

# Парамагнитный резонанс центров $Mn^{4+}$ и $Mn^{2+}$ в монокристаллах галлата лантана

© В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов

Уральский государственный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2009 г.)

Обнаружено, что увеличение в галлате лантана концентрации марганца в диапазоне 0.5–5% ведет к полной замене одиночных ионов  $Mn^{4+}$  на ионы  $Mn^{2+}$ . Определены относительные концентрации и энергии связи изолированных ионов  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Построены спиновые гамильтонианы центров  $Mn^{2+}$  в ромбоэдрической и  $Mn^{4+}$  в орторомбической фазах, определена ориентация главных осей тензора тонкой структуры  $Mn^{4+}$  при комнатной температуре. Обсуждается возможность определения методом ЭПР углов разворота кислородных октаэдров галлата лантана относительно структуры перовскита.

Работа выполнена при поддержке гранта программы Рособразования и CRDF BRHE (Y4-P-05-01).

**1.** Исследованию кристаллической и магнитной структур, проводимости и термоэдс, а также температурного поведения намагниченности и магнитной восприимчивости изоморфных твердых растворов  $LaMnO_3-LaGaO_3$  посвящены работы [1–5]. Интерес к таким системам связан с тем, что манганит лантана является исходным соединением для создания материалов с колоссальным магниторезистивным эффектом. В результате проведенных в [1–5] исследований получена магнитная фазовая диаграмма, демонстрирующая при увеличении концентрации галлия переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, а затем в фазу суперпарамагнетика [3,5]. Обнаружено, что температуры фазовых переходов линейно падают с увеличением концентрации галлия, показано, что при замене половины марганца на галлий кислородные октаэдры приобретают почти правильную форму [3].

В работах [1,6–8] проведены исследования транспортных и магниторезонансных свойств манганита лантана в условиях разной степени диамагнитного разбавления подсистемы ионов марганца галлием. С целью объяснения электропроводности  $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$  при малой и средней концентрации марганца авторы [1] привлекли механизм прыжковой проводимости поляронов малого радиуса, мигрирующих по системе ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . В работах [6–8] методами электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного резонансов прослежена эволюция спектров под влиянием обменных взаимодействий ионов марганца, обнаружено внутреннее термоактивированное движение, скроее всего связанное с упорядочением ян-теллеровских конфигураций. Для продолжения эффективного моделирования транспортных и магнитных свойств в системе  $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$  необходимо получение более подробных данных о природе и концентрации парамагнитных центров.

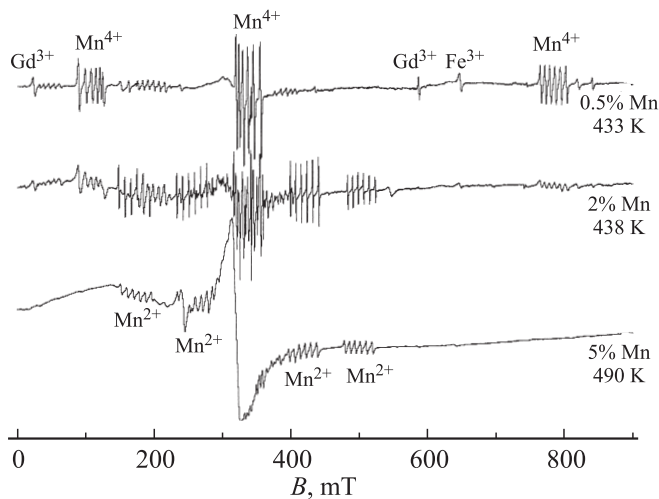
Авторами [9] с целью получения указанной информации были предприняты детальные исследования парамагнитного резонанса монокристаллов слаболегирован-

ного марганцем галлата лантана. В результате в ромбоэдрической и орторомбической фазах  $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$  обнаружены центры  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , сделан вывод, что ионы гадолиния и железа присутствуют в кристаллах как неконтролируемые примеси, а ионы  $Mn^{4+}$  — результат небольшой нестехиометрии используемых кристаллов. Определены параметры спиновых гамильтонианов тригональных центров  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  при 438 К и моноклинного центра  $Gd^{3+}$  при комнатной температуре. Настоящая работа является продолжением исследований в галлате лантана структуры и энергетического спектра центров  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ , а также их количества в зависимости от общей концентрации марганца.

