

ЭПР $\text{Eu}^{151,153}$ в SrMoO_4 и определение знаков параметров спинового гамильтониана при разных температурах

© А.Д. Горлов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

E-mail: Anatoliy.Gorlov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2014 г.
В окончательной редакции 18 апреля 2014 г.)

Исследованы спектры ЭПР-примесных центров Eu^{2+} в кристаллах SrMoO_4 в температурном диапазоне 1.8, 100–300 К. Симулирована сверхтонкая структура для $\text{Eu}^{151,153}$ разных ЭПР переходов, наблюдаемых на эксперименте при различных температурах и ориентациях внешнего магнитного поля. Определен единственный набор всех параметров спинового гамильтониана при известном знаке параметров A_i сверхтонкого взаимодействия. Обнаружено, что диагональные параметры спинового гамильтониана $|b_n^0|$ уменьшаются с ростом температуры, однако параметр b_4^4 растет. Результаты исследований показали, что $|b_2^0(T)/P_2^0(T)| \sim \text{const}$ для $\text{Eu}^{151,153}$ в данном монокристалле.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код проекта 2457) на оборудовании Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ УрФУ.

1. Введение

Интерес к исследованиям оптических и ЭПР-спектров в кристаллах со структурой шеелита (MeWO_4 , MeMoO_4) с примесью редкоземельных металлов (РЗМ) не ослабевает до сих пор, поскольку связан с разработкой новых эффективных материалов для лазерной физики, акустооптики [1]. Молибдаты с примесью европия являются перспективными материалами для использования в светоизлучающих диодах, термографии [2–5].

Известно [1], что замедление процессов релаксации при увеличении ионного радиуса в ряду Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и параметров кристаллической решетки, связанное с возрастанием частоты полносимметричных колебаний группы $[\text{WO}_4, \text{MoO}_4]$, приводит к сужению линий комбинационного рассеяния. Эти эффекты непосредственно связаны со стационарными вкладами в расщепление основного состояния РЗМ и динамическими процессами вблизи примесных центров.

Константы спинового гамильтониана (СГ), описывающие спектр ЭПР примесных центров, связаны как с координатами, так и с частотами колебаний узлов кристаллической решетки, амплитуда которых зависит от ее температуры [6–8]. Следовательно, экспериментальные зависимости $b_n^m(T)$ параметров начального расщепления основного состояния примеси и констант, описывающих сверхтонкую структуру (СТС) сигналов ЭПР, дают информацию о такой связи и могут служить опорными данными при тестировании теоретических моделей о динамических и статических взаимодействиях вблизи РЗМ. Такого рода исследования были целью данной работы.

Выбор примесных центров Eu^{2+} в монокристаллах SrMoO_4 (с природным содержанием нечетных изотопов $\text{Eu}^{151,153}$) связан с тем, что ЭПР-спектр этого иона в S -состоянии наблюдается в широком температурном

диапазоне, а наличие заметных квадрупольных моментов изотопов позволяет получить дополнительно зависимость $P_2^0(T)$ (параметр квадрупольного взаимодействия, обусловленный градиентом кристаллического поля на примеси). Аналогичные исследования для других ионов в S -состоянии (Mn^{2+} и Gd^{3+}) в шеелитовых структурах хорошо представлены в литературе, однако имеется всего одна работа [6], где изучена зависимость от температуры параметров $b_n^m(T)$ для нечетных изотопов Eu^{2+} в CaWO_4 . Результаты [6] указали на существенное изменение $b_2^0(T)$, вплоть до смены знака, что, несомненно, связано с температурной зависимостью параметров решетки и фононного спектра. Пока нет никаких удовлетворительных оценок зависимости параметров СГ от T для Eu^{2+} в CaWO_4 . Новые экспериментальные данные для Eu^{2+} в изоструктурных кристаллах, на наш взгляд, необходимы для более полного понимания механизмов, приводящих к температурным изменениям энергетической структуры примеси.

