

08

Парамагнитные дефекты в легированном марганцем вольфрамате свинца

© Г.Р. Асатрян¹, М. Niki², В.А. Важенин³, А.П. Потапов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Physics AS CR,
Prague, Czech Republic

³ Институт естественных наук Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия

E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru, vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2012 г.)

В кристаллах PbWO_4 с примесью марганца кроме тетрагональных центров Mn^{2+} обнаружены мало интенсивные триклинные кластеры $\text{Mn}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{Pb}$, представляющие ион Mn^{4+} в позиции W^{6+} , ассоциированный с вакансией ближайшего O^{2-} , и ион Fe^{3+} , замещающий Pb^{2+} с локальной компенсацией вакансией свинца. Показано, что в $\text{PbWO}_4:\text{Mn}$ существует также небольшое количество тетрагональных центров Mn^{4+} , локализованных в позиции Pb^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного заряда.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (контракты № 14.740.11.0048 и 16.513.12.3007), программами Российской академии наук „Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника“, „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“.

1. Введение

Монокристаллы вольфрамата свинца (PbWO_4 —PWO), имеющие высокую плотность (8.27 g/cm^3), известны как быстродействующие сцинтилляционные материалы, успешно применяемые в экспериментах современной физики высоких энергий (см. работы [1–4] и ссылки в них). Путем допирования трехвалентными ионами эти кристаллы были оптимизированы для калориметрических детекторов ALICE и PANDA [5,6]. Около десяти лет назад исследования были сосредоточены на увеличении квантового выхода [7,8], разработке различных допинг-схем и процедур отжига [9–12]. Прогресс в увеличении квантового выхода был достигнут путем двойного легирования кристаллов PWO ионами Mo и La, а также Y и Nb [7,8,13,14]. Такое легирование увеличивает квантовый выход в 2–4 раза без существенного ухудшения других сцинтилляционных характеристик. Совсем недавно появился интерес к так называемому подходу двойного отсчета для будущих поколений электромагнитных калориметров [15], в которых одновременно контролируются сцинтилляция и черенковское излучение. Кристаллы PbWO_4 были исследованы и в этом аспекте [16,17].

Другое применение PWO относится к использованию сцинтилляционных материалов при очень низких температурах (mK) [18,19]. В PbWO_4 внутренняя люминесценция и сцинтилляция имеют экситонную природу, и полоса переноса заряда в оксианионном комплексе $(\text{WO}_4)^{2-}$ приводит к излучению в синей области спектра [20]. Автолокализованные экситоны разрушаются уже при $\sim 150 \text{ K}$ [21]. Таким образом, при комнатной температуре любые уровни мелких ловушек в решетке PWO участвуют в процессах захвата и становятся

очень важными. Они меняют характеристики миграции свободных носителей заряда посредством повторного захвата, при котором любые неконтролируемые примеси или дефекты могут иметь существенное значение. В работах [22–25] был описан и подробно объяснен электронный каскад в PWO. И наконец, недавно были обнаружены дырочные ловушки нескольких конфигураций в кристаллах с двойным легированием PWO: Mo, La [26]. Для успешного применения этого кристалла в упомянутых выше приложениях требуется еще более глубокое понимание механизмов люминесценции, а следовательно, и знание структуры дефектов и неконтролируемых примесей, порождающих особенности захвата носителей заряда в структуре PbWO_4 .

Одним из наиболее прямых методов исследования структуры примесных центров, используемых в квантовой электронике, является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [27]. Метод ЭПР позволяет определить спин, зарядовое состояние примеси, локальную симметрию центра, структуру ближайшего окружения и особенности взаимодействия с кристаллической решеткой. Информацию о работах, содержащих результаты магниторезонансных исследований примесных центров Nd^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и других парамагнитных дефектов в PbWO_4 , можно найти в [25,28–30]. Детальное исследование методом парамагнитного резонанса тетрагонального центра иона Mn^{2+} (электронный спин $S = 5/2$, ядерный спин $I = 5/2$), локализованного в позиции иона Pb^{2+} вольфрамата свинца, в температурном диапазоне 1.5–290 K проведено авторами [31,32].

Настоящая работа посвящена магниторезонансному исследованию иных парамагнитных дефектов, реализующихся в $\text{PbWO}_4:\text{Mn}$.

2. Методика эксперимента

Измерения проводились на спектрометрах электронного парамагнитного резонанса X-диапазона EMX Plus (Bruker) и JEOL в интервале температур 4–300 К в магнитных полях до 1.45 Т. Для измерений использовались кристаллы вольфрамата свинца, исследованные в работах [31,32], согласно которым кроме марганца в кристаллы вводились добавки олова и висмута.