**2.** Измерения проводились на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона EMX Plus фирмы Bruker. Погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1$  К. Как и в работе [9], исследовались монокристаллы  $LaGaO_3$  с примесью диоксида марганца (концентрация в шихте 0.5, 2.0 и 5.0 mol.%), выращенные Лутцем в Университете Норфолка (Вирджиния, США) методом Чохральского в слабо окислительной атмосфере.

Кристаллы галлата лантана имеют структуру искаженного перовскита. Его пространственная группа при комнатной температуре  $P_{bmm}(D_{2h}^{16})$  реализуется в результате конденсации комбинации ротационных мод  $(\phi\phi\psi)$  [10] или  $(a^-a^-c^+)$  в обозначениях [11], где  $\psi$  и  $\phi$  — компоненты мод  $M_3$  и  $R_{25}$ . Слаболегированный  $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$  при температуре 430 К переходит в структуру с пространственной группой  $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ , которая формируется из-за искажений типа  $(\phi\phi\phi)$  [10] или  $(a^-a^-a^-)$  [11]. В обеих упомянутых фазах существует сегнетоэластическая доменная структура, которая многими авторами называется двойникованием.

**3.** Эволюция спектра ЭПР монокристаллов  $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$  при увеличении концентрации марганца приведена на рис. 1. Измерения сделаны в ромбоэдрической фазе в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$  ( $\mathbf{B}$  — индукция магнитного поля). В спектре образцов с примесью 0.5%, 2% Mn



**Рис. 1.** ЭПР-спектр (первая производная) галлата лантана в высокотемпературной фазе ( $B \parallel C_3$ ) при трех уровнях легирования.

слабые квинтеты в полях 48, 390 мТл и секстет в поле 195 мТл обусловлены двумя запрещенными переходами  $Mn^{4+}$  и сигналами в других доменах соответственно. Видно, что в образце с 2% Mn объемы альтернативных доменов, для которых полярный угол магнитного поля  $\theta = 109.47^\circ$ , заметно больше. Структурный переход в кристалле с 5% Mn происходит при 475 К, аналогичный сдвиг температуры фазового перехода наблюдался при легировании галлата лантана неодимом [12]. Как следует из рис. 1, при увеличении общей концентрации марганца до 5% центры  $Mn^{4+}$ , доминирующие в слабелегированных образцах, полностью замещаются центрами  $Mn^{2+}$ .

Измерение интегральных интенсивностей и учет вычисленных вероятностей переходов  $Gd^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{2+}$  приводит к выводу, что концентрация одиночных ионов  $Mn^{2+}$  в образце с 2% Mn в 7, а в кристалле с 5% Mn в 80 раз превышает концентрацию  $Gd^{3+}$ . Тогда как количество ионов  $Mn^{4+}$  в образце с 2% Mn примерно в 140, а в кристалле с 0.5% Mn в 160 раз больше количества одиночных ионов гадолиния. Выбор в качестве внутреннего эталона центра  $Gd^{3+}$  обусловлен тем, что как естественный спутник лантана этот ион должен иметь неизменной полную концентрацию (при увеличении концентрации марганца следует ожидать уменьшения количества одиночных ионов гадолиния из-за образования ассоциаций (кластеров) магнитных ионов).

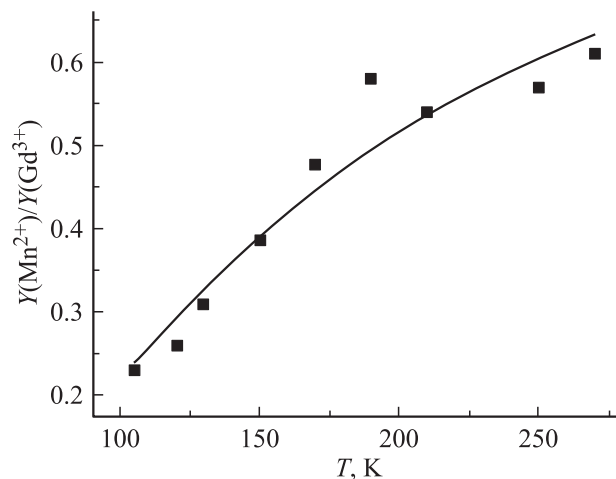
Поскольку при выращивании кристаллов использовались реактивы с чистотой 99.99% (оксид галлия был чистоты 99.999%), можно считать, что мольная доля  $GdGaO_3$  в исследуемых образцах вряд ли превышает  $10^{-5}$ . Следовательно, детеклируемая резонансом концентрация марганца  $(0.8-1.6) \cdot 10^{-3}$ , как и ожидалось, составляет малую часть введенной в кристалл примеси  $LaMnO_3$  ( $0.5 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$  или  $5 \cdot 10^{-2}$ ). Выращи-

