

УДК 537.622.3;537.635

ЭПР И ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ
КОБАЛЬТА В $\alpha\text{-LiIO}_3$

А. А. МИРЗАХАНИЯН, А. К. ПЕТРОСЯН, С. Г. МАЛОЯН

Институт физических исследований АН АрмССР

(Поступила в редакцию 5 января 1983 г.)

Методом испарения растворителя выращены монокристаллы $\alpha\text{-LiIO}_3$, активированные кобальтом. На основе анализа ЭПР-спектра и оптического поглощения показано, что примесный ион входит в решетку в двухвалентном состоянии, образуя парамагнитный центр с аксиальной симметрией ближайшего окружения. Определены значения параметров спин-гамильтониана, рассчитаны величина расщепления в октаэдрическом поле и параметр Рака. Сделан вывод, что ионы кобальта замещают Li^+ в октаэдрическом кислородном окружении с тригональным искажением.

Изучение кристаллов гексагональной модификации йодата лития ($\alpha\text{-LiIO}_3$), активированных ионами переходных металлов, представляет значительный интерес в связи с недавно обнаруженным в этом кристалле эффектом фоторефракции [1]. В настоящей работе впервые приводятся результаты исследования электронного парамагнитного резонанса и оптического поглощения примесных ионов кобальта в $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Монокристаллы йодата лития выращивались методом испарения растворителя с добавлением соли CoCl_2 . Полученные кристаллы имели фиолетовую окраску и содержали $0,001 \div 0,1\%$ ионов кобальта. Измерения ЭПР проводились на спектрометре X-диапазона при температуре жидкого гелия. Наблюдался спектр с эффективным электронным спином $S = 1/2$ и значениями g -фактора около четырех, что характерно для ионов двухвалентного кобальта в октаэдрической координации. Принадлежность сигналов ионам кобальта подтверждалась также сверхтонкой структурой, состоящей из восьми компонент (^{59}Co ядерный спин $I = 7/2$).

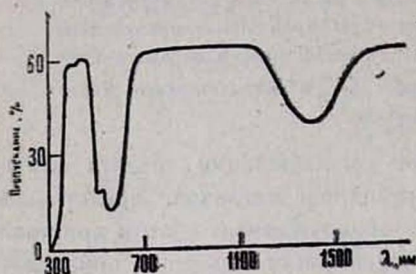
Угловая зависимость ЭПР-переходов хорошо объясняется на основе аксиально-симметричного спин-гамильтониана вида

$$H = g_{\parallel} \beta B_z S_z + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y),$$

где использованы общепринятые обозначения, а ось квантования z совпадает с тригональной осью C_3 йодата лития. Из сравнения экспериментальных данных с результатами расчетов по теории возмущений были найдены следующие значения параметров гамильтониана: $g_{\parallel} = 3,690 \pm 0,005$, $g_{\perp} = 4,655 \pm 0,005$, $A_{\parallel} = (3,66 \pm 0,05)$ мТ, $A_{\perp} = (6,26 \pm 0,05)$ мТ. Отметим, что интервалы между соседними компонентами сверхтонкой структуры не были эквидистантными (в частности, при ориентации $\mathbf{B} \parallel z$), что обусловлено вкладом второй поправки по сверхтонкому взаимодействию [2]. При

4,2 К ширина линий отдельных компонент составляла $2 \div 3$ мТ, и при повышении температуры она, как и следовало ожидать, быстро возрастала вследствие спин-решеточной релаксации.

Вхождение ионов кобальта в решетку $\alpha\text{-LiIO}_3$ в двухвалентном состоянии подтверждается также результатами исследования оптического спектра поглощения, представленного на рисунке. Измерения проводились на спектрофотометрах СФ-8 и СФ-18 при комнатной температуре в неполяризованном свете. Кроме полос, обусловленных поглощением самой решетки йодата лития, были обнаружены два широких пика поглощения — в инфракрасном диапазоне (1400 нм) и в видимой области спектра (560 нм). Эти значения близки к положениям полос поглощения, характерных для Co^{2+} в других кристаллах с октаэдрическим кислородным окружением [2]. При этом первый пик поглощения соответствует переходу из основного состояния ${}^4T_1({}^4F)$ на возбужденный уровень ${}^4T_2({}^4F)$, а полоса в видимой области — переходу ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$. Два слабых пика на 510 и 420 нм, очевидно, следует приписать запрещенным по спину



Оптический спектр поглощения $\alpha\text{-LiIO}_3$: Co^{2+} . $T=300$ К, толщина образца—4,5 мм.

