

АНАЛИЗ ШТАРКОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ МУЛЬТИПЛЕТОВ ИОНА Tm^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛЕ YVO_4

Л.А. ФОМИЧЕВА¹, А.А. КОРНИЕНКО², Е.Б. ДУНИНА², Е.В. ПАВЛОВА²

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь
fatichova@mail.ru

²Витебский государственный технологический университет
Московский пр, 72, г. Витебск, 210035, Республика Беларусь
a_a_kornienko@mail.ru

Выполнено описание штарковской структуры мультиплетов иона Tm^{3+} в YVO_4 в различных моделях кристаллического поля. На основе анализа штарковской структуры получены параметры четного и нечетного кристаллического поля и параметры ковалентности.

Ключевые слова: конфигурационное взаимодействие, кристаллическое поле, штарковская структура, лантаноид.

Для описания штарковской структуры мультиплетов в приближении слабого конфигурационного взаимодействия обычно используют гамильтониан:

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

Здесь B_q^k – параметры кристаллического поля, C_q^k – сферические тензоры, действующие на угловые переменные f -электронов.

Для учета влияния возбужденных конфигураций на штарковскую структуру кристаллических систем, активированных f -элементами, расчеты можно выполнять в приближении промежуточного и сильного конфигурационного взаимодействия [1]. Однако для некоторых оксидных систем влияние возбужденных конфигураций настолько сильное, что для его учета необходимо использовать гамильтониан, полученный в приближении аномально сильного конфигурационного взаимодействия [2, 3]:

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

Здесь Δ_d и Δ_{ci} – энергии возбужденной конфигурации противоположной четности типа $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда соответственно; $\tilde{G}_q^k(d)$, $\tilde{G}_q^k(c)$ – параметры, задающие величину вкладов соответствующих возбужденных конфигураций.

Величину вкладов возбужденной конфигурации противоположной четности $4f^{N-1}5d$ в \tilde{G}_q^k можно оценить по формуле [1]:

$$\begin{aligned} \tilde{G}_q^k(d) = & -\frac{2k+1}{2\langle f\|C^k\|f\rangle} \sum_{p',p''} \sum_{t',t''} (-1)^q \begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix} \times \\ & \times \begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix} \langle f\|C^{p'}\|d\rangle \langle d\|C^{p''}\|f\rangle \frac{B_{t'}^{p'}(d)}{\Delta_d} \frac{B_{t''}^{p''}(d)}{\Delta_d}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\langle f\|C^k\|f\rangle, \langle f\|C^{p'}\|d\rangle$ – приведенные матричные элементы сферических тензоров, $\begin{pmatrix} p' & p'' & k \\ t' & t'' & -q \end{pmatrix}, \begin{Bmatrix} p' & p'' & k \\ f & f & d \end{Bmatrix}$ – 3j и 6j коэффициенты векторного сложения углового момента, $B_{t'}^{p'}(d), B_{t''}^{p''}(d)$ – параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Вклад в \tilde{G}_q^k от процессов с переносом заряда задается выражением [1]:

$$\tilde{G}_q^k(c) = \sum_b \tilde{J}^k(b) C_q^{k*}(\Theta_b, \Phi_b). \quad (4)$$

Здесь суммирование осуществляется по лигандам ближайшего окружения; Θ_b, Φ_b – сферические углы, фиксирующие направление на лиганд b.

Для расчета параметров $\tilde{J}^k(b)$ удобно использовать выражения [1]:

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

где γ_{ij} ($i = \sigma, \pi$) – параметры ковалентности соответствующие перескоку электрона из i -оболочки лиганда в f -оболочку лантаноида.

В данной работе выполнен анализ кристаллического расщепления мультиплетов иона Tm^{3+} в YVO_4 с учетом влияния возбужденных конфигураций противоположной четности $4f^{N-1}5d$ и конфигурации с переносом заряда (2). Такой подход позволяет улучшить описание штарковской структуры мультиплетов по сравнению с приближением слабого конфигурационного взаимодействия (1), а также дает возможность на основе экспериментальных данных по штарковской структуре [4] определить параметры ковалентности и параметры кристаллического поля нечетной симметрии.

Список литературы

1. Корниенко А.А. Теория спектров редкоземельных ионов в кристаллах. Курс лекций. Витебск. 2003.
2. Dunina E.B., Kornienko A.A., Fomicheva L.A. // Cent. Eur. J. Phys. 2008. Vol.6, №3. P.407–414.
3. Фомичева Л.А., Корниенко А.А., Дунина Е.Б. // ЖТФ. 2007. Т.77, №10. С.6–10.
4. Lisiecki R., Solarz P., Dominiak-Dzik G. et. al // Phys. Rew. B. 2006. Vol.74. P 035103-1 – 035103-14.