Известно, что ион вольфрама в $PbWO_4$ находится в слегка искаженном кислородном тетраэдре, окружение иона свинца состоит из двух вложенных друг в друга кислородных тетраэдров, один вытянут, а другой сжат вдоль тетрагональной оси. Пространственная группа кристалла как при 300 К, так и при 1.4 К — $I4_1/a (C_{4h}^6)$, локальная симметрия позиций Pb^{2+} и W^{6+} — S_4 [33,34]. В связи с этим утверждение авторов [23,30] о том, что группа симметрии позиции иона вольфрама — D_{2d} , очевидно, ошибочно. С учетом результатов [31,32] странно выглядит заявление [30] о независимости параметров спинового гамильтониана центров Mn^{2+} от температуры.

3. Результаты и обсуждение

1. Наряду с интенсивным тетрагональным центром Mn^{2+} [31,32] нами в исследуемых образцах $PbWO_4$ обнаружены очень слабые спектры, как минимум, трех центров (α, β, χ), показанные на фрагменте ЭПР-спектра (рис. 1, *a*), полученном при $\mathbf{B} \parallel c \parallel S_4$ (\mathbf{B} — индукция магнитного поля) и 100 К на частоте 9423 МГц.

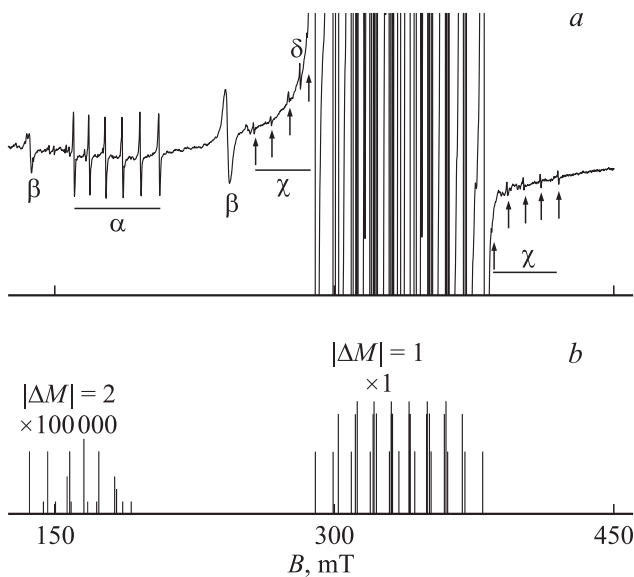


Рис. 1. *a*) Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) $PbWO_4$: Mn при $\mathbf{B} \parallel S_4$ и 100 К. Интенсивные сигналы в диапазоне магнитных полей 284–386 мТ принадлежат переходам ($|\Delta M| = 1$) тетрагонального центра Mn^{2+} , локализованного в позиции Pb^{2+} [31,32]. *b*) Расчетный спектр переходов тетрагонального центра Mn^{2+} .

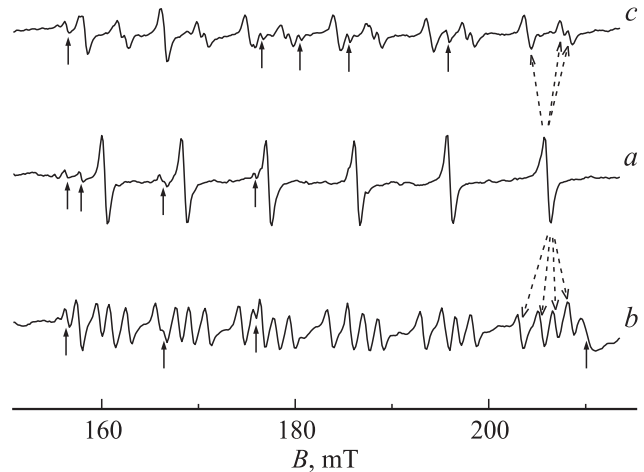


Рис. 2. Расщепление спектра α при отклонении от ориентации $\mathbf{B} \parallel S_4$ в различных плоскостях при $T = 100$ К. *a* — спектр при $\mathbf{B} \parallel S_4$; *b* — спектр при $\theta = 6^\circ, \varphi = 40^\circ$; *c* — спектр при $\theta = 5.5^\circ, \varphi = 0^\circ$. Штриховые стрелки показывают характер расщепления на примере одной из сверхтонких компонент. Сплошными стрелками отмечены сигналы, не принадлежащие центру α . Оси сферической системы координат совпадают с кристаллографическими осями.

Секстет α (рис. 1, *a*) наблюдается также при комнатной температуре, его характерной особенностью является расщепление всех сигналов при отклонении от $\mathbf{B} \parallel S_4$ на четыре компоненты (рис. 2). Именно в этом интервале магнитных полей должны существовать четыре запрещенных ($\Delta M = \pm 2, M$ — проекция электронного спина) перехода тетрагонального центра Mn^{2+} , естественно имеющих сверхтонкую структуру.