вание кристаллов в окислительной атмосфере, а также легирование их диоксидом марганца создает избыток кислорода, в результате чего при низкой концентрации марганца существуют только центры  $Mn^{4+}$ . Изменение зарядового состояния центров марганца при увеличении концентрации, скорее всего, обусловлено тем, что в составе ассоциаций магнитных ионов, количество которых растет, энергетически выгодны ионы  $Mn^{4+}$ , а одиночные центры  $Mn^{2+}$ , доминирующие при большой концентрации марганца, обеспечивают зарядовую компенсацию кластерных ионов  $Mn^{4+}$ .

При понижении температуры до 100 К сигналы  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  демонстрируют небольшое уширение (10–30%), скорее всего, связанное с замедлением внутреннего движения, обнаруженного в [6–8]. Кроме того, интегральная интенсивность сигналов  $Mn^{2+}$  относительно интенсивности спектра  $Gd^{3+}$  при увеличении температуры заметно растет, слабый рост интенсивности наблюдается и у сигналов  $Mn^{4+}$ . Причиной этого, очевидно, является взаимопревращение (перезарядка) ионов марганца, находящихся в различных зарядовых состояниях, в том числе и в наиболее выгодном состоянии  $Mn^{3+}$ , спектр которого нами не наблюдается. Аппроксимация температурной зависимости интегральной интенсивности центров  $Mn^{2+}$  в единицах интенсивности сигнала  $Gd^{3+}$  выражением

$$Y = \alpha \frac{\exp(-\delta_2/kT)}{1 + \exp(-\delta_1/kT) + \exp(-\delta_2/kT)},$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — энергетические зазоры, равные разностям энергий зарядовых состояний  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$ , а  $\alpha$  — нормирующий множитель, приведена на рис. 2 с параметрами  $\delta_2 \approx 17$  меВ,  $\delta_1 \approx 0$ . Большой разброс экспериментальных точек на рис. 2 обусловлен в первую очередь перекрытием сигналов. По этой же причине численное интегрирование было невозможно,



**Рис. 2.** Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей сигналов центров  $Mn^{2+}$  и  $Gd^{3+}$ . Точки — эксперимент.

поэтому интегральная интенсивность во всех случаях определялась как произведение пиковой интенсивности первой производной сигнала на квадрат его ширины. Использование относительной величины интенсивности исключает ее зависимость от разницы населенностей спиновых подуровней. Ввиду небольших величин начального расщепления основного состояния ионов  $Gd^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{2+}$  положение энергетических уровней исследуемых переходов в спиновом мультиплете не учитывалось. Следует отметить, что эти оценки касаются только тех ионов марганца, в ближнем окружении которых отсутствуют магнитные ионы.

Ионы марганца, образующие ассоциации, по-видимому, обуславливают интенсивные, широкие и практически изотропные сигналы (рис. 1) с  $g$ -факторами, приблизительно равными 2.1, 2.8 и 3.5, хорошо наблюдаемые в ЭПР-спектре образцов с 5% Mn при 490 К. При комнатной температуре низкополевой широкий сигнал не наблюдается.

Спектр ЭПР центра  $Mn^{2+}$  ( $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z} \parallel C_3$  и  $\mathbf{B} \perp \mathbf{z}$ ) в высокотемпературной фазе описывается спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии (группа симметрии позиции галлия  $\bar{3}(S_6)$ )

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3}b_{20}O_{20} + \frac{1}{60}b_{40}O_{40} + \mathbf{A}(\mathbf{SI}), \quad (1)$$

где  $\mathbf{g}$  —  $g$ -тензор,  $\beta$  — 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 [13], со следующими параметрами для кристалла с 2% марганца при  $T = 438$  К:  $g_z = 2.001(1)$ ,  $g_{xy} = 2.000(2)$ ,  $b_{20} = -1165(3)$  МГц,  $b_{40} = -2(1)$  МГц,  $A_z = -234(3)$  МГц,  $A_{xy} = -225(3)$  МГц, среднеквадратичное отклонение при этом составляет 3 МГц. Знаки параметров тонкой структуры определены с учетом отрицательности констант сверхтонкого взаимодействия. Величина  $b_{20}$  для образца с 5% Mn несколько меньше ( $-1140$  МГц), что, скорее всего, обусловлено более высокой температурой, при которой сделаны измерения.