В методическом плане получение достоверных данных о параметрах b_n^m из ЭПР-спектров $\text{Eu}^{151,153}$ в кристаллах, где РЗМ находится в узлах с локальной симметрией ниже кубической, достаточно сложно. Суперпозиция резонансных сигналов одновременно от двух изотопов Eu^{2+} (электронный спин $S = 7/2$, ядерный — $I = 5/2$) с разными параметрами сверхтонкого (СТВ) A_i и квадрупольного взаимодействий усложняет СТС. Неверная идентификация наблюдаемых компонент структуры приводит к ошибкам в определении параметров СТВ A_i (пример — работа [9], где завышено значение A_{\perp} для $\text{Eu}^{151,153}$ в PbWO_4). Исходя из этого, мы приводим вид СТС некоторых ЭПР-переходов $\text{Eu}^{151,153}$ в SrMoO_4 в разных ориентациях внешнего магнитного поля \mathbf{H} . Ранее в работах [7,8] были даны выражения для величин магнитного поля H_{res} для СТС-компонент,

Параметры спинного гамильтониана для $\text{SrMoO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (в МГц)

T, K	1.8	100	147	200	250	300
g_{\parallel}	1.991(1)	1.9913(5)	1.9915(7)	1.9914(5)	1.9914(5)	1.9912(5)
g_{\perp}	1.990(1)	1.9907(5)	1.9906(6)	1.9905(5)	1.9905(6)	1.9904(8)
b_2^0	814(2)	813.8(5)	813.1(4)	810.2(5)	807.0(5)	804.2(4)
b_4^0	-23.5(8)	-23.0(2)	-22.6(3)	-21.8(3)	-21.2(2)	-20.8(4)
b_6^0	0.65(35)	0.6(1)	0.6(2)	0.6(3)	0.6(2)	0.6(2)
b_4^4	64(8)	67.5(8)	70.0(7)	72.5(8)	74.3(8)	77.1(7)
Eu ¹⁵¹						
A_{\parallel}	-102.3(9)	-102.2(4)	-102.0(4)	-101.7(4)	-101.6(5)	-101.6(5)
A_{\perp}	-102.2(9)	-101.5(4)	-100.9(4)	-101.0(4)	-100.9(5)	-100.9(5)
P_2^0	-10.9(6)	-10.7(4)	-10.7(4)	-10.7(4)	-10.7(5)	-10.7(5)
$ b_2^0/P_2 $	75(5)	76.2(30)	76.4(27)	75.8(29)	75.6(36)	75.3(34)
Eu ¹⁵³						
A_{\parallel}	-45(2)	-45.4(4)	-45.2(4)	-45.1(4)	45.0(4)	-45.0(4)
A_{\perp}	-45(2)	-45.0(4)	-44.9(4)	-45.0(4)	-45.0(4)	-44.9(4)
P_2^0	-27.8(9)	-27.8(4)	-27.8(4)	-27.7(4)	-27.7(5)	-27.6(5)
$ b_2^0/P_2 $	29.3(10)	29.3(4)	29.2(5)	29.2(4)	29.1(5)	29.1(5)

Примечание. $b_6^4, b_6^6 \sim 0(2)$ при всех температурах, g_n — табличные.

определяемых с помощью теории возмущений до добавок второго порядка для $S = 1/2$, которые позволяют определить также относительные знаки параметров спинного гамильтониана. Однако, как уже указывалось в [6], описание как спектров ЭПР Eu^{2+} в CaWO_4 , так и СТС-сигналов с помощью теории возмущений (до второго порядка) слишком неточно (для нашего кристалла отклонения $\Delta H \sim 3-15 \text{ G}$ в величинах H_{res}). Симуляция экспериментального вида СТС для ЭПР-переходов в разных ориентациях \mathbf{H} , описанная нами в [10], опирается на численную диагонализацию энергетической матрицы (48 порядка для $\text{Eu}^{151,153}$). Это позволяет достаточно просто определять величины и относительные знаки всех параметров, необходимых для описания экспериментального спектра ЭПР для спинов $S > 1/2$ и $I > 1/2$ при любой температуре. Этот способ хорошо применим для примесных центров, находящихся в узлах с локальной симметрией ниже кубической, где величина P_2^0 , определяемая градиентом кристаллического поля, заметно влияет на вид СТС-сигналов ЭПР.

Параметры b_n^m при $T = 300 \text{ K}$ этого кристалла приведены в [11], и они совпадают с данными таблицы. Частично результаты этой работы изложены в [12].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные исследования спектров ЭПР в разных ориентациях \mathbf{H} проведены на спектрометре Bruker EMX plus в 3 см-диапазоне. Записывались первые производные сигналов ЭПР, которые затем численно дифференцировались. Полученные таким способом вторые

производные сигналов $Y''(H)$ приведены на всех рисунках работы. Изученные кристаллы выращены методом Чохральского с примесью 0.1 wt.% EuO в шихте.