Для решения вопроса о том, не являются ли сигналы секстета указанными запрещенными переходами, были проведены расчеты их спектра с использованием параметров спинового гамильтониана [32]. Расчеты показали, что запрещенные переходы не образуют правильный секстет (рис. 1, *b*) и не расщепляются на четыре компоненты сравнимой интенсивности при отклонении от $\mathbf{B} \parallel S_4$. Этими переходами обусловлены еще более слабые сигналы, наблюдаемые внутри и ниже секстета α на рис. 1 и 2.

Факт слияния в тетрагональном кристалле $I4_1/a (C_{4h}^6)$ при $\mathbf{B} \parallel S_4$ четырех ЭПР-спектров однозначно указывает на то, что симметрия этих центров C_1 . Такого типа центры в данном кристалле могут возникать в результате компенсации избыточного заряда парамагнитного иона заряженным дефектом, локализованным в близкой позиции. Кратность таких центров в кристаллах структуры шеелита составляет 8, но вследствие того, что четыре из них связаны с четырьмя остальными операцией инверсии, магнитная кратность равна 4.

Других переходов центра α при $\mathbf{B} \parallel S_4$ во всем диапазоне магнитных полей не обнаружено. Поэтому для определения зарядового состояния иона марганца, обуславливающего секстет α , мы обратили внимание на его сверхтонкое расщепление. Измеренная средняя

величина расщепления (253 МГц) свидетельствует в пользу принадлежности его центру Mn^{4+} ($S = 3/2$), аналогичная величина для центра Mn^{2+} в $PbWO_4$ равна 267 МГц [32]. В этом случае возможны два варианта модели α -центра: 1) Mn^{4+} замещает ион Pb^{2+} , а компенсация заряда происходит за счет образования вакансии иона свинца V_{Pb} ($R = 4.055 \text{ \AA}$, $\theta = 42^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ — координаты иона Pb^{2+} из ближайшего свинцового тетраэдра в кристаллографической системе abc , центрированной на примесном ионе); 2) Mn^{4+} , локализованный в позиции W^{6+} , ассоциирован с вакансией иона кислорода V_O ($R = 1.775 \text{ \AA}$, $\theta = 56.15^\circ$, $\varphi = 31^\circ$ — координаты иона O^{2-} , входящего в ближайший кислородный тетраэдр). В обоих случаях возникает четыре триклинных центра, переходящих друг в друга при повороте вокруг S_4 на углы $p \cdot 90^\circ$ (p — целое число).

Вакансии ионов свинца и кислорода, локализованные в указанных позициях, создают на парамагнитном ионе сильное электрическое поле, в связи с чем такие центры приближенно можно считать аксиальными с главной магнитной осью, направленной вдоль оси связи димерного кластера. Тогда при вращении магнитного поля в плоскости, содержащей S_4 и ось димера, следует ожидать расщепления всех сигналов секстета на три компоненты, при этом центральная должна быть двойной. Как видно из рис. 2, такой характер расщепления компонент спектра α реализуется скорее при вращении магнитного поля в плоскости с $\varphi = 40^\circ$, чем в плоскости с $\varphi = 0^\circ$, где расщепление происходит практически на две двойные компоненты. Наблюдаемое расщепление центральной компоненты на рис. 2 при $\varphi = 40^\circ$ может быть обусловлено как приближенностью допущения аксиальности центров, так и несовпадением исследуемой плоскости с плоскостью, содержащей S_4 и ось димера.

Хотя при некоторых произвольных ориентациях магнитного поля выше группы сигналов тетрагонального центра Mn^{2+} наблюдаются марганцевые квазисекстеты, протяженные угловые зависимости других переходов центра α , допускающие их идентификацию, измерить не удалось. Измерения затруднены как в связи с малой интенсивностью сигналов, так и вследствие появления запрещенных сверхтонких переходов, приводящих к деформации канонических марганцевых секстетов. Кроме того, в произвольных ориентациях магнитного поля наблюдаются группы сигналов близкой интенсивности с примерно вдвое меньшими интервалами, чем в спектре отдельных ионов марганца. Вероятнее всего, эти сигналы принадлежат парам близко расположенных тетрагональных центров Mn^{2+} .

Таким образом, в настоящее время можно лишь утверждать, что α -центр, скорее всего, обусловлен ионом Mn^{4+} , заместившим W^{6+} и имеющим в ближайшем окружении вакансию кислорода.

