ${}^3H_4$ -терма (%) и значения  $\delta$  а.у.  $(n) \equiv x 10^{-n}$ 

$m$	$\alpha$							
	0.5	1	2	3	4	5	6	7
$A_1$	160	110	91	16	3.3	1.1	0.5	0.2
$E$	76	89	74	44	24	13	7.8	4.7
$T_2$	110	130	14	5	2.4	1.2	0.6	0.4
$T_1$	100	99	81	31	9.7	3.8	1.8	0.9
$\delta$	3.3(5)	3.6(4)	5.2(5)	2.3(6)	2.3(7)	3.9(8)	9.2(9)	2.7(9)

В соответствии с (3) и табл. 2 рассчитаны все 33 параметра вида  $k_{xx'} = |V_{xm, x'm}| / (\varepsilon_x^{(0)} - \varepsilon_{x'}^{(0)})$ , характеризующие критерии теории возмущений, в функции показателя степени слэтеровской орбитали  $\alpha$ , определяющей радиальную часть одноэлектронной волновой функции. Результаты этих расчетов приведены в табл. 3. Чтобы не загромождать статью, мы приводим не все параметры  $k_{xx'}$ , а лишь их среднеарифметические значения  $k_x$  (для каждого терма и конкретного  $\alpha$ ), которые также отражают реальную ситуацию и имеют вид

$$k_x = \left( \sum_{x' \neq x} k_{xx'} \right) / N_x,$$

где  $N_x$  — число учитываемых в сумме (3) слагаемых.

В табл. 4 приведены данные о полном вкладе поправки второго порядка, вычисленной по формуле (3), в полную поправку к энергии  ${}^3H_4$ -терма (т.е. с учетом ненулевых поправок первого порядка). В этой же таблице приведена величина энергетического зазора  $\delta = \Delta\varepsilon_E^{(2)} - \Delta\varepsilon_{T_2}^{(2)}$ , возникающего в результате расщепления терма  ${}^3P_2$  лишь при учете слагаемых второго порядка теории возмущений (поправки первого порядка здесь равны нулю).

4. Переходя к обсуждению результатов, прежде всего отметим, что, как следует из данных расчета параметров  $k_{xx'}$  и  $k_x$ , выполнение критериев теории возмущений существенно зависит от «радиуса состояния» иона. При  $\alpha \geq 2$  они выполняются достаточно хорошо, в то время как при  $\alpha < 2$  для некоторых термов они могут нарушаться.

Однако, несмотря на возможное выполнение критериев теории, вклад слагаемых более высокого порядка в общую поправку к энергии может быть значительным и превосходить ненулевые добавки от первого порядка теории. Связано это с большим числом слагаемых в сумме (3). Относительный вклад более высоких порядков теории уменьшается с ростом  $\alpha$ , но он может быть еще значительным при  $\alpha \leq 4$ , т.е. при наиболее актуальных значениях  $\alpha$  [5]. Поэтому ошибка в определении положения энергетических термов, полученных с учетом лишь первого порядка теории возмущений, может достигать 50÷100%, и пренебрежение более высокими порядками без специального анализа может оказаться неоправданным. В области малых значений  $\alpha (< 2)$  и вблизи пересечения термов ( $\alpha \approx 3$ ) [5] расстояние между уровнями также определяется поправками второго порядка (даже если поправки первого порядка дают отличный от нуля вклад).

Величина энергетического зазора  $\delta$  между подуровнями расщепленного  $^3P_2$ -терма на несколько порядков величин меньше зазора между подуровнями, возникшими при расщеплении атомных уровней в первом порядке теории возмущений (например, между подуровнями  $E$  и  $T_1$ ,  $A_1$  и  $T_1$  исходного  $^3H_4$ -терма), и составляет  $\approx 10^9 - 10^{10}$  Hz, что соответствует СВЧ-диапазону. Поэтому возникает возможность осуществления двойного оптико-магнитного бесполевого резонанса, так как переходы между уровнями  $E$  и  $T_2$  разрешены под действием магнитной компоненты СВЧ-поля. Наряду с различными методиками оптического детектирования магнитного резонанса для обнаружения таких небольших расщеплений (порядка нескольких микроэлектронвольт) можно использовать и другие оптические методы (см., например, [15]).

#### Список литературы

- [1] Malkin B.Z. // Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions. N.Y.: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1987. P. 15-50.
- [2] Кулагин Н.А., Свиридов Д.Т. Методы расчета электронных структур свободных и примесных ионов. М.: Наука, 1986. 279 с.
- [3] Каминский А.А., Антипенко Б.В. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М.: Наука, 1989. 270 с.
- [4] Каминский А.А. // ДАН СССР. 1991. Т. 319. № 4. С. 870-871.
- [5] Климов А.А., Ройцин А.Б., Чумачкова М.М., Артамонов Л.В. // УФЖ. 1993. Т. 38. № 4. С. 583-589.
- [6] Wensky D.A., Moulton W.G. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 1. P. 423-435; N 10. P. 3957-3969.
- [7] Wong E.Y., Stafsudd O.M., Johnston D.R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. N 3. P. 786-793.
- [8] Judd B.R., Crosswhite H.M., Crosswhite H. // Phys. Rev. 1968. V. 169. N 1. P. 130-138.
- [9] Ройцин А.Б. // УФЖ. 1974. Т. 19. № 7. С. 1216-1218.
- [10] Ройцин А.Б. // ФТП. 1974. Т. 8. № 1. С. 3-29.
- [11] Sarup R., Grozier M.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 1. P. 371-376.
- [12] Carpers H.H., Rast H.E., Buchanan R.A. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 6. P. 2124-2128.
- [13] Carnall W.T., Fields P.R., Sarup R. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 6. P. 2587-2591.
- [14] Crosswhite H.M., Dieke G.H., Carter W.J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N 6. P. 2047-2054.
- [15] Gourdon C., Lavallard P. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 8. P. 4644-4650.