Экспериментальные ЭПР-спектры Eu^{2+} в SrMoO_4 в разных ориентациях \mathbf{H} демонстрируют тетрагональную локальную симметрию примесного центра, что указывает на локализацию его в узле Sr^{2+} в кристалле. Хотя локальная симметрия положения $\text{Sr}^{2+}-\text{S}_4$, спектры ЭПР хорошо описываются спиновым гамильтонианом для более высокой симметрии D_{2d} , что ранее отмечено в [6,10,11]. Использована система координат с $\mathbf{Z} \parallel \text{S}_4$ — главной оси симметрии кристалла, а направления \mathbf{X} и \mathbf{Y} в перпендикулярной плоскости задавались экстремумами угловой зависимости ЭПР-переходов (минимум высокополюсового сигнала в плоскости xy соответствует оси \mathbf{X}). Тензор СТВ можно представить как диагональный с параметрами $A_z = A_{\parallel}$ и $A_x = A_y = A_{\perp}$, а квадрупольное взаимодействие задается одним параметром P_2^0 [7,8]

$$\begin{aligned}
 H = & 1/3 b_2^0 O_2^0 + 1/60 (b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) \\
 & + 1/1260 (b_6^0 O_6^0 + b_6^4 O_6^4 + b_6^6 O_6^6) + g\beta(\mathbf{HS}) \\
 & + \text{SAI} + 1/3 P_2^0 O_2^0(I) - g_n \beta_n (\mathbf{HI}). \quad (1)
 \end{aligned}$$

Все обозначения в (1) стандартные [7,8]. Параметры b_n^m , описывающие спектры ЭПР нечетных изотопов Eu^{2+} при любой температуре, определялись путем численной минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных положений „центра тяжести“ СТС-сигналов. Направления \mathbf{H} задавались углами Θ и φ ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ соответствует $\Theta = 0, \varphi = 0$, $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}-\Theta = 90^\circ, \varphi = 0, 45^\circ$).

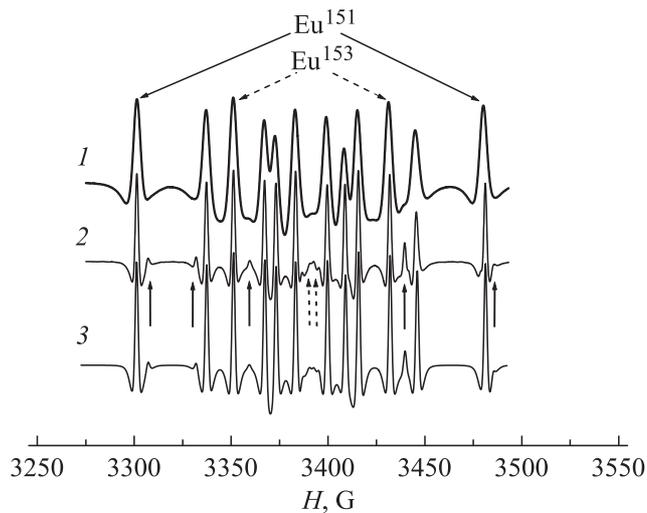


Рис. 1. Экспериментальная СТС (1) — $T = 300$ К, (2) — $T = 100$ К перехода $|1/2, m_1\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_2\rangle$ ($Y''(H)$ при $\Theta = 0, \varphi = 0$). Сплошные (для Eu^{151}) и штриховые (для Eu^{153}) стрелки снизу указывают на запрещенные переходы с $|\Delta m| = 1$, возникающие из-за малого разброса направлений оси S_4 в кристалле. 3 — симулированная структура ($T = 100$ К) при $A < 0, P < 0$ и $\Theta = 0.8^\circ, \varphi = 0$.

Константы $A_{\parallel}, A_x = A_y = A_{\perp}$ и P_2^0 (далее $P_2^0 = P$, а $A = A_{\parallel} \approx A_{\perp}$) нечетных изотопов определялись также, как и в [10]. Разность между экспериментальными и рассчитанными положениями компонент СТС ≤ 1.5 Г, для относительных — на порядок выше.