2. В отличие от центра α спектр центра χ в $PbWO_4$ представлен двумя неполными секстетами (помечены стрелками на рис. 1, а), компоненты которых демонстрируют экстремумы резонансных положений при $\mathbf{B} \parallel S_4$

и, следовательно, принадлежат тетрагональному центру. Сигналы спектра χ можно наблюдать вне спектра интенсивного тетрагонального центра Mn^{2+} лишь в небольшой ($\pm 9^\circ$) окрестности $\mathbf{B} \parallel S_4$. Величина сверхтонкого расщепления этих секстетов указывает на принадлежность их центру Mn^{4+} , спиновый гамильтониан которого ($S = 3/2$, $I = 5/2$) имеет вид [27]

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{B}\mathbf{S}) + \frac{1}{3}b_{20}O_{20} + \mathbf{A}(\mathbf{S}\mathbf{I}), \quad (1)$$

где g — g -тензор, β — магнетон Бора, \mathbf{S} , \mathbf{I} — электронный и ядерный спиновые операторы, b_{nm} — параметры тонкой структуры, O_{nm} — спиновые операторы Стивенса, \mathbf{A} — тензор сверхтонкого взаимодействия.

Оптимизация параметров с учетом ориентационного поведения компонент секстетов, отнесенных к электронным переходам $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, привела при $\mathbf{z} \parallel S_4$ и $T = 100 \text{ K}$ к величинам $g = 1.983(2)$, $b_{20} = -815(5) \text{ MHz}$, $A = -253(3) \text{ MHz}$ (среднеквадратичное отклонение 10 МГц). Видно, что параметры g и A имеют значения, характерные для центров Mn^{4+} [27]. С повышением температуры абсолютная величина b_{20} растет ($|db_{20}/dT| \approx 2 \text{ MHz/K}$).

Наличие в спектре (рис. 1, а) сигнала δ , имеющего минимальное резонансное положение при $\mathbf{B} \parallel S_4$, инициирует следующее допущение: отнести сигнал δ к низкополевой сверхтонкой компоненте перехода типа $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ центра со спином $S = 5/2$, а секстеты χ считать переходами $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$. Описание спектра χ в таком предположении спиновым гамильтонианом, включающим кроме (1) слагаемые четвертого ранга

$$\frac{1}{60}b_{40}O_{40} + \frac{1}{60}b_{44}O_{44}, \quad (2)$$

дает следующие параметры: $g = 1.981$, $b_{20} = -400 \text{ MHz}$, $b_{40} = -8 \text{ MHz}$, $|b_{44}| \geq 5500 \text{ MHz}$, $A = -255 \text{ MHz}$. И в этом случае параметры g и A приобретают значения, характерные для центров Mn^{4+} . Следовательно, спектр χ нужно считать тетрагональным центром со спином $3/2$, т.е. обусловленным ионом Mn^{4+} .

Параметр начального расщепления χ -центра (при $S = 3/2$) в 5.7 раза больше, чем у основного тетрагонального центра Mn^{2+} [31,32]. Близость этой величины к отношению параметров $b_{20}(Mn^{4+})/b_{20}(Mn^{2+}) \approx 9$ в Al_2O_3 [27] и $b_{20}(Mn^{4+})/b_{20}(Mn^{2+}) \approx 5.3$ в $LaGaO_3$ [35,36] для центров марганца, находящихся в одной и той же позиции кристалла, является весомым аргументом в пользу локализации обсуждаемого центра Mn^{4+} в позиции Pb^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда.

3. Сигналы ЭПР типа β (рис. 1, а), демонстрирующие при гелиевых температурах примерно одинаковую суперсверхтонкую структуру (рис. 3), следует отнести к переходам одного парамагнитного центра. Характерной особенностью этого спектра являются исчезновение при $T > 130 \text{ K}$ и расщепление его сигналов при отклонении от $\mathbf{B} \parallel S_4$ на четыре компоненты. Скорее

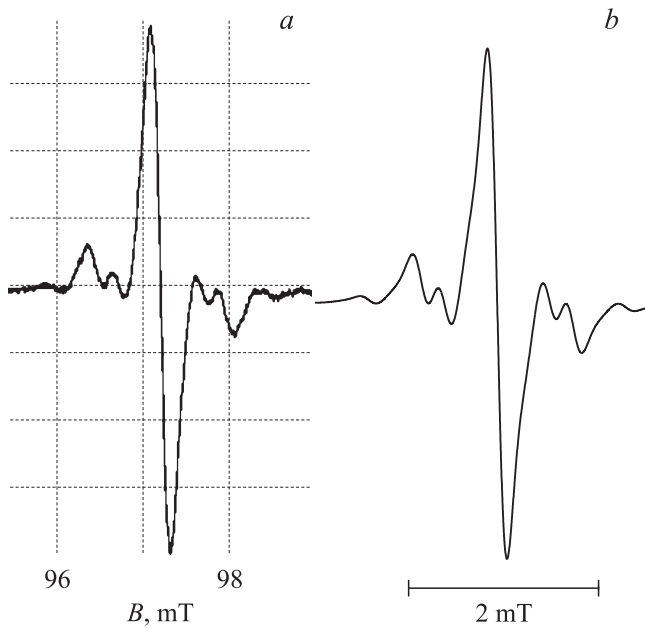


Рис. 3. Суперсверхтонкая структура низкополевой компоненты спектра β . $T = 28$ К, $\theta \approx 75^\circ$, $\varphi = 0^\circ$. *a* — эксперимент, *b* — симуляция.