переходам ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^2H)$ и ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^2T_2({}^2H)$ соответственно. По измеренным значениям энергии возбужденных уровней на основе аналитических выражений, приведенных в [3], нами были рассчитаны величина расщепления в октаэдрическом поле ($10 Dq = -8200 \text{ см}^{-1}$) и параметр Рака ($B = 810 \text{ см}^{-1}$) для Co^{2+} в $\alpha\text{-LiIO}_3$. Полученные значения хорошо согласуются с диаграммой энергетических уровней иона Co^{2+} в октаэдрическом поле [4].

Представляется интересным также выяснение механизма замещения ионов Co^{2+} в йодате лития. Учитывая, что ионные радиусы Li^+ и Co^{2+} почти одинаковы (соответственно 74 и 75 пм), естественно предположить, что, как и в случае другого двухвалентного иона Mn^{2+} [5], Co^{2+} замещает Li^+ , образуя вакансию на месте ближайшего иона лития для компенсации заряда. Существенно также, что у кобальта в $\alpha\text{-LiIO}_3$ величина $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ отрицательна. Согласно результатам работы [6], из этого следует, что ближайший кислородный октаэдр сжат вдоль оси третьего порядка. Такое искажение лигандного октаэдра характерно и для других ионов, замещающих Li^+ в решетке йодата лития [7].

Таким образом, методами ЭПР и оптической спектроскопии показано, что примесные ионы кобальта входят в $\alpha\text{-LiIO}_3$ в двухвалентном состоянии, образуя парамагнитный центр с аксиальной симметрией ближайшего окружения.

Авторы выражают благодарность В. А. Важенину и А. П. Потапову за помощь при проведении ЭПР-измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полюсян А. Р., Уюкин Е. М., Добржанский Г. Ф. ФТТ, 24, 3621 (1982).
2. Абрагам А., Блинн Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, Изд. Мир, М., 1972, т. 1.
3. Reinen D. Z. Anorg. Allgem. Chemie, 327, 238 (1964).
4. Rao J. L., Purandar K. Acta Phys. Pol., A62, 337 (1982).
5. Daraselia D. M., Bräuer A. Phys. Stat. Sol. (b), 109, 223 (1982).
6. Васюков В. Н., Лукин С. Н., Цинцадзе Г. А. ФТТ, 24, 3501 (1982).
7. Мирзаханян А. А. ФТТ, 23, 2452 (1981).

α -LiIO₃-ՈՒՄ ԿՈՐԱՆՏԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԱՅԻՆ ԻՈՆՆԵՐԻ ԷՊՌ-Ն ԵՎ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՍՊԵԿՏՐՈՂ

Ա. Ա. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ, Ա. Կ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Գ. ՄԱԼՈՅԱՆ

ԷՊՌ-ն և օպտիկական սպեկտրոսկոպիայի մեթոդներով հետազոտված են կորալտով ակտիվացված α -LiIO₃ միաբյուրեղները, ծույց է տրված, որ խառնուրդային իոնը մտնում է բյուրեղական ցանցի մեջ որպես Co^{2+} , կազմելով պարամագնիսական կենտրոն, որի մոտակա շրջակայքը ունի արտիալ սիմետրիա:

EPR AND OPTICAL SPECTRUM OF COBALT IMPURITY IONS IN α -LiIO₃

A. A. MIRZAKHANYAN, A. K. PETROSYAN, S. G. MALOYAN

Single crystals of α -LiIO₃ doped with cobalt were investigated by means of EPR and optical spectroscopy. It was shown that the impurity ion injected into the lattice as Co^{2+} formed a paramagnetic centre axially symmetric with the nearest environment.