В спектрах ЭПР Eu^{2+} в SrMoO_4 в разных ориентациях \mathbf{H} наблюдаются как интенсивные разрешенные переходы $|M_1 m_1\rangle \leftrightarrow |M_2 m_2\rangle$ с $\Delta M = M_1 - M_2 \approx -1, \Delta m = m_1 - m_2 \approx 0$, так и слабые запрещенные с $|\Delta M| \geq 1, |\Delta m| \approx 1.2$ (см. рис. 1–4). Здесь M_i — проекции электронного спина, а m_i — проекции ядерного спина, характеризующие уровни энергии $E(M_i m_i)$, причем $E(M_1 m_1) < E(M_2 m_2)$. Наиболее интенсивные запрещенные переходы наблюдаются в области низких магнитных полей при любых направлениях \mathbf{H} из-за эффективного смешивания электронно-ядерных состояний, зависящего от недиагональных членов спинного гамильтониана. Квадрупольное взаимодействие практически не влияет на вероятность при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$, поскольку входит в диагональные члены энергетической матрицы. В других ориентациях оно существенно включается в смешивание ядерных состояний [7,8] и работает внутри мультиплета M , где $\Delta E = E(M m_1) - E(M m_2) \sim A$ (при $A > P$). Все это приводит к значительному увеличению вероятности переходов с $|\Delta m| \approx 1, 2$, причем их положения становятся несимметричными относительно центра СТС и зависят от знака P .

2.1. $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$. В данной ориентации наблюдается наиболее разрешенная СТС (компоненты с полушириной от 2.3–10 Г ($T = 100$ К) и 4–12 Г ($T = 300$ К) на разных переходах. Температурные изменения в спектрах ЭПР

$\text{Eu}^{151,153}$ при понижении температуры заключались в изменении положений центров СТС-сигналов, в малом уменьшении полуширины СТС-компонент и увеличении ΔH_{\max} (~ 1 Г) величины расщепления между крайними компонентами СТС одного перехода для всех разрешенных переходов (см. рис. 1). Для разных запрещенных переходов с $|\Delta M| > 1, |\Delta m| \approx 1, 2$ $\Delta H_{\max}(T)$ для Eu^{151} как увеличивалось, так и уменьшалось. Такое различие в поведении ΔH_{\max} для этих переходов связано с тем, что положения СТС-компонент определяются как диагональными, так и недиагональными членами СГ, а конкуренция между температурными изменениями этих вкладов может приводить к разной зависимости $\Delta H_{\max}(T)$, особенно в области, где уровни энергии близки или „пересекаются“.

Определить величину и знак P (знак A известен) при наблюдении любого перехода с $|\Delta m| > 0$ просто, поскольку имеется прямой вклад этого параметра как в ΔH_{\max} , так и в ΔH соседних компонент СТС. Взяв только диагональные члены матрицы энергии, полученной из (1), мы имеем для $|M_1 m_1\rangle \leftrightarrow |M_2 m_2\rangle$ и $|\Delta m| > 0$

$$\Delta H_{\max} = |A + 2P\Delta m/\Delta M| \cdot (2I - |\Delta m|)/g\beta, \quad (2)$$

где $2I - |\Delta m|$ — число промежутков между компонентами (здесь $|\Delta m|$ целое число).

Тогда, если $\Delta H_{\max} > |A| \cdot (2I - |\Delta m|)/g\beta$ (для $\Delta M < 0, \Delta m > 0$ и $|A| > |P|$), то A и P разного знака и наоборот. Этот критерий хорошо выполняется для Eu^{153} ($P \approx 0.5A$), но плохо для Eu^{151} из-за значительного вклада в H_{res} недиагональных членов спинного гамильтониана по сравнению с вкладом от $P \approx 0.1A$. Для случая $|P| > |A|$, когда ΔH определяется величиной P , при A и P разного знака выполняется условие $\Delta H_{\max} > 2P\Delta m(2I - |\Delta m|)/\Delta M g\beta$ (для $\Delta M < 0,$