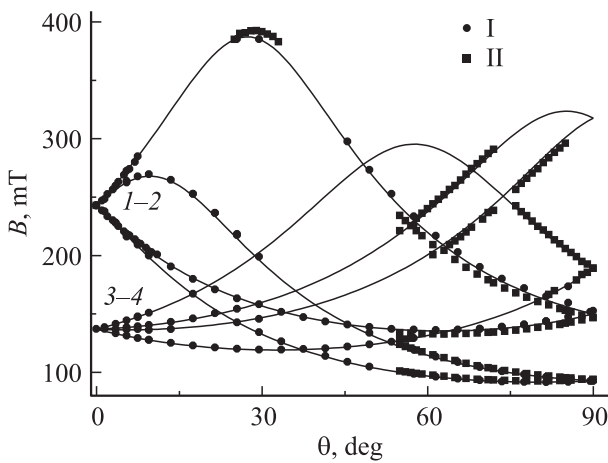


Рис. 4. Ориентационное поведение положений сигналов спектра β в плоскости *ca*. Точки I и II — экспериментальные результаты в разных циклах измерений, кривые — расчет с параметрами, приведенными в таблице (вариант 1). 1–2, 3–4 — уровни энергии, между которыми происходят переходы четырех триклинных центров, эквивалентных при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{S}_4$. Нумерация уровней приведена в порядке возрастания энергии.

всего, обсуждаемый парамагнитный центр, имеющий симметрию C_1 , как и центр α , связан с локальной компенсацией избыточного заряда примеси. Угловые зависимости резонансных положений переходов центра β в двух кристаллографических плоскостях (*ca* и *ab*) приведены на рис. 4 и 5. На обоих рисунках интервал полей 300–380 мТ занят интенсивными сигналами Mn^{2+} . Каждый сигнал на азимутальной зависимости

(рис. 5) представляет наложение двух переходов, их расщепление при $\varphi > 120^\circ$ обусловлено небольшим выходом магнитного поля из плоскости *ab*. Следует заметить, что эти зависимости расположены в полях, близких к положению единственного наблюдаемого авторами [37] сигнала Fe^{3+} в шеелите $CaWO_4$ с $g_{eff} \approx 4.3$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{S}_4$. Кроме того, характер угловых зависимостей, приведенных на рис. 4, 5, качественно согласуется с поведением компонент сигнала Fe^{3+} в $CaWO_4$, слабо (~ 0.7 мТ) расщепляющегося в произвольной ориентации магнитного поля на четыре компоненты.

Обсуждению природы парамагнитного центра железа в вольфрамите кальция и особенностей его ЭПР-спектра посвящены, в частности, работы [37–41]. Авторами [38] показано, что наблюдаемый практически изотропный ЭПР-сигнал можно объяснить переходом в среднем (номера энергетических уровней 3–4) дублете центра Fe^{3+} при условии примерного равенства параметров спинового гамильтониана $b_{20} \equiv D$ и $b_{22} \equiv 3E$, а также $b_{20} > g\beta B$. При этом переход в нижнем (1–2) дублете ($b_{20} > 0$) запрещен, а в верхнем (5–6) предсказывается в очень больших полях. Для повышения качества описания спектра авторы [38,39] учитывают параметры начального расщепления четвертого ранга, а авторы [40] — члены зеемановского взаимодействия типа S^3B и S^5B . В работе [39] среди других вариантов обсуждается также возможность замещения ионом Fe^{3+} позиции кальция с компенсацией избыточного заряда вакансией Ca^{2+} . Понимание природы практически изотропного спектра Fe^{3+} актуально в связи с существованием в неупорядоченных средах (в том числе биологических) ЭПР-сигнала с $g_{eff} \approx 4.3$ [41]. Следует отметить, что авторы [42] в $PbWO_4:Fe^{3+}$ обнаружили центр с $S = 5/2$ и описали его ромбическим спиновым гамильтонианом. Непонятно, почему столь низкосимметричный центр не размножается операцией симметрии (S_4) кристалла.

