

УДК 535.343.2;537.635

ЭФФЕКТ ЯНА—ТЕЛЛЕРА В ТРИГОНАЛЬНОМ ПОЛЕ:  
ИОН  $Cu^{2+}$  В МОНОКРИСТАЛЛЕ  $\alpha-LiIO_3$ 

В. Э. АРУТЮНЯН, А. К. ПЕТРОСЯН, Э. Г. ШАРОЯН

Институт физических исследований АН АрмССР

Р. М. ХАЧАТРЯН

Кироваканский химический завод им. А. Ф. Мясникяна

(Поступила в редакцию 10 августа 1983 г.)

Измерены спектры ЭПР и оптического поглощения иона  $Cu^{2+}$  в монокристалле  $\alpha-LiIO_3$ . Экспериментальные результаты объясняются проявлением статического и динамического эффектов Яна-Теллера (ЯТ) в тригональном поле. Проведено прямое измерение ЯТ-расщепления основного и возбужденного  $E_T$  уровней иона  $Cu^{2+}$ , с помощью которых определены энергии ЯТ-стабилизации. Найденны параметры кристаллического поля  $\Delta = 10 Dq$ ,  $v$  и  $v'$ . Приводится диаграмма энергетических уровней иона  $Cu^{2+}$  в  $\alpha-LiIO_3$ .

## 1. Введение

В связи с широким использованием монокристаллов йодата лития гексагональной модификации  $\alpha-LiIO_3$  в квантовой электронике в последнее время интенсивно исследуется влияние различных примесей на физические свойства этих кристаллов. ЭПР исследования  $\alpha-LiIO_3$ , допированного ионами  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ , показали, что эти парамагнитные ионы находятся в позициях, имеющих тригональную симметрию [1—3]. Эффект Яна—Теллера (ЭЯТ) в поле тригональной симметрии имеет ряд особенностей по сравнению с ЭЯТ в кубическом поле [4], и поэтому исследование спектров ЭПР и оптического поглощения ЯТ ионов в монокристалле  $\alpha-LiIO_3$  представляет несомненный интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию  $Cu^{2+}$  в  $\alpha-LiIO_3$ . Детально исследованы спектры ЭПР в интервале 77—300 К и спектры оптического поглощения в ближней ИК области. Некоторые результаты настоящей работы были представлены в [5]. Результаты подробных исследований спектров ЭПР  $\alpha-LiIO_3 : Cu^{2+}$  в области низких температур (4—77 К) будут приведены в следующей публикации.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы йодата лития гексагональной модификации  $\alpha-LiIO_3$  с примесью ионов меди выращивались методом испарения на установках ВРК-2 и содержали 0,04 вес. % примеси. Примесь  $Cu^{2+}$  вводилась в кис-

мый раствор  $\alpha\text{-LiIO}_3$  ( $\text{pH} \approx 2$ ) в виде раствора  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ . Спектры ЭПР снимались на серийном радиоспектрометре X-диапазона РЭ-1306. Оптические спектры поглощения измерялись на двухлучевом спектрометре АКТА-МIV фирмы «Бекман» в диапазоне  $3300\text{--}15000\text{ см}^{-1}$ . Кристаллы  $\alpha\text{-LiIO}_3$  относятся к гексагональной сингонии, гексагонально-пирамидальному классу симметрии, точечной группе  $C_6(L_6)$ . В структуре монокристалла ионы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку. Ионы лития расположены в кислородных октаэдрах, образуя цепочку, параллельную оси шестого порядка  $C_6$ . По данным [6] они смещены относительно центрального положения вдоль этой оси на  $0,034\text{ \AA}$ .

