

# Парамагнитные центры в двух фазах легированного марганцем галлата лантана

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

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики  
Уральского государственного университета им. А.М. Горького,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 25 сентября 2008 г.)

При комнатной температуре и 438 К в двух фазах галлата лантана (структурный переход первого рода при 430 К), легированного марганцем, методом ЭПР обнаружены центры  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Для тригональных центров  $Gd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  в высокотемпературной фазе (иных центров не обнаружено) и для моноклинного центра  $Gd^{3+}$  в низкотемпературной определены параметры спиновых гамильтонианов. Как в орторомбической, так и в ромбоэдрической фазах наблюдались кристаллографические двойники (или сегнетоэластические домены).

Работа выполнена при поддержке грантов программы CRDF BRHE и Рособразования (Y3-EP-05-10, Y4-P-05-01).

PACS: 76.30.-v, 76.30.Kg

1. Ряд публикаций [1–9], посвященных исследованию структуры и процессов двойникования редкоземельных галлатов, был инициирован возможностью использования монокристаллов этих материалов в качестве ориентированных подложек для получения пленок высокотемпературных сверхпроводников, а также редкоземельных манганитов, демонстрирующих эффект колоссального магнитосопротивления. В результате было установлено, что при комнатной температуре пространственной группой галлата лантана является  $P_{bmm}(D_{2h}^{16})$ , лишь авторы [5] пришли к выводу, что исследованные ими монокристаллы  $LaGaO_3$ , выращенные методом Чохральского, имеют триклинную элементарную ячейку. В работах [1,2,5,6] исследованы типы двойников, реализующиеся в кристаллах галлата лантана и неодима, а также механизмы их возникновения. При температуре  $\approx 425$  К в этих кристаллах обнаружен фазовый переход первого рода в структуру с пространственной группой  $R\bar{3}c(D_{3d}^5)$ .

Магниторазбавленные манганиты состава  $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$  ( $0 < x < 1$ ) исследовались в работах [10–12] методами магнитного резонанса с целью изучения элементарных процессов спинового обмена и кинетики орбитальных реориентаций в кластерах марганца. В частности, было обнаружено, что кристаллы галлата лантана с малой концентрацией марганца ( $x \leq 0.02$ ) при комнатной температуре демонстрируют очень сложный спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), обусловленный как отдельными ионами марганца в различных зарядовых состояниях ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{5+}$ ), так и их ассоциациями [10].

Поскольку все ионы марганца имеют ядро со спином  $5/2$  и большое сверхтонкое взаимодействие, все центры с участием ионов Mn должны демонстрировать ЭПР-переходы с разрешенной сверхтонкой структурой (СТС), и такие сигналы в спектре исследованных нами кристаллов есть. Однако в спектре  $LaGa_{1-x}Mn_xO_3$  с  $x \leq 0.02$

наблюдаются достаточно интенсивные сигналы еще двух типов (с разной магнитной кратностью) без заметных признаков СТС. Можно предположить, что причиной одной группы сигналов являются центры иона  $Gd^{3+}$ , который, как и другие редкоземельные ионы, может сопутствовать лантану.  $Gd^{3+}$  имеет основное состояние  $^8S_{7/2}$ , и в отличие от большинства редкоземельных ионов его ЭПР-спектр можно наблюдать при комнатной температуре.

Понимание природы и знание параметров парамагнитных дефектов в слабелегированных марганцем кристаллах галлата лантана, на наш взгляд, полезны для исследований концентрированных материалов.

2. Измерения проводились на спектрометрах ЭПР трехсантиметрового диапазона: EMX Plus фирмы Bruker и модернизированном РЭ1301 с двухосным гониометром. Погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1$  К. Исследовались монокристаллы  $LaGaO_3$  с примесью Mn (концентрация в шихте 0.5 и 2.0 mol.%), выращенные методом Чохральского Г. Лутсом из Университета Норфолка (Вирджиния, США).