4. При комнатной температуре в фазе  $P_{bmm}(D_{2h}^{16})$  элементарная ячейка  $LaGaO_3$  содержит четыре позиции иона  $Ga^{3+}$  с симметрией  $\bar{1}(C_i)$ . Эти позиции переходят друг в друга при отражении в плоскостях, перпендикулярных кристаллографическим осям  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ . Ионы  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , замещая ионы галлия, естественно, демонстрируют магнитную кратность 4. Тонкую структуру спектра ЭПР триклинного центра  $Mn^{4+}$  со спином  $S = 3/2$  можно описать спиновым гамильтонианом самого общего вида

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3}(b_{20}O_{20} + b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22} + c_{21}\Omega_{21} + c_{22}\Omega_{22}) \quad (2)$$

(для центров  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) надо добавить операторы четвертого ранга), где  $b_{2m}$ ,  $c_{2m}$  — параметры

тонкой структуры,  $O_{2m}$ ,  $\Omega_{2m}$  — косинусоидальные и синусоидальные спиновые операторы Стивенса [13].

Измерение ориентационного поведения положений центров тяжести сверхтонкой структуры (СТС) электронных переходов центров  $Mn^{4+}$  в плоскостях, нормальных к осям  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , позволило нам отождествить переходы и в результате численной оптимизации получить приближенный набор параметров спинового гамильтониана. Приближенность параметров обусловлена большой погрешностью определения центра тяжести СТС ввиду ее нетривиальности вследствие заметной интенсивности запрещенных электронно-ядерных переходов (рис. 3 и 4). А наиболее простой вид (секстет сигналов) СТС приобретает вблизи экстремумов положений ее центров тяжести.

Последующий расчет положений электронно-ядерных переходов (включая запрещенные с любым  $\Delta m$ , где  $m$  — проекция ядерного спина), идентификация наблюдаемых ЭПР-сигналов и финальная минимизация

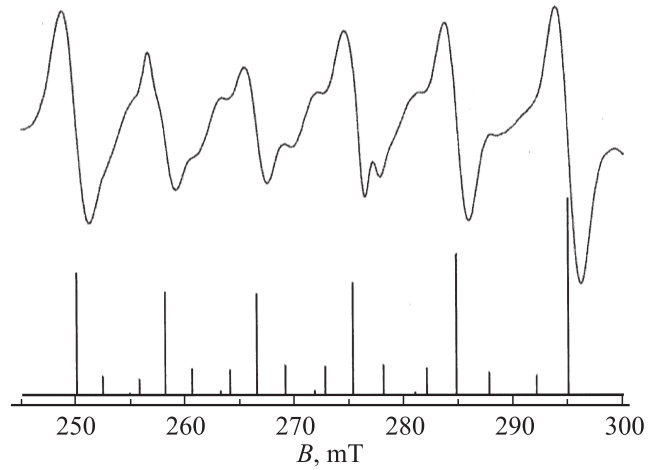


Рис. 3. Расчетная и экспериментальная СТС перехода  $1 \leftrightarrow 3$  (рис. 5) триклинного центра  $Mn^{4+}$  при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ .

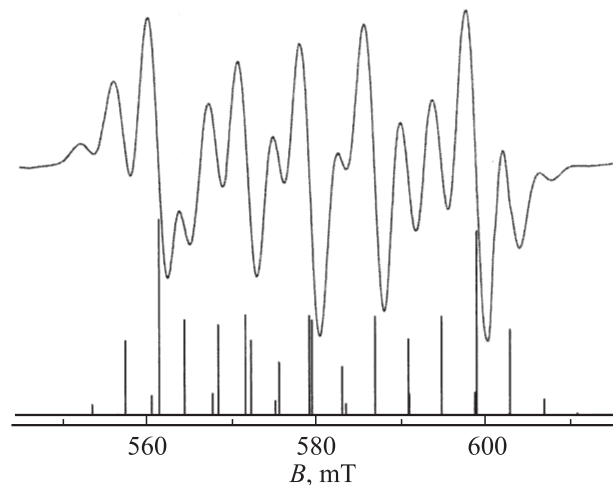
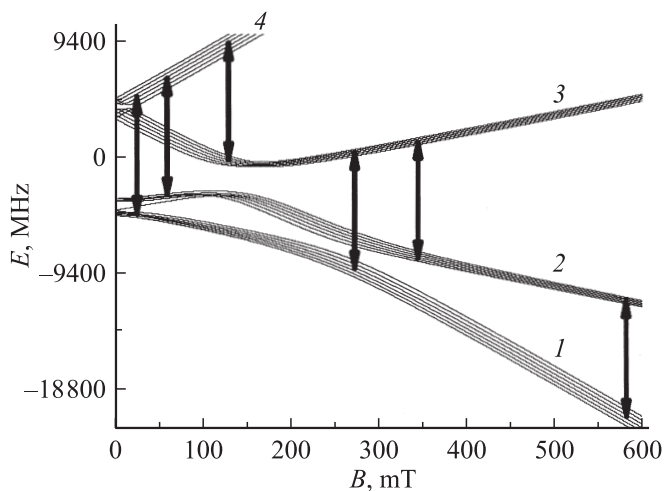