### 3. Экспериментальные результаты

Спектры ЭПР  $\alpha\text{-LiIO}_3\text{:Cu}^{2+}$  в температурном интервале  $5\text{--}30\text{ К}$  состоят из трех групп кватрето, обусловленных сверхтонкой структурой (ядерный спин изотопов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  есть  $I=3/2$ ). Симметрия парамагнитных центров (ПЦ) —  $C_s$ , магнитные оси  $z$  составляют одинаковые углы  $\gamma \sim 60^\circ$  относительно оси  $C$ . При  $H \parallel C$  все три ПЦ становятся магнитно-эквивалентными. С повышением температуры образца, начиная с  $4,2\text{ К}$ , интенсивность линий падает и при  $35\text{ К}$  сигналы практически не регистрируются. При  $40\text{ К}$  в спектре появляется широкая одиночная линия аксиальной симметрии с магнитной осью  $z$ , совпадающей с осью  $C$  монокристалла.

Спектр ЭПР иона  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\alpha\text{-LiIO}_3$  в интервале  $40\text{--}300\text{ К}$  описывается спин-гамильтонианом аксиальной симметрии с эффективным спином  $S=1/2$  и с  $g$ -факторами  $g'_1 = 2,210 \mp 0,005$  и  $g'_2 = 2,245 \mp 0,005$ . Значения  $g$ -факторов не зависят от температуры. При  $77\text{ К}$  линия поглощения имеет гауссовую форму. С повышением температуры форма кривой меняется и при  $T > 250\text{ К}$  она практически полностью описывается лоренцевой формой, что указывает на релаксационный характер уширения.

На рис. 1 приведена температурная зависимость ширины линии для двух ориентаций магнитного поля относительно оси  $C$ . По уширению сигнала ЭПР в интервале температур  $77\text{--}300\text{ К}$  оценено время релаксации:  $T_2^{-1}(\text{с}^{-1}) = 0,24 \cdot \pi g \cdot 10^6 \cdot \Delta H_d$  (мТ), где  $\Delta H_d = (\Delta H_{\text{эксп}}^2 - \Delta H_r^2) / \Delta H_{\text{эксп}}$ ,  $\Delta H_r$  — ширина линии при  $77\text{ К}$ . Скорость релаксации в этом температурном интервале может быть представлена как активационной зависимостью  $T_2^{-1} = (T_2)_0^{-1} \exp(-\Delta E/kT)$ , так и степенной зависимостью  $T_2^{-1} = CT^n$ . Как следует из рис. 1, скорость релаксации хорошо описывается выражениями

$$T_2^{-1}(\text{с}^{-1}) = 10^{2,2} T^3 \text{ и } T_2^{-1}(\text{с}^{-1}) = 10^2 T^3 \quad (1)$$

соответственно при  $\theta = 0$  и  $90^\circ$  (кривые 3 и 4). При этих ориентациях значения  $T_2^{-1}$  могут быть представлены также формулами  $T_2^{-1}(\text{с}^{-1}) = 3,5 \cdot 10^{10} \exp(-0,06 \text{ эВ}/kT)$  и  $T_2^{-1}(\text{с}^{-1}) = 3 \cdot 10^{10} \exp(-0,06 \text{ эВ}/kT)$ . При  $300\text{ К}$  сигнал уширяется настолько, что практически не регистрируется.

Спектр оптического поглощения монокристалла  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , допированного медью, при комнатной температуре в ближней ИК области приве-

ден на рис. 2. Он состоит из двух симметричных линий с максимумами на частотах  $4400 \text{ см}^{-1}$  и  $13300 \text{ см}^{-1}$  и одной широкой полосы вблизи  $10000 \text{ см}^{-1}$ . Последняя состоит из двух симметричных линий на частотах