Результаты описания наблюдаемого в $PbWO_4$ спектра β триклинным спиновым гамильтонианом ($S = 5/2$),

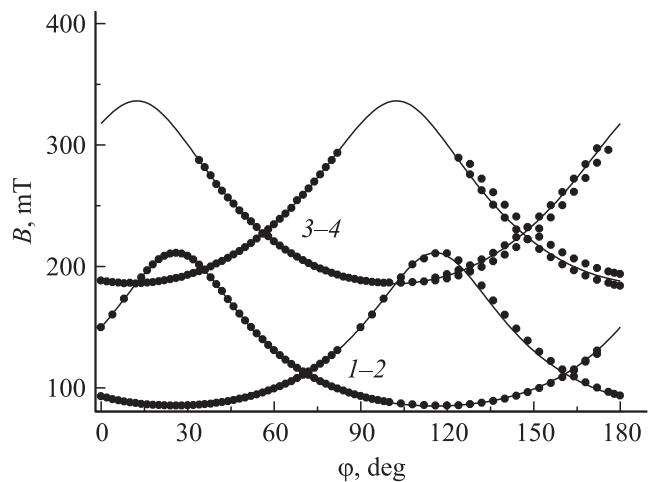


Рис. 5. Угловая зависимость резонансных положений переходов центра β в плоскости *ab*. Точки — эксперимент, кривые — расчет. 1–2, 3–4 — то же, что на рис. 4.

Параметры триклинного спинового гамильтониана ($S = 5/2$) центра β ($\mathbf{z} \parallel \mathbf{S}_4$, $\mathbf{x} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{b}$, $T = 100$ K): среднеквадратичное отклонение F , b_{nm} и c_{nm} в МГц, n — число экспериментальных резонансных положений, учитываемых в процедуре компьютерной оптимизации параметров.

Параметр	Вариант 1	Вариант 2	$\theta = 32.8^\circ$, $\varphi = -9.2^\circ$
b_{20}	21950	31830	37070
b_{21}	93560	135540	-0.05
b_{22}	20400	29500	8650
c_{21}	-7180	-10890	-0.19
c_{22}	-13510	-19560	-7430
n	309	309	
F	54	65	

содержащим наряду с (1) недиагональные операторы тонкой структуры, в предположении изотропного $g = 2$ представлены в таблице (вариант 1), а также на рис. 4, 5. Как видно, угловые зависимости резонансных положений в двух плоскостях с хорошей точностью описываются параметрами только второго ранга, при этом $b_{20}/g\beta B \approx 2.3$ ($g\beta B = \nu$; ν — используемая микроволновая частота). Добавление в гамильтониан членов четвертого ранга типа (2) незначительно уменьшает среднеквадратичное отклонение.

Отсутствие в экспериментальном материале информации о величине начальных расщеплений (т. е. о положении междублетных переходов) приводит к неоднозначности параметров β -центра. Например, вариант 2 параметров начальных расщеплений (см. таблицу), полученный компьютерной оптимизацией, стартующей с величин b_{2m} , в 1.5 раза увеличенных относительно параметров варианта 1, со сравнимой точностью описывает наблюдаемый спектр. Таким способом можно получить ряд наборов параметров, удовлетворяющих эксперименту, описание спектра заметно ($> 20\%$) ухудшается для наборов с $3.5 < b_{20}/G\beta B < 1.8$. Примерное равенство параметров b_{20} и b_{22} во всех наборах обеспечивает существование практически изотропного перехода в среднем (3–4) дублете [38], параметры b_{21} , c_{21} и c_{22} формируют характер ориентационного поведения его компонент и увеличивают вероятность перехода в нижнем (1–2) дублете.

Поскольку спектр β -центра исчезает при повышении температуры и описание его угловых зависимостей оказалось возможным при учете только констант второго ранга, а также ввиду отсутствия надежных доказательств того, что детектируется спектр Fe^{3+} (или центр с $S = 5/2$), была предпринята попытка его объяснения спиновым гамильтонианом с $S = 3/2$. Лучшее среднеквадратичное отклонение, полученное в этом предположении при варьировании всех компонент тензора b_{2m} и трех компонент g -тензора, оказалось больше 350 МГц, что не дает оснований считать этот вариант возможным.