Рис. 4. Расчетная и экспериментальная СТС перехода  $1 \leftrightarrow 2$  (рис. 5) центра  $Mn^{4+}$  при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ .

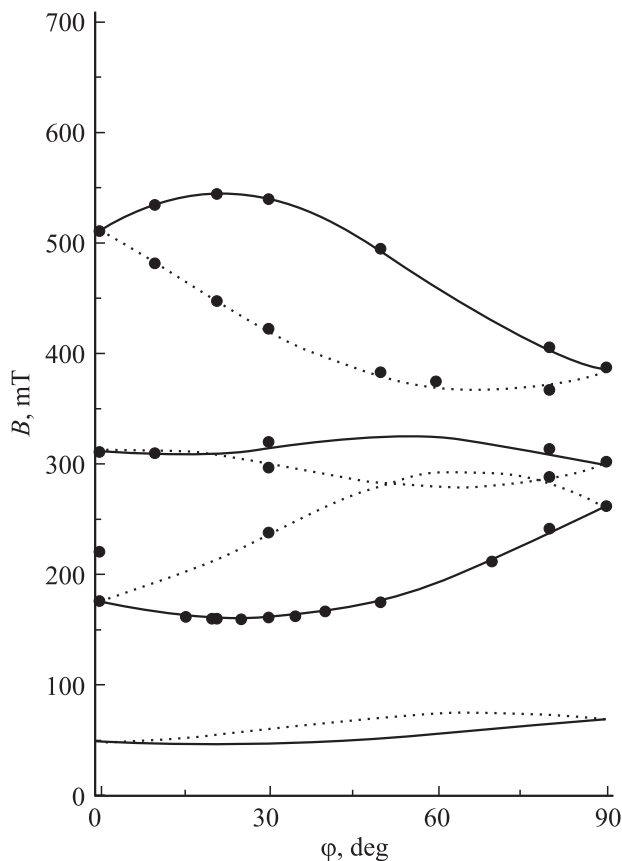
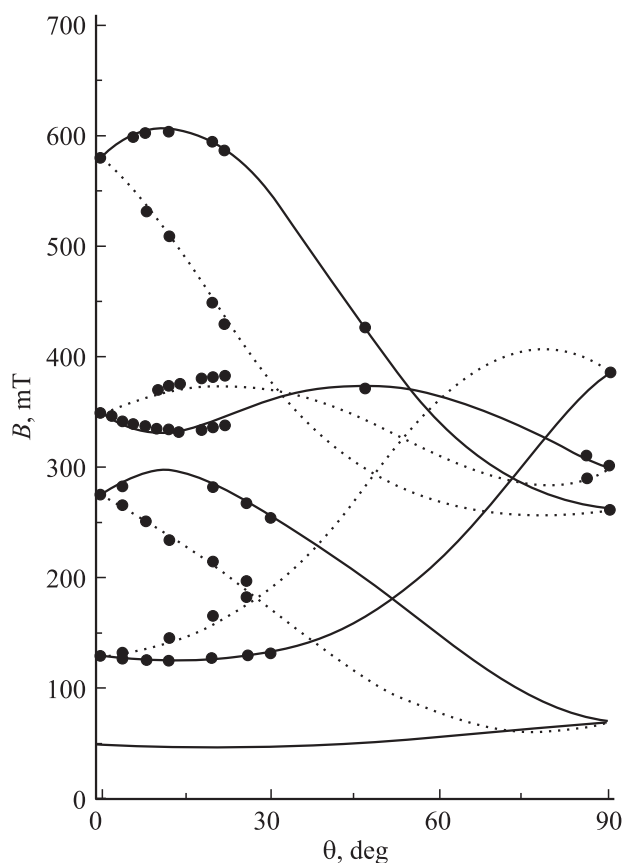
**Таблица 1.** Параметры спинового гамильтониана иона  $Mn^{4+}$  при комнатной температуре (среднеквадратичное отклонение  $F$  и параметры, кроме  $g$ , приведены в МГц)