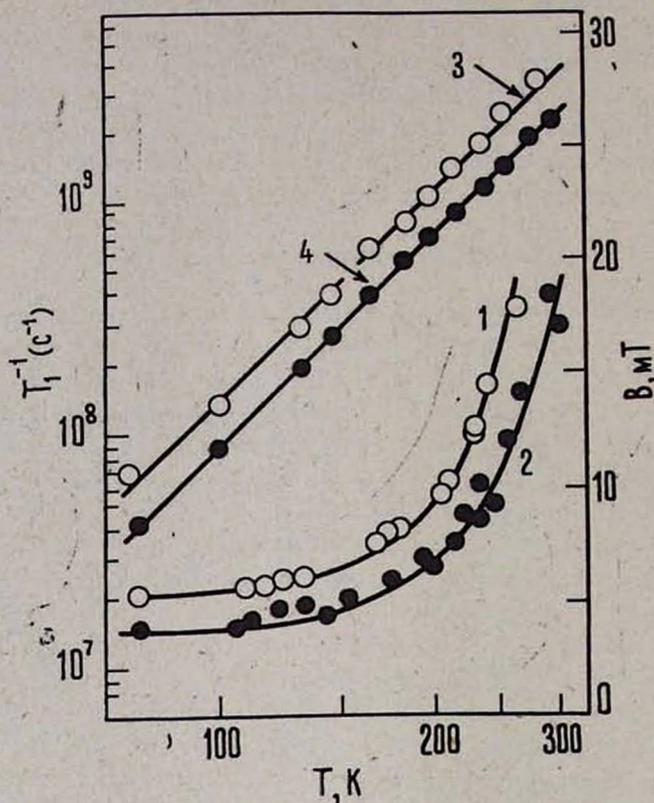


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР и скорости ион-решеточной релаксации  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\alpha\text{-LiIO}_3$ : 1, 3 —  $\theta = 0$  ( $\text{H} \parallel \text{C}$ ); 2, 4 —  $\theta = 90^\circ$  ( $\text{H} \perp \text{C}$ ).

$9440 \text{ см}^{-1}$  и  $10900 \text{ см}^{-1}$  с полуширинами, равными  $2150 \text{ см}^{-1}$ . Полуширины линий на частотах  $4400$  и  $13300 \text{ см}^{-1}$  соответственно равны  $2150$  и  $850 \text{ см}^{-1}$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Наличие в спектре ЭПР трех линий одинаковой интенсивности при низких температурах, их исчезновение, появление одиночной усредненной линии и быстрое ее уширение с повышением температуры — все это указывает на наличие ЭЯТ в  $\alpha\text{-LiIO}_3 : \text{Cu}^{2+}$ . При низких температурах, очевидно, заселены основные уровни минимумов адиабатического потенциала, и поэтому в спектре ЭПР наблюдаются три линии одинаковой интенсивности. При повышении температуры происходят реориентационные переходы между искаженными конфигурациями, приводящие к усредненному спектру в виде одиночной широкой линии. Характер симметрий низкотемпературных и высокотемпературного ПЦ указывает на ЭЯТ в тригональном поле [4].

В [7, 8] показано, что ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  в решетке монокристалла  $\alpha-LiIO_3$  замещают ионы  $Li^+$  с образованием при низких температурах близлежащих литиевых вакансий по оси  $C$  для сохранения электроней-

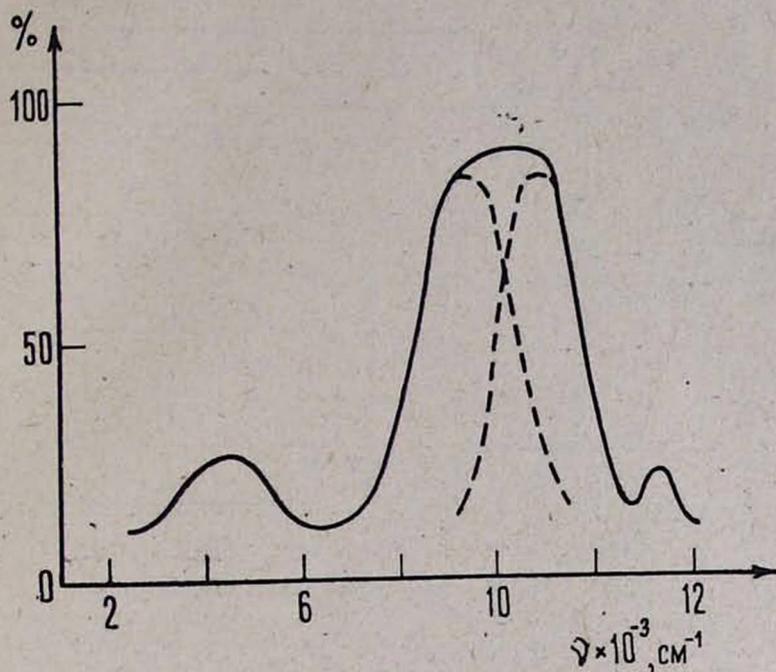


Рис. 2. Спектры оптического поглощения  $\alpha-LiIO_3 : Cu^{2+}$ .