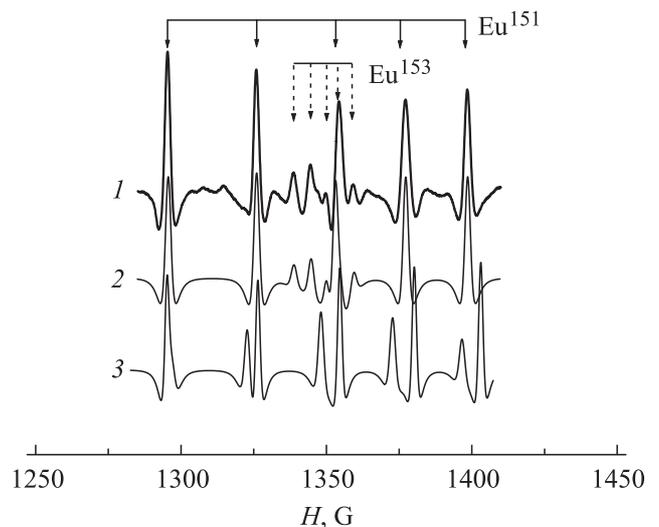


Рис. 2. СТС запрещенного перехода $|-0.63, m_1\rangle \leftrightarrow |1.49, m_2\rangle$ ($Y''(H)$ при $\Theta = 0, \varphi = 0$). 1 — эксперимент, 2 — симулированная структура при $A < 0, P < 0$, 3 — при $A < 0, P > 0$ ($T = 100$ К).

$\Delta m > 0$). Это, например, справедливо для Gd^{157} в $PbMoO_4$, где также наблюдаются запрещенные переходы при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ (см. рис. 3 в [10]).

На рис. 2 показаны экспериментальная запись запрещенного перехода ($\Delta M \approx -2$, $\Delta m \approx 1$), где неплохо разрешены компоненты СТС для двух изотопов Eu^{2+} и смоделированные структуры. Как видно, наилучшее совпадение при $P_2^0 < 0$, если $A_{\parallel} < 0$, что подтверждается симуляцией СТС для других запрещенных переходов (см. рис. 1 в [12]).

Если обратиться к экспериментально наблюдаемой СТС-перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ при $T = 100$ К (рис. 1), то можно заметить, что вблизи интенсивных компонент наблюдаются слабые сигналы. Это также запрещенные переходы с $\Delta M \approx -1$ и $|\Delta m| \approx 1$, показанные на рис. 1 стрелками снизу. По расчетам в ориентации $\Theta = 0$, $\varphi = 0$ они имеют нулевую вероятность. В экспериментах не удается добиться их исчезновения, поэтому мы предположили, что их появление связано с несовершенством кристалла, т.е. с разбросом направлений осей S_4 в объеме кристалла. Моделирование СТС при $\Theta > 0$, $\varphi = 0$ и $P < 0$ (здесь ΔM одинаково для разрешенных и запрещенных переходов) этого сигнала показало, что возможная величина разброса $\Delta\Theta \geq 0.8^\circ$, а изменения $\Delta\varphi \approx 2^\circ$ мало влияют на структуру. Симуляция структуры при $P > 0$ показала, что наиболее сильный запрещенный переход должен совпасть с первой по полю интенсивной компонентой, что противоречит экспериментальному виду СТС. Таким образом, исследования вида СТС в ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ показали, что $P < 0$.

2.2. $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$ ($\Theta = 90$, $\varphi = 0$). В этой ориентации полуширина СТС-компонент для двух изотопов Eu^{2+} 3.5–19 Г ($T = 100$ К) и 5–20 Г ($T = 300$ К) на разных ЭПР-переходах и практически на всех переходах наблюдается их наложение. Анализ наблюдаемых интенсивных переходов показывает, что СТС является суперпозицией как разрешенных ($\Delta M \approx -1$, $\Delta m \approx 0$), так и запрещенных переходов ($\Delta M \approx -1$, $|\Delta m| \approx 1, 2$) с близкими интенсивностями. На рис. 3. показан ЭПР-переход типа $1/2 \leftrightarrow -1/2$ с наилучшим разрешением СТС-компонент. Сплошными стрелками сверху показаны крайние по полю интенсивные переходы (Eu^{151}) с $\Delta m \approx 0$, снизу — запрещенные переходы с $|\Delta m| \approx 2$, которые лишь в 3 раза меньше по амплитуде разрешенных. Если для Eu^{151} все интенсивные компоненты являются переходами с $\Delta M \approx -1$, $\Delta m \approx 0$, то для Eu^{153} интенсивные сигналы являются переходами с $\Delta M \approx -1$, $|\Delta m| \approx 0, 1, 2, 3$ (штриховые стрелки). Наиболее сильный сигнал в центре СТС дают три слившихся перехода с $\Delta m \approx -1$, менее интенсивные — это переходы с $|\Delta m| \approx 2$. Для примера, на рис. 4, а приведена экспериментальная СТС (1) перехода типа $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ и смоделированы отдельно сверхтонкие структуры (2, 3) для двух изотопов Eu^{2+} . СТС Eu^{151} — это шесть интенсивных переходов ($\Delta m \approx 0$) и два наблюдаемых запрещенных перехода $|\Delta m| \approx 2$ (стрелки сверху

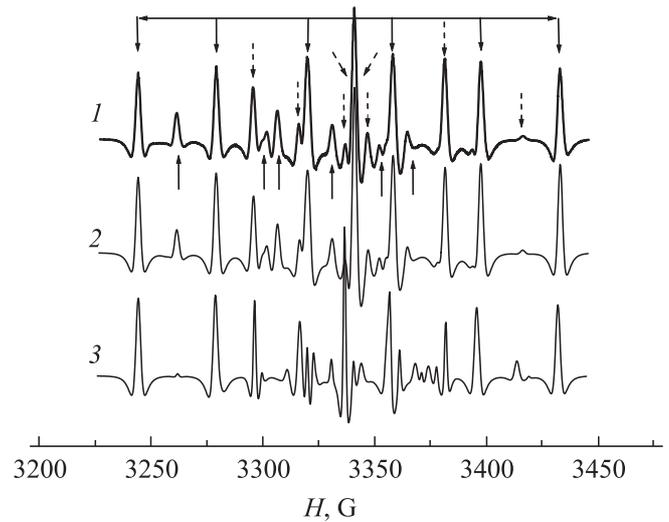


Рис. 3. Наблюдаемая (1) при $T = 100$ К СТС-перехода $|1/2, m_1\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_2\rangle$ ($\Theta = 90$, $\varphi = 0$). Сплошные стрелки сверху указывают на переходы для Eu^{151} с $\Delta m \approx 0$, снизу — $|\Delta m| = 2$. Штриховые стрелки сверху указывают на переходы для Eu^{153} с $|\Delta m| \approx 0, 1, 2, 3$. (2) — вид смоделированной СТС при $A < 0$, $P < 0$, $b_2^0 > 0$, (3) — при $A < 0$, $P > 0$, $b_2^0 > 0$.

на рис. 4, а (2)). Штриховые стрелки на рис. 4, а (3) указывают на разрешенные переходы для Eu^{153} . Расчеты показывают, что интенсивная низкополевая компонента на рис. 4, а (3) есть суперпозиция переходов $\Delta M \approx -1$, $\Delta m \approx 0$ и $\Delta M \approx -1$, $\Delta m \approx -1$, а высокополевая — это одиночный переход с $\Delta M \approx -1$, $\Delta m \approx 0$. Лишь для переходов типа $|5/2\rangle \leftrightarrow |7/2\rangle$ все интенсивные СТС-компоненты можно отнести к разрешенным переходам, поскольку степень смешивания ядерных состояний за счет квадрупольного взаимодействия здесь меньше из-за большого расщепления ядерных подуровней ($\sim M_i A$, где $M_i = 5/2, 7/2$). Однако экспериментальная ширина этих сигналов такова, что наблюдаются отдельно только крайние СТС-компоненты, принадлежащие Eu^{151} . Поэтому, на наш взгляд, оценки A_{\perp} из экспериментальных наблюдаемых структур проще сделать путем их моделирования, как показано на рис. 3, 4.

На рис. 4, б приведены экспериментальная и смоделированные СТС-перехода типа $|-1, 24, m_1\rangle \leftrightarrow |1.93, m_2\rangle$. Сплошные стрелки снизу — это переходы с $\Delta m \approx 0$ (Eu^{151}), штриховые с $|\Delta m| \approx 0, 1, 2$ (Eu^{153}). Моделированные СТС на рис. 3, 4 указывают на зависимость их вида от взаимных знаков b_n^m и P , причем наиболее критично меняется СТС для Eu^{153} . Зависимость вида СТС от взаимных знаков b_2^0 и P описана в [10], но для случая, когда $P > A_i$.

Следовательно, мы можем утверждать, что в таблице приведен единственный набор величин (в пределах ошибок эксперимента) параметров спинового гамильтониана, при котором экспериментальные и смоделированные структуры совпадают для всех исследованных ориентаций магнитного поля.

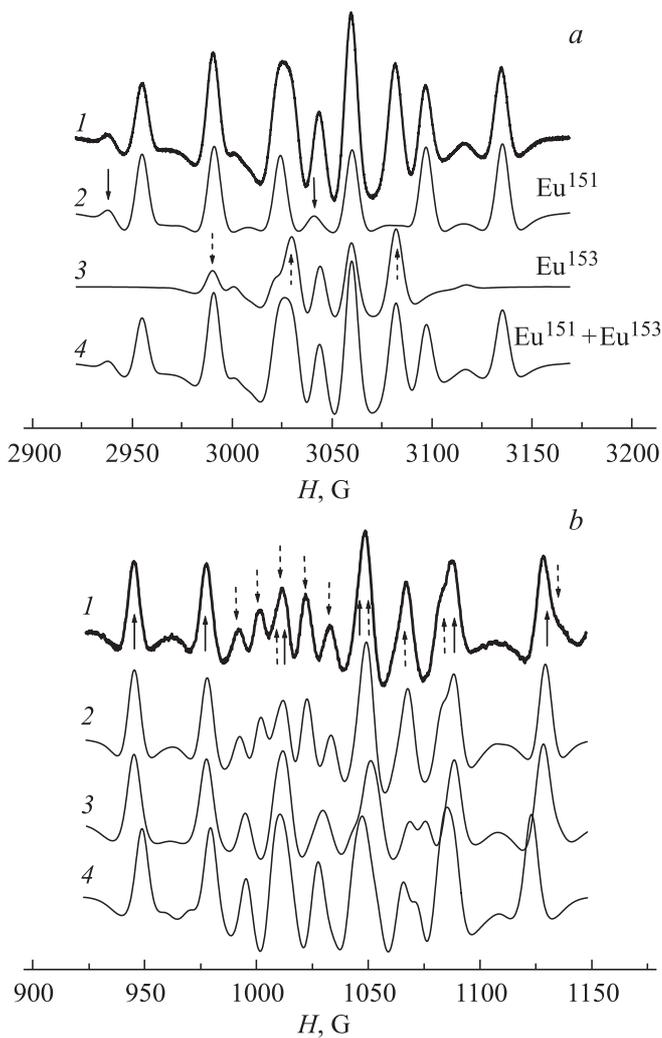


Рис. 4. *a*) Наблюдаемая (1) и симулированные (2–4) СТС-перехода $| -3/2, m_1 \rangle \leftrightarrow | -1/2, m_2 \rangle$ ($Y''(H)$ при $\Theta = 90^\circ$, $\varphi = 0$, $T = 300$ К). Сплошные стрелки сверху на (2) для Eu^{151} указывают на запрещенные переходы ($|\Delta m| \approx 2$), штриховые стрелки на (3) — это разрешенные переходы ($\Delta m \approx 0$) для Eu^{153} , 4 — суммарная структура при $A < 0$, $P < 0$, $b_2^0 > 0$. *b*) Экспериментальная (1) СТС-перехода $| -1.23, m_1 \rangle \leftrightarrow | 1.92, m_2 \rangle$ с $|\Delta m| \sim 0$, $I, 2$ ($\Theta = 90^\circ$, $\varphi = 0$, $T = 100$ К) и симулированные структуры при следующих условиях: (2) — $A < 0$, $P < 0$, $b_2^0 > 0$, (3) — $A < 0$, $P > 0$, $b_2^0 > 0$, (4) — $A < 0$, $P < 0$, $b_2^0 < 0$. Сплошные стрелки снизу указывают на переходы для Eu^{151} , штриховые снизу — для Eu^{153} ($\Delta m \sim 0$). Штриховые стрелки сверху указывают на наиболее интенсивные запрещенные переходы для Eu^{153} ($|\Delta m| \approx 1, 2$).

Анализ данных таблицы показывает, что максимальное температурное изменение $\Delta b_2^0 = [b_2^0(1.8 \text{ К}) - b_2^0(300 \text{ К})] \cdot 100 / b_2^0(100 \text{ К}) \sim 1.2\%$, а $|b_2^0/P_2^0| \approx \text{const}$ в пределах ошибок эксперимента для этого кристалла. Подобное соотношение выполняется для Gd^{3+} в PbMoO_4 , YVO_4 [10], SrMoO_4 (предварительные результаты) и CaWO_4 [13], однако, судя по результатам [6], нарушено для Eu^{2+} в CaWO_4 . Для сравнения, величины

Δb_2^0 для Gd^{3+} в $\text{CaWO}_4 \sim 2\%$, в $\text{CaMoO}_4 \sim 2.6\%$, в $\text{SrMoO}_4 \sim 2.7\%$, в $\text{PbMoO}_4 \sim 3.5\%$ при изменении температуры от 100 до 300 К.