$g_x$	$g_y$	$g_z$	$b_{20}$	$b_{21}$	$b_{22}$	$c_{21}$	$c_{22}$	$A_x$	$A_y$	$A_z$	$F$
1.990(2)	1.988(2)	1.991(2)	3556(7)	950(90)	-1650(25)	3900(90)	-1730(25)	-212(4)	-212(4)	-215(4)	10


**Рис. 5.** Уровни энергии триклинного центра  $Mn^{4+}$  при  $B \parallel z$  и  $T = 295$  К.

среднеквадратичных отклонений 105 резонансных положений привели к параметрам, приведенным в табл. 1. Погрешность в константах спинового гамильтониана равна вариации данного параметра, приводящей к достижению для наиболее чувствительного сигнала условия  $|f_n/2| \geq \max(|f_{n0}|, |\Delta|)$ , где  $f_n$  и  $f_{n0}$  — текущее и оптимальное индивидуальные отклонения,  $\Delta$  — величина экспериментальной ошибки определения резонансных условий.

Система координат, в которой определены параметры иона  $Mn^{4+}$ , совпадает с использованной в [9] для описания спектра моноклинного центра  $Gd^{3+}$ :  $x \parallel a$ ,  $y \parallel c$ ,  $z \parallel b$ . Следует отметить, что при  $z \parallel a$  параметр  $b_{20} = -2600$  МГц, а при  $z \parallel c$  — 950 МГц, т.е. как и в случае  $Gd^{3+}$ , модуль  $b_{20}$  центра  $Mn^{4+}$  принимает максимальное значение в окрестности  $z \parallel b$ . Спектры трех остальных (магнитно-неэквивалентных) центров


**Рис. 6.** Азимутальная угловая зависимость положений центров тяжести СТС в плоскости  $xy$ . Сплошные кривые принадлежат центрам 1, 2, пунктирные — центрам 3, 4 (табл. 2).

**Рис. 7.** Полярная зависимость положений центров тяжести СТС в плоскости  $zy$ . Сплошные кривые принадлежат центрам 1, 4, пунктирные — центрам 2, 3 (табл. 2).

**Таблица 2.** Изменение знаков параметров  $b_{nm}$  и  $c_{nm}$  спинового гамильтониана центров, связанных с исходным отражением в плоскости  $\sigma$ ,  $i = 0, 1, 2$

Параметр	Центр 1	Центр 2	Центр 3	Центр 4
	исходный	$\sigma \perp z$	$\sigma \perp y$	$\sigma \perp x$
$b_{nm=2i}$	+	+	+	+
$b_{nm=2i+1}$	+	-	+	-
$c_{nm=2i}$	+	+	-	-
$c_{nm=2i+1}$	+	-	-	+

$Mn^{4+}$  описываются спиновыми гамильтонианами, знаки параметров которых изменяются согласно правилам, суммированным в табл. 2. Качество описания экспериментального спектра иллюстрирует расчетная сверхтонкая структура на рис. 3, 4. Уровни энергии при  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{z}$  и ориентационное поведение неэквивалентных центров в плоскостях  $xu$  и  $zy$  показаны на рис. 5–7.

5. Вращения октаэдра типа  $(\phi\phi\psi)$ , превращающие перовскит в структуру галлата лантана, сопровождаются деформациями, в результате чего форма кислородного октаэдра искажается. Тем не менее инверсионная симметрия позиции галлия сохраняется, и его ближайшее окружение представляют три пары инверсионно связанных ионов кислорода. Оси октаэдра (прямые, соединяющие связанные инверсией ионы) в общем случае не ортогональны. Явными свидетельствами искажений октаэдра являются различия расстояний между ионами в указанных парах лигандов [14], а также различие величин поворота „ортогональных“ осей октаэдра относительно структуры перовскита, вычисленных с использованием данных [3,12,14,15] (табл. 3). Два числа в ячейках табл. 3 соответствуют поворотам двух осей кис-

лородного октаэдра в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Как видно, данные различных авторов хорошо согласуются, демонстрируя рост величин поворотов с понижением температуры.