тральности кристалла. Очевидно, что и ионы  $Cu^{2+}$  в  $\alpha-LiIO_3$  также замещают ионы  $Li^+$  с образованием близлежащей вакансии по оси  $C$ , которая должна привести к дополнительному тригональному искажению октаэдрического комплекса  $CuO_6$ . Это искажение симметрично относительно магнитных осей  $z$  низкотемпературных ПЦ и приводит к одинаковому изменению глубин минимумов адиабатического потенциала. Эквивалентность минимумов на поверхности адиабатического потенциала подтверждается небольшим интервалом температур  $\Delta T \leq 10^\circ$ , в котором совершается переход от статического ЭЯТ к динамическому. В случае неэквивалентных минимумов этот интервал значительно больше: например, в  $LiNbO_3 : Cu^{2+}$   $\Delta T \approx 140^\circ$  [9].

Экспоненциальное уширение сигнала ЭПР в высокотемпературном интервале в [10] было использовано для определения энергии  $E_{ЯТ}$  ЯТ-стабилизации и времени жизни возбужденного состояния. Они отождествлялись соответственно с  $\Delta E$  и  $(T_2)_0$ . В нашем случае, как это будет видно далее из анализа оптических спектров,  $E_{ЯТ} = 1100 \text{ см}^{-1}$ , что более чем вдвое больше  $\Delta E = 0,06 \text{ эВ} \approx 485 \text{ см}^{-1}$ . Очевидно релаксация в  $\alpha-LiIO_3 : Cu^{2+}$  обусловлена не орбаховскими процессами, а двухфононными рамановскими процессами, определяющими времена реориентаций ян-теллеровских искажений и имеющими кубическую зависимость от температуры [11] (см. выражения (1)).

Для объяснения оптических спектров поглощения, приведенных на рис. 2, предлагается схема энергетических уровней  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , изобра-

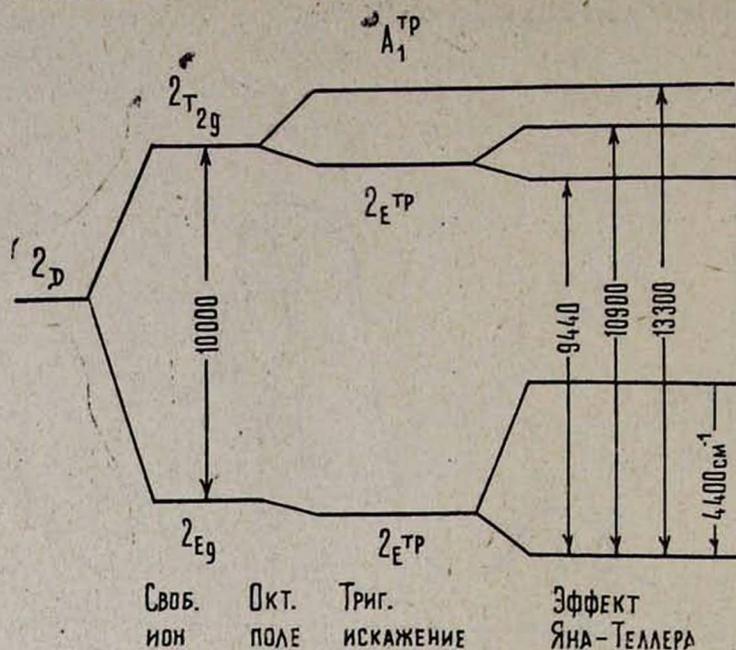


Рис. 3. Схема энергетических уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристалле  $\alpha\text{-LiIO}_3$ .

