

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОВАЛЕНТНОСТИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ИОНА ЕВРОПИЯ В ДВОЙНЫХ ВОЛЬФРАМАТАХ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л.А. Фомичева¹, А.А. Корниенко², Е.Б. Дунина², М.В. Григорьева²

¹ Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, Минск
E-mail: Famichova@mail.ru

² Витебский государственный технологический университет,
Витебск
E-mail: A A Kornienko@mail.ru

Кристаллы двойных вольфраматов широко применяются в лазерных системах в качестве активных сред. В работе приведены результаты исследования спектральных свойств двойных вольфраматов, активированных ионами Eu^{3+} . Кристаллическая система $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ относится к структурному типу шеелита CaWO_4 . Ион европия замещает ион иттербия, который в ближайшем окружении имеет восемь ионов кислорода. Ион Eu^{3+} занимает позиции с локальной симметрией C_2 . Среди параметров кристаллического поля при точечной симметрии C_2 имеются мнимые, что усложняет теоретические расчеты, поэтому в данной работе вычисления проводились в рамках симметрии C_{2v} .

Гамильтониан в приближении слабого конфигурационного взаимодействия имеет вид:

$$H_{cf} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k \quad (1)$$

При описании штарковской структуры получаем девять параметров кристаллического поля четной симметрии. В приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [1,2]

$$H_{cf} = \sum_{k,q} \left\{ B_q^k + \left(\frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_J} + \frac{\Delta_d^2}{\Delta_d - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(d) + \right. \\ \left. + \sum_i \left(\frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_J} + \frac{\Delta_{ci}^2}{\Delta_{ci} - E_{J'}} \right) \tilde{G}_q^k(c) \right\} C_q^k \quad (2)$$

кроме параметров кристаллического поля четной симметрии добавляется еще шесть параметров кристаллического поля нечетной симметрии, параметры Δ_{ci} , соответствующие энергии конфигурации с переносом заряда, параметр Δ_d , соответствующий конфигурации противоположной четности, а также параметры ковалентности γ_{cf} и γ_{pf} .

Величина вкладов в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [3]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b). \quad (3)$$

Для расчета параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать приближенные выражения [3]:

$$\begin{aligned} \tilde{J}^2(b) &\approx \frac{5}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 + 3\gamma_{\pi f}^2] \\ \tilde{J}^4(b) &\approx \frac{3}{14} [3\gamma_{\sigma f}^2 + \gamma_{\pi f}^2] \\ \tilde{J}^6(b) &\approx \frac{13}{28} [2\gamma_{\sigma f}^2 - 3\gamma_{\pi f}^2] \end{aligned} \quad (4)$$

где γ_{if} ($i = \sigma, \pi$) – параметры ковалентности.

Описание экспериментальных данных [4] в приближении слабого, промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия не позволило получить хорошего согласия теории с экспериментом. Поэтому были выполнены расчеты в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия (2). С помощью гамильтониана (2) для $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ удалось уменьшить среднеквадратичное отклонение по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия. Кроме того, на основе экспериментальных данных по штарковской структуре были получены параметры кристаллического поля нечетной симметрии и параметры ковалентности.

Расчеты показали, что модифицированная теория кристаллического поля (2) более точно описывает штарковскую структуру по сравнению со стандартной теорией и при этом позволяет получить параметры ковалентности.

1. *Dunina E. B., Kornienko A. A., Fomicheva L. A.*// Cent. Eur. J. Phys.2008. Vol. 6, № 3. P. 407–414.
2. *Kornienko A. A., Dunina E. B., Fomicheva L. A.*// Optics and Spectroscopy. 2014. Vol. 116. P. 683–690.
3. *Корниенко А. А.* Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. ВГУ, Витебск, 2003. 128 с.
4. *Loiko P.A., Vilejshikova E.V., Mateos X., Serres J.M. et al.*// J. Lumin. 2017. Vol. 183. P. 217–225