Зависимость $b_2^0(T)$ в нашем кристалле похожа на аналогичные для Gd^{3+} в разных кристаллах [10,13,14], но отличается от подобной для Eu^{2+} в CaWO_4 [6]. В [13] на основе суперпозиционной модели Ньюмена [15] с „intrinsic“ параметрами [16] приведен расчет вкладов $\Delta b_2^0(\text{lat})$ для Gd^{3+} в CaWO_4 , зависящий от температурных изменений постоянных решетки [17]. Оказалось, что повышение температуры приводит к $\Delta b_2^0(\text{lat}) < 0$, следовательно фононный вклад $\Delta b_2^0(\text{phon}) > 0$. Мы провели аналогичный расчет для Eu^{2+} в CaWO_4 с данными [6,17] и получили аналогичный результат. При этом модельный параметр $b_{2p}(R_0)$ был взят из [11] и использован для определения $b_{2s}(R_0)$ при $T = 5$ К. Мы считаем, что эту величину следует определять только при низких температурах, где параметр $\Delta b_2^0(\text{phon})$ мал, поскольку определяется „нулевыми колебаниями“ решетки [6–8,14], тогда $b_2^0(\text{exp})$ определяется практически параметрами решетки. По аналогии можно предположить, что малые температурные изменения $b_2^0(T)$ Eu^{2+} в SrMoO_4 связаны с сильной компенсацией изменений в b_2^0 как за счет колебаний решетки, так и ее расширения.

Мы не проводили анализа температурных изменений параметра $b_4^m(T)$, поскольку нет удовлетворительной модели расчета. Из данных таблицы следует, что ход $|b_4^0(T)|$ уменьшается, что наблюдалось ранее [6,10,12,14] как для Eu^{2+} , так и для Gd^{3+} в изоструктурных кристаллах.

В заключение следует сказать, что симуляция вида СТС позволяет понять, какие переходы ее формируют, и таким образом избежать ошибок как в определении величин параметров СТВ, так и знаков. Слабая температурная зависимость b_2^0 для исследованного кристалла вероятнее всего обусловлена компенсацией вкладов: статического (увеличения параметров решетки с ростом температуры) и динамического (за счет изменения амплитуды и частоты колебаний узлов решетки).

Список литературы

- [1] В. Осико, И. Щербаков. Фотоника **39**, 3, 14 (2013); T.T. Basiev, E.V. Zharikov, V.V. Osiko. Crystallogr. Rep. **47**, 1, 515 (2002).
- [2] Jie Liu, Hongzhou Lian, Chunshan Shi. Opt. Mater. **29**, 1591 (2007).
- [3] J. Brubach, T. Kissel, M. Frotscher, M. Euler, B. Albert, A. Dreizler. J. Lumin. **131**, 559 (2011).
- [4] Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo. Bull. Chem. Soc. Jpn. **80**, 885 (2007).
- [5] A.A. Kaminskii, S.N. Bagaev, K. Ueda, K. Takaichi, H.J. Eichler. Crystallogr. Rep. **47**, 653 (2002).
- [6] J.S.M. Harvey, H. Kieft. Can. J. Phys. **47**, 1505 (1969).
- [7] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИНЛ, М. (1962). 242 с.
- [8] А. Абрагам, Б. Блيني. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. Мир, М. (1972). 651 с.

- [9] T.H. Yeom, I.G. Kim, S.H. Lee, S.H. Choh, T.H. Kim, J.H. Ro. *J. Appl. Phys.* **87**, 1424 (2000).
- [10] А.Д. Горлов. *ФТТ* **55**, 883 (2013).
- [11] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, Л.И. Левин, К.М. Стариченко, С.А. Чикин, К.М. Эриксонас. *ФТТ* **29**, 3035 (1987).
- [12] A.D. Gorlov. *Book of Abstracts Int. Conf. „Modern Development of Magnetic Resonance“*. Kazan, Russia (2013). P. 70.
- [13] A.D. Gorlov, I.N. Kurkin. *Book of Abstracts XVth Int. Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions*. Kazan, Russia (2013). P. 172.
- [14] J.S.M. Harvey, H. Kiefte. *Can. J. Phys.* **49**, 995 (1971).
- [15] D.J. Newman, W. Urban. *Adv. Phys.* **24**, 793 (1975).
- [16] L.I. Levin, A.D. Gorlov. *J. Phys.: Cond. Matter.* **4**, 1981 (1992).
- [17] A. Senyshyn, M. Hoelzel, T. Hansen, L. Vasylechko, V. Mikhailik, H. Krausf, H. Ehrenberg. *J. Appl. Cryst.* **44**, 319 (2011).