женная на рис. 3. Значения энергий уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$  в тригональном поле даются выражениями

$$\begin{aligned}
 W_1[|^2E_g(^2E^{TP})\rangle] &= -\frac{1}{10}\Delta - \frac{1}{6}v - \frac{1}{2}\sqrt{\left(\Delta - \frac{1}{3}v\right)^2 + 4|v'|^2}, \\
 W_2[|^2T_{2g}(^2E^{TP})\rangle] &= -\frac{1}{10}\Delta - \frac{1}{6}v + \sqrt{\left(\Delta - \frac{1}{3}v\right)^2 + 4|v'|^2}, \\
 W_3[|^2T_{2g}(^2A_1^{TP})\rangle] &= \frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}v,
 \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\Delta$ ,  $v$  и  $v'$  — параметры кристаллического поля.

ЭЯТ приводит к дальнейшему расщеплению уровней  $^2E^{TP}$ . Энергия  $E_{ЯТ}$  ЯТ-стабилизации для основного уровня  $^2E^{TP}$  составляет  $1/4$  часть ЯТ-расщепления. Это соотношение с точностью до взаимодействия с уровнем  $A_1^{TP}$  верно и для возбужденного уровня  $^2E^{TP}$ . Наличие одних оптических переходов недостаточно для определения параметров кристаллического поля  $\Delta$ ,  $v$  и  $v'$  и энергий ЯТ-стабилизации основного и возбужденного  $^2E^{TP}$ -уровней. В [4] было показано, что для определения вышеуказанных параметров можно воспользоваться ЭПР данными, а именно, измерением отклонений магнитных осей  $z$  низкотемпературных ПЦ от оси правильного октаэдра:  $\delta\gamma = \gamma - \gamma_0$ , где  $\gamma = z/\hat{C}$ , а  $\gamma_0 = 54,7^\circ$ . ЭЯТ в три-

гональном поле дает возможность экспериментально измерить  $\delta\gamma$ , которое зависит также от параметров кристаллического поля [4]:

$$\delta\gamma = - \frac{v'}{\Delta - \frac{1}{3}v} \quad (3)$$

Значение  $\delta\gamma$  может быть выражено и через  $g$ -факторы высокотемпературного и низкотемпературных ПЦ:

$$\delta\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{g'_\parallel - g'_\perp}{g_\perp - g_\parallel} \quad (4)$$

Формула (4) получена из соотношений между высокотемпературными и низкотемпературными  $g$ -факторами

$$g'_\parallel = g_\parallel \cos^2\gamma + g_\perp \sin^2\gamma, \quad (5)$$

$$g'_\perp = \frac{1}{2} (g_\parallel \sin^2\gamma + g_\perp \cos^2\gamma + g_\perp)$$

разложением тригонометрических функций в ряд по параметру  $\delta\gamma = \gamma - \gamma_0$ . Полагая  $g_\parallel = 2,4$  и  $g_\perp = 2,1$ , имеем  $\delta\gamma \approx 5^\circ$ . Используя формулы (3) и (2), а также учитывая, что  $E_{\text{ЯТ}} = 1/4 \Delta_{\text{ЯТ}}$ , получаем следующие значения для параметров кристаллического поля:  $\Delta = 10000 \text{ см}^{-1}$ ,  $v = 3500 \text{ см}^{-1}$  и  $v' = -700 \text{ см}^{-1}$ .

Энергия ЯТ-стабилизации для основного уровня  ${}^2E_{\text{Тр}}$  равна  $E_{\text{ЯТ}} = 1100 \text{ см}^{-1}$ . Насколько нам известно, это первое прямое измерение наряду с  $\text{LiNbO}_3: \text{Cu}^{2+}$  [4] ЯТ-расщепления основного состояния  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах. Причиной разрешения этого перехода в наших экспериментах по сравнению с кубическими кристаллами является, очевидно, наличие тригональной компоненты кристаллического поля в  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , которая смешивает основное состояние  ${}^2E_{\text{Тр}}$  с возбужденным. Значение ЯТ-расщепления возбужденного уровня  ${}^2E_{\text{Тр}}$  равно  $1460 \text{ см}^{-1}$ .