При повороте оси z используемой системы координат в направлении с координатами $\theta = 32.8^\circ$, $\varphi = -9.2^\circ$ тензор начального расщепления второго ранга (вариант 1) β -центра становится практически диагональным (см. таблицу), а величина параметра b_{20} демонстрирует максимум. Выделенное таким способом направление (магнитная ось центра), скорее всего, связано с присутствием вблизи него заряженного дефекта. Возможные модели локализации и компенсации центров Fe^{3+} в PbWO_4 совпадают с моделями, предложенными в пункте 1 настоящего раздела для димерных кластеров Mn^{4+} . Как видно, ориентация магнитной оси центра лучше согласуется с координатами вакансии Pb^{2+} ($\theta = 42^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) в ближайшем окружении иона свинца относительно положения Pb^{2+} , чем с направлением из позиции W^{6+} на вакансию кислорода ($\theta = 56.15^\circ$, $\varphi = 31^\circ$). Следовательно, ион Fe^{3+} в PbWO_4 замещает ион Pb^{2+} с локальной компенсацией заряда вакансией ближайшего свинца.

При этом варианте локализации и зарядовой компенсации ионов Fe^{3+} в PbWO_4 следует ожидать заметного искажения окружения, в том числе и свинцового, взаимодействием с ядрами которого, скорее всего, обусловлена структура на рис. 3, а. В результате этого электронно-ядерное взаимодействие с тремя оставшимися ^{20}Pb будет различно. В пользу этого свидетельствует хорошее согласие экспериментальной и смоделированной структуры (рис. 3, б) в предположении взаимодействия с тремя неэквивалентными ядрами Pb^{2+} , имеющими параметры взаимодействия $A_1 = 1.6$ мТ, $A_2 = 1.1$ мТ, $A_3 = 0.4$ мТ.

При этом варианте локализации и зарядовой компенсации ионов Fe^{3+} в PbWO_4 следует ожидать заметного искажения окружения, в том числе и свинцового, взаимодействием с ядрами которого, скорее всего, обусловлена структура на рис. 3, а. В результате этого электронно-ядерное взаимодействие с тремя оставшимися ^{20}Pb будет различно. В пользу этого свидетельствует хорошее согласие экспериментальной и смоделированной структуры (рис. 3, б) в предположении взаимодействия с тремя неэквивалентными ядрами Pb^{2+} , имеющими параметры взаимодействия $A_1 = 1.6$ мТ, $A_2 = 1.1$ мТ, $A_3 = 0.4$ мТ.

4. Заключение

Таким образом, легирование вольфрамата свинца марганцем ведет в основном к замещению ионами Mn^{2+} позиций свинца. Меньшая (более чем на три порядка) часть примеси существует в кристалле в виде четырехзарядного марганца. Ионы Mn^{4+} занимают позиции как иона Pb^{2+} с нелокальной зарядовой компенсацией, так и иона W^{6+} , порождая вакансию ближайшего кислорода. Слабые ЭПР-сигналы, наблюдающиеся при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{S}_4$ в полях 137 и 243 мТ, следует отнести к переходам иона Fe^{3+} , присутствующего в образцах как неконтролируемая примесь, локализованного в позиции Pb^{2+} и ассоциированного с вакансией свинца.

Авторы благодарны П.Г. Баранову, М.Ю. Артемову и А.Д. Горлову за интерес к работе.

Список литературы

- [1] V.G. Baryshevski, M. Korzhik, V.I. Moroz, V.B. Pavlenko, A.F. Lobko, A.A. Fedorov, V.A. Kachanov, V.L. Solovjanov, B.I. Zadneprovsky, V.A. Nefyodov, P.V. Nefyodov, B.A. Dorogovin, L.L. Nagornaja. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **322**, 231 (1992).
- [2] M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, H. Yahagi. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **333**, 429 (1993).
- [3] M. Nikl. Phys. Status Solidi A **178**, 595 (2000).