В работах [16,17] показано, что определение ориентации осей октаэдра из данных ЭПР возможно путем нахождения главных осей тензора тонкой структуры четвертого ранга, т.е. поиска системы координат, в которой указанный тензор приобретает наиболее близкий к кубическому вид ( $b_{44} = 5b_{40}$ , остальные параметры равны нулю). В этом случае главные оси тензора являются направлениями на лиганды. Авторы [16] замечают, что данный метод применим для не слишком искаженных октаэдров. Данные табл. 3, демонстрирующие слабые (порядка градуса) угловые искажения октаэдра, свидетельствуют о принципиальной пригодности указанного метода для альтернативного (методом ЭПР) определения величин поворотов кислородного октаэдра в случае центров  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ , замещающих галлий.

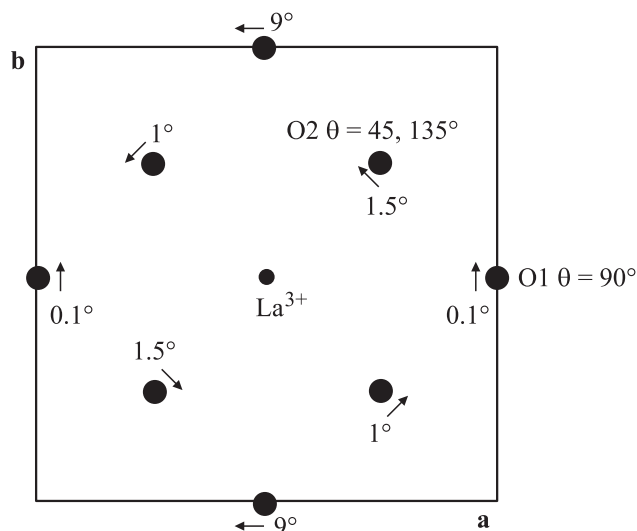
Иная ситуация складывается для моноклинных центров  $Gd^{3+}$ , локализованных в позициях лантана, спектр ЭПР которых интерпретирован нами в [9]. Характер искажений двенадцатикратного кислородного окружения  $La^{3+}$  приведен на рис. 8. Хорошо видно, что картина угловых сдвигов лигандов не представляет единого поворота ближайшего окружения иона лантана, при этом большое смещение ( $\approx 9^\circ$ ) двух ионов кислорода сильно деформирует двенадцативершинный многогранник.

Поскольку спиновый гамильтониан (2) центра  $Mn^{4+}$  ( $S = 3/2$ ) не содержит тензора четвертого ранга, метод, предлагаемый авторами [16,17], реализовать нельзя. Величина компонент тензора тонкой структуры второго ранга, содержащегося в (2), в основном определяется характером и степенью деформации ближайшего окружения парамагнитного иона (в случае правильного

**Таблица 3.** Повороты (deg) осей кислородного октаэдра, содержащего галлий, относительно структуры перовскита в его системе координат

Кристалл	Поворот			Литературная ссылка
	вокруг [001]	вокруг [100]	вокруг [010]	
$LaGaO_3^*$	4.7	8.5	8.6	[12]
	5.1	7.9	7.0	
$LaGaO_3$ (12 K)	6.7	8.3	8.4	[14]
	6.5	6.6	9.6	
$LaGaO_3^*$	4.5	8.0	8.1	[15]
	4.8	7.9	7.1	
$LaGaO_3$ (12 K)	5.0	7.9	7.9	[15]
	5.3	8.7	7.5	
$LaGa_{0.9}Mn_{0.1}O_3^*$	5.3	8.3	8.3	[3]
	4.9	6.7	8.4	
$LaGa_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ (12 K)	5.6	8.3	8.3	[3]
	5.4	6.8	8.7	

\* Данные при комнатной температуре.



**Рис. 8.** Угловые сдвиги кислородного окружения  $La^{3+}$  относительно структуры перовскита [14]. **a** и **b** — кристаллографические оси галлата лантана, O1 и O2 — ионы кислорода в двух типах позиций.

октаэдра все  $b_{2m} = c_{2m} = 0$ ). Оси  $x$  и  $z$  центра  $Mn^{4+}$  примерно параллельны осям второго порядка искаженного кислородного октаэдра, тогда как ось  $y$  близка к  $C_4$ . Полученный нами триклинный спиновый гамилтониан  $Mn^{4+}$  (2) можно, используя формулы [18,19], путем трех поворотов исходной системы координат вокруг осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  преобразовать к ромбическому виду (отличными от нуля остаются только  $b_{20}$  и  $b_{22}$ ). Например, поворот вокруг  $x$  на  $11.95^\circ$  обращает в нуль параметр  $c_{21}$ , при этом  $b_{20}$  проходит через максимум со значением 3767 МГц. Величины указанных поворотов системы координат суммированы в табл. 4.