Авторы выражают благодарность Л. П. Тамбовцевой за выращивание монокристаллов и М. Барану за помощь при проведении низкотемпературных ЭПР измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bräuer A., Karthe W. Phys. St. Sol. (b), 59, K 131 (1973).
2. Martirosyan V. O. et al. Phys. St. Sol. (b), 72, 441 (1975).
3. Karthe W. Phys. St. Sol. (b), 81, 323 (1977).
4. Petrosyan A. K., Khachatryan R. M., Sharoyan E. G. Phys. St. Sol. (b), in press.
5. Шароян Э. Г. и др. Тезисы докл. VII Всесоюзного симпозиума по спектроскопии кристаллов, Ленинград, 1982, с. 149.
6. Эмиралиев А. и др. Кристаллография, 18, 1177 (1973); 21, 391 (1976).
7. Daraselia D. M., Bräuer A., Böttcher R. Proc. 20th Congress AMPERE, Tallin, 1978, p. 224.
8. Броер А., Дараселия Д. М. ФТТ, 19, 1250 (1977).
9. Петросян А. К., Хачатрян Р. М., Шароян Э. Г. ФТТ, 26, 22 (1984).

10. Höchli U., Müller K. A. Phys. Rev. Lett., 12, 730 (1964).

Höchli U., Müller K. A., Wyslyng P. Phys. Lett., 15, 5 (1965).

11. Ham F. S. In Electron Paramagnetic Resonance. Ed. by S. Geschwind, New York, Plenum, 1972.

ՅԱՆ-ՔԵԼԼԵՐԻ ԻՖԵԿՏԸ ՏՐԻԳՈՆԱԼ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԴԱՇՏԵՐՈՒՄ.  
 $Cu^{2+}$  ԻՈՆԸ  $\alpha-LiIO_3$  ՄԻԱԲՅՈՒՐԵՂՈՒՄ

Վ. Զ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ա. Կ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Է. Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Չափված են պղնձի երկվալինա իոնների օպտիկական և էՊՌ կլանման սպեկտրները լիթումի յոդատի հեքսագոնալ տարատեսակի ( $\alpha-LiIO_3$ ) միաբյուրեղում: Փորձնական արդյունքները բացատրված են տրիգոնալ դաշտերում Յան-Քելլերի (ՅՔ) ստատիկ և դինամիկ էֆեկտների առկայությամբ: Պղնձի երկվալինա իոնների համար ուղղակիորեն չափված են հիմնական ու զրգրված  $E^e$  մակարդակների ՅՔ ճեղքումները և որոշված են կայունացման էներգիաները: Լիթումի յոդատում պղնձի երկվալինա իոնների համար ներկայացված է էներգետիկ մակարդակների սխեման և որոշված են բյուրեղական դաշտի  $\Delta=10 Dq$ ,  $v$  և  $v'$  պարամետրերը:

JAHN—TELLER EFFECT IN A TRIGONAL FIELD:  
 $Cu^{2+}$  IONS IN  $\alpha-LiIO_3$  SINGLE CRYSTALS

V. Z. HARUTYUNYAN

A. K. PETROSYAN,

E. G. SHAROYAN, R. M. KHACHATRYAN

EPR and optical absorption spectra of  $Cu^{2+}$  in  $\alpha-LiIO_3$  single crystals were measured. The experimental results were treated in terms of static and dynamic Jahn—Teller effects in the trigonal field. Direct measurements of JT splitting of  $E^{tr}$  ground and excited levels of  $Cu^{2+}$  ion were carried out, from which the JT stabilization energies were obtained. The crystal field parameters  $\Delta=10 Dq$ ,  $v$  and  $v'$  were determined. The diagram of  $Cu^{2+}$  energy levels in  $\alpha-LiIO_3$  is given.