- [4] A.A. Annenkov, M.V. Korzhik, P. Lecoq. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **490**, 30 (2002).
- [5] R.W. Novotny, D. Bremer, V. Dormenev, P. Drexler, T. Eissner, T. Kuske, M. Moritz. J. Phys.: Conf. Ser. **293**, 1, 012 003 (2011).
- [6] S. Burachas, M. Ippolitov, V. Manko, S. Nikulin, A. Vasiliev, A. Apanasenko, A. Vasiliev, A. Uzunian, G. Tamulaitis. Rad. Measurements **45**, 83 (2010).
- [7] M. Nikl, P. Bohacek, A. Vedda, M. Martini, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi, Phys. Status Solidi A **182**, R3 (2000).
- [8] A.A. Annenkov, A.E. Borisevich, A. Hofstaetter, M.V. Korzhik, P. Lecoq, V.D. Ligun, O.V. Misevitch, R. Novotny, J.P. Peigneux, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **450**, 71 (2000).
- [9] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, M. Itoh, M. Nikl. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **540**, 381 (2005).
- [10] G.-H. Ren, X.-F. Chen, R.-H. Mao, D.-Z. Shen. Acta Phys. Sinica **59**, 4812 (2010).
- [11] Y. Huang, K.H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, H.J. Seo. J. Korean Phys. Soc. **52**, 449 (2008).
- [12] C. Ye, J. Liao, P. Shao, J. Xie, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **566**, 757 (2006).
- [13] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi. J. Appl. Phys. **91**, 2791 (2002).
- [14] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, G.P. Pazzi, P. Fabeni, M. Ishii. J. Appl. Phys. **91**, 5041 (2002).
- [15] R. Wigmans. New J. Phys. **10**, 025 003 (2008).
- [16] N. Akchurin, F. Bedeschi, A. Cardini, R. Carosi, G. Ciapetti, M. Fasoli, R. Ferrari, S. Franchino, M. Fraternali, G. Gaudio, J. Hauptman, M. Incagli, F. Lacava, L. La Rotonda, S. Lee, M. Livan, E. Meoni, M. Nikl, D. Pinci, A. Policicchio, S. Popescu, F. Scuri, A. Sill, G. Susinno, W. Vandelli, A. Vedda, T. Venturelli, C. Voena, I. Volobouev, R. Wigmans. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **621**, 212 (2010).
- [17] E. Auffray, D. Abler, P. Lecoq, G. Mavromanolakis. IEEE Trans. Nucl. Sci. **57**, 1454 (2010).
- [18] L.L. Nagornaya, F.A. Danevich, A.M. Dubovik, B.V. Grinyov, S. Henry, V. Kapustyanyk, H. Kraus, D.V. Poda, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, M. Panasyuk, O.G. Polischuk, V. Rudyk, V. Tsybul'skyi, I.A. Tupitsyna, Yu.Ya. Vostretsov. IEEE Trans. Nucl. Sci. **56**, 2513 (2009).
- [19] F.A. Danevich, B.V. Grinyov, S. Henry, M.B. Kosmyna, H. Kraus, N. Krutyak, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, B.P. Nazarenko, A.S. Nikolaiko, O.G. Polischuk, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, V.I. Tretyak, Yu.Ya. Vostretsov. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **622**, 608 (2010).
- [20] M.J.J. Lammers, G. Blasse, D.S. Robertson. Phys. Status Solidi A **63**, 569 (1981).
- [21] V. Murk, M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch. J. Phys.: Cond. Mater **9**, 249 (1997).
- [22] V.V. Laguta, J. Rosa, M.I. Zaritskii, M. Nikl, Y. Usuki. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 7293 (1998).
- [23] V.V. Laguta, M. Martini, F. Meinardi, A. Vedda, A. Hofstaetter, B.K. Mayer, M. Nikl, E. Mihokova, J. Rosa, Y. Usuki. Phys. Rev. B **62**, 10 109 (2000).
- [24] V.V. Laguta, M. Martini, A. Vedda, M. Nikl, E. Mihokova, P. Bohacek, J. Rosa, A. Hofstatter, B.K. Meyer, Y. Usuki. Phys. Rev. B **64**, 165 102 (2001).
- [25] V.V. Laguta, M. Martini, A. Vedda, E. Rosetta, M. Nikl, E. Mihokova, J. Rosa, Y. Usuki. Phys. Rev. B **67**, 205 102 (2003).
- [26] V.V. Laguta, M. Buryi, M. Nikl, J. Rosa, S. Zazubovich. Phys. Rev. B **83**, 094 123 (2011).
- [27] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [28] J. Rosa, H.R. Asatryan, M. Nikl. Phys. Status Solidi B **158**, 573 (1996).
- [29] V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 719 (2006).
- [30] T.H. Yeom, A.R. Lim. J. Korean Phys. Soc. **49**, S562 (2006).
- [31] S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. Rad. Measurements **38**, 655 (2004).
- [32] M. Stefan, S.V. Nistor, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 719 (2005).
- [33] M.I. Kay, B.C. Frazer, I.J. Almodovar. J. Chem. Phys. **40**, 504 (1964).
- [34] R. Chipaux, G. Andre, A. Cousson. J. Alloys Comp. **325**, 91 (2001).
- [35] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **51**, 869 (2009).
- [36] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **52**, 480 (2010).
- [37] R.W. Kedzie, D.H. Lyons, M. Kestigian. Phys. Rev. **138**, A918 (1965).
- [38] R.M. Golding, M. Kestigian, C.W. Tennant. J. Phys. C **11**, 5041 (1978).
- [39] D.G. MacGavin, C.W. Tennant. J. Magn. Res. **61**, 321 (1985).
- [40] R.F.C. Claridge, C.W. Tennant, D.G. MacGavin. J. Phys. Chem. Solids **58**, 813 (1997).
- [41] Я.Г. Клява. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Зинатне, Рига (1988). С. 217.
- [42] T.H. Yeom. J. Korean Phys. Soc. **44**, 376 (2004).