Здесь же (табл. 4) приведены углы разворота осей кислородного октаэдра в  $La_{0.63}Nd_{0.37}GaO_3$  относительно структуры перовскита по данным [14]. Использование

**Таблица 4.** Повороты системы координат, превращающие триклинный спиновый гамилтониан (2) центра  $Mn^{4+}$  в ромбический, и углы разворота осей кислородного октаэдра относительно структуры перовскита по данным [14];  $x \parallel a$ ,  $y \parallel c$ ,  $z \parallel b$ , **a**, **b**, **c** — оси  $P_{bnm}(D_{2h}^{16})$

Поворот	Углы поворота системы координат, deg	Углы разворота осей октаэдра [14], deg
Вокруг $x$ ( $c_{21} \rightarrow 0$ )	11.9	+16.4 -12.7 +0.2
Вокруг $y$ ( $b_{21} \rightarrow 0$ )	2.2	+8.5 +9.0
Вокруг $z$ ( $c_{22} \rightarrow 0$ )	23.1	+17.5 +12.2 +12.1

структурных данных [14] именно этого кристалла позволило в суперпозиционном приближении получить наиболее близкое к экспериментальному значение параметра  $b_{20}$  для моноклинного центра  $Gd^{3+}$  [9]. Два (или три) числа в ячейках табл. 4 соответствуют поворотам двух (или трех) осей октаэдра. Как и следовало ожидать, корреляции между магнитрезонансными и структурными данными табл. 4 обнаружить не удастся.

Таким образом, для определения в галлате лантана ориентации кислородных октаэдров необходимы данные о главных осях тензора тонкой структуры четвертого ранга центров  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ; для этого нужно провести качественные измерения и дать адекватное описание их экспериментальных спектров, которые, мы надеемся, будут предметом нашей следующей публикации.

Авторы благодарят Г.Б. Лутца и В.А. Ацаркина за предоставление образцов легированного марганцем галлата лантана и консультации относительно особенностей выращивания монокристаллов.

## Список литературы

- [1] N. Noginova, G.B. Loutts, E.S. Gillman, V.A. Atsarkin, A.A. Verevkin. Phys. Rev. B **63**, 174414 (2001).
- [2] J.-S. Zhou, H.Q. Yin, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **63**, 184423 (2001).
- [3] J. Blasco, J. Garcia, J. Campo, M.C. Sanchez, G. Subias. Phys. Rev. B **66**, 174431 (2002).
- [4] S. Hebert, C. Martin, A. Maignan, R. Retoux, M. Hervieu, N. Nguen, B. Raveau. Phys. Rev. B **65**, 104420 (2002).
- [5] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **68**, 144406 (2003).
- [6] В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, Д.Г. Готовцев, Н.Е. Ногинова, Д. Байтоқ, Р. Бах. ЖЭТФ **126**, 229 (2004).
- [7] N. Noginova, E. Arthur, T. Weaver, G.B. Loutts, V.A. Atsarkin, D.G. Gotovtsev. Phys. Rev. B **69**, 024406 (2004).
- [8] N. Noginova, R. Bah, D. Bitok, V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, S.V. Gudenko. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 1259 (2005).
- [9] В.А. Ваденин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ **51**, 869 (2009).
- [10] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений  $ABX_3$ . Наука, Новосибирск (1981). 266 с.
- [11] A.M. Glazer. Acta Cryst. A **31**, 756 (1975).
- [12] M.L. Sanjuan, V.M. Orera, R.I. Merino, J. Blasco. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 11687 (1998).
- [13] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [14] D. Savytskii, L. Vasylechko, A. Senyshyn, A. Matkovskii, C. Bahtz, M.L. Sanjuan, U. Bismayer, M. Berkowski. Phys. Rev. B **68**, 024101 (2003).
- [15] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H.J. Scheel, M. Tadin. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 127 (1994).
- [16] И.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, А.А. Галеев, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, В.А. Аккерман, Г.А. Ермаков. Кристаллография **34**, 893 (1989).
- [17] C. Rudowicz, P. Gnutek. Proc. of the 6th Int. Conf. on f-elements. Wrocław, Poland (2006).
- [18] J.M. Baker, F.I.B. Williams. Proc. Phys. Soc. **78**, 1340 (1961).
- [19] М.Л. Фалин, М.М. Зарипов, А.М. Леушин, И.Р. Ибрагимов. ФТТ **29**, 2814 (1987).