На рис. 1 приведены спектры образцов  $LaGaO_3$  с двумя концентрациями марганца при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  ( $T \approx 300$  К), где  $\mathbf{B}$  — индукция магнитного поля,  $\mathbf{c}$  — кристаллографическая ось, перпендикулярная плоскости отражения в группе локальной симметрии иона La. Хорошо видно, что в спектре кристаллов  $LaGa_{0.98}Mn_{0.02}O_3$  формируется широкая линия ЭПР, исследованию температурного, концентрационного и ориентационного поведения компонент которой и посвящены работы [10,11].

В спектре ЭПР галлата лантана с примесью 0.5 mol.% марганца наблюдаются группы интенсивных сигналов, которые можно интерпретировать как перекрывающиеся сверхтонкие структуры переходов центров с участием ионов марганца. Одиночные сигналы, показанные на рис. 1 нижними стрелками, демонстрируют абсолютные

**Таблица 1.** Параметры спинового гамильтониана моноклинного центра  $Gd^{3+}$  в  $LaGa_{0.995}Mn_{0.005}O_3$  при комнатной температуре

Параметр	Значение
$g$	1.992(2)
$b_{20}$	-2276(6)
$b_{21}$	-4278(15)
$b_{22}$	-91(3)
$b_{40}$	4(2)
$b_{41}$	-158(8)
$b_{42}$	-113(6)
$b_{43}$	-241(23)
$b_{44}$	-66(6)
$b_{60}$	-2(2)
$b_{61}$	-5(10)
$b_{62}$	-3(11)
$b_{63}$	11(20)
$b_{64}$	18(13)
$b_{65}$	-44(65)
$b_{66}$	-21(16)
$F$	16

Примечание. Параметры  $b_{nm}$  и среднеквадратичное отклонение  $F$  приведены в МГц. Для второго центра, связанного с первым операцией отражения, параметры  $b_{nm}$  с нечетными проекциями имеют противоположный знак.

экстремумы резонансных положений, а при уходе от  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  расщепляются на две компоненты. Исключением являются плоскости  $\mathbf{ca}$  и  $\mathbf{cb}$  ( $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  — кристаллографические оси группы  $P_{bmm}(D_{2h}^{16})$ ), где эти спектры вырождены.

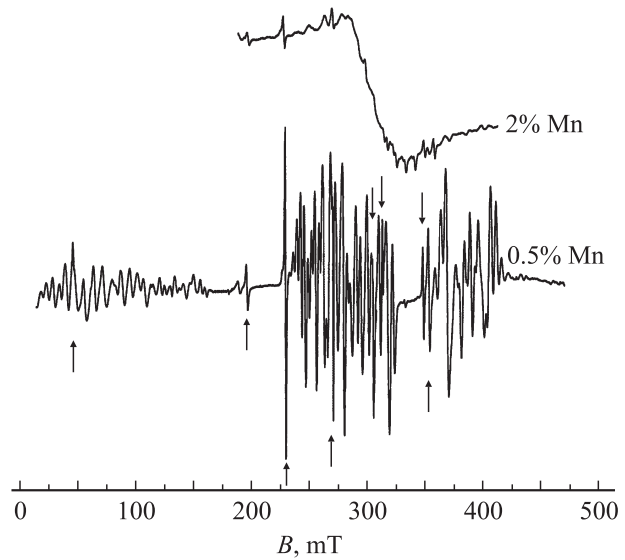
Элементарная ячейка  $LaGaO_3$  содержит четыре позиции лантана с симметрией  $m$  ( $C_s$ ), окружения которых попарно связаны операцией инверсии, а также отражением в плоскостях, перпендикулярных осям  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Занимая позицию иона лантана,  $Gd^{3+}$  будет иметь магнитную кратность, равную двум [13]. Спиновый гамильтониан такого центра в системе координат с  $\mathbf{y} \parallel \mathbf{c} \perp \sigma$  ( $\sigma$  — плоскость отражения локального окружения) имеет вид

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3 \sum_m b_{2m} O_{2m} + 1/60 \sum_m b_{4m} O_{4m} + 1/1260 \sum_m b_{6m} O_{6m}, \quad (1)$$

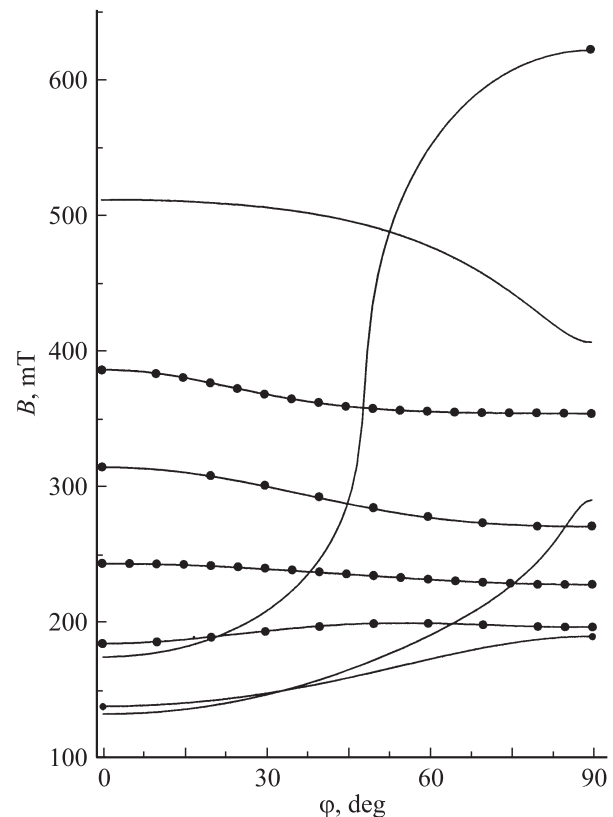
где  $\mathbf{g}$  —  $g$ -тензор,  $\beta$  — магнетон Бора,  $\mathbf{S}$  — спиновый оператор,  $b_{nm}$  — параметры тонкой структуры,  $O_{nm}$  — спиновые операторы Стивенса [14]. При этом два магнитно-неэквивалентных центра различаются только знаками параметров начального расщепления  $b_{nm}$  с нечетными проекциями, вследствие чего в плоскостях  $\mathbf{zy}$  и  $\mathbf{xu}$  их спектры будут вырождены; в плоскости  $\mathbf{zx}$  угловые зависимости положений переходов этих спектров связаны отражением.

Исследование ориентационного поведения резонансных положений сигналов, отмеченных на рис. 1 (результаты представлены на рис. 2–4), позволило идентифицировать наблюдаемые сигналы как переходы иона  $Gd^{3+}$  и путем минимизации среднеквадратичного отклонения

расчетного значения частоты перехода от рабочей микроволновой частоты определить параметры спинового гамильтониана ( $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{z}$  совпадают с  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  соответствен-



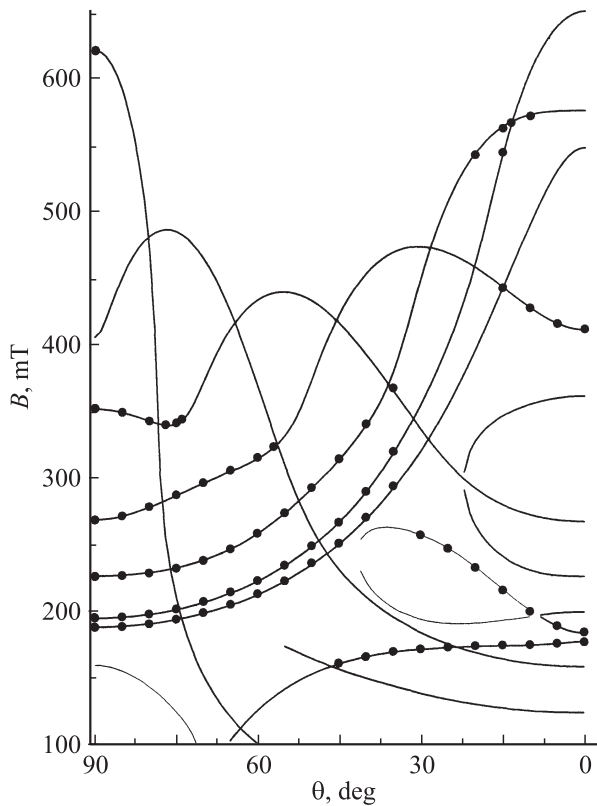
**Рис. 1.** Спектры ЭПР (первая производная сигналов поглощения) легированного марганцем  $LaGaO_3$  при комнатной температуре в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$ . Нижними стрелками показаны переходы центров  $Gd^{3+}$ , верхними — сигналы с магнитной кратностью 4.



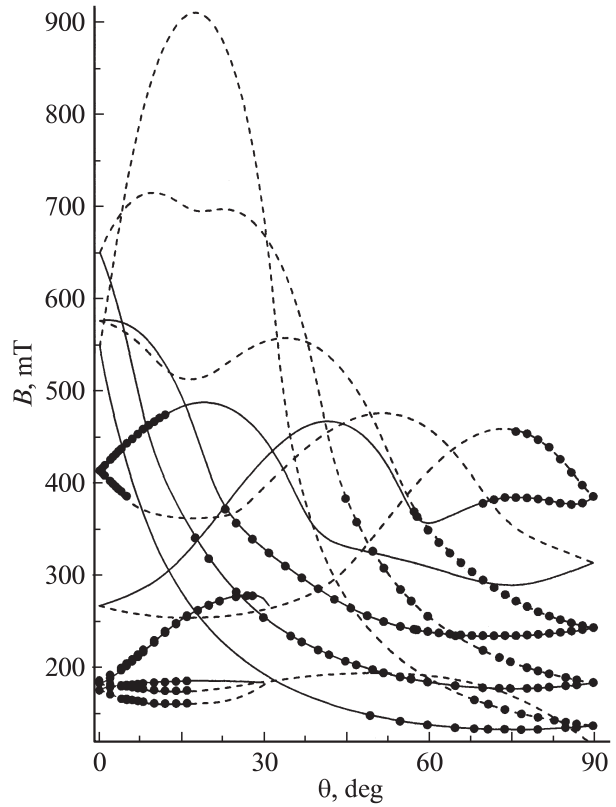
**Рис. 2.** Азимутальная угловая зависимость резонансных положений сигналов  $Gd^{3+}$  в плоскости  $\mathbf{xu}$ . Кривые — расчет с параметрами из табл. 1, точки — эксперимент.

но). В табл. 1 приведены полученные параметры, а также среднеквадратичное отклонение расчетных частот переходов от экспериментальных. Отсутствие на части кривых рис. 2–4 экспериментальных точек связано в первую очередь с наличием в этой области групп интенсивных сигналов, обусловленных центрами с участием ионов марганца. В процедуре оптимизации параметров участвовали 164 экспериментальные точки, соответствующие различным переходам в разных ориентациях магнитного поля. Величина погрешностей приведенных параметров спинового гамильтониана оценивалась в рамках процедуры, описанной в [15].

На рис. 4 видно, что все штриховые кривые в районе  $\theta \approx 16^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$  имеют экстремум, демонстрируя приближительную зеркальную симметрию относительно указанного экстремума; для сплошных кривых эта ситуация реализуется при  $\theta \approx 16^\circ$ ,  $\varphi = 180^\circ$ . В связи с этим неудивительно, что поворот используемой системы координат вокруг оси  $y$  на  $16^\circ$  обращает параметр  $b_{21}$  в нуль, повышая симметрию тензора тонкой структуры второго (но не четвертого и шестого) ранга до ромбической; при этом модуль параметра  $|b_{20}|$  принимает экстремальное значение 2590 MHz. Из-за низкой (моноклинной) симметрии локального окружения иона  $Gd^{3+}$ , заместившего ион лантана, связать направления главных осей квазиромбического тензора тонкой структуры с молекулярными осями связи не представляется возможным.



**Рис. 3.** Полярная угловая зависимость резонансных положений ЭПР переходов  $Gd^{3+}$  в плоскости  $yz$ . Кривые — расчет с параметрами из табл. 1, точки — эксперимент.



**Рис. 4.** Ориентационное поведение положений сигналов  $Gd^{3+}$  в плоскости  $zx$ . Кривые — расчет, точки — эксперимент. Сплошные и штриховые кривые соответствуют центрам  $Gd^{3+}$ , связанным операцией отражения.

В экспериментальном спектре при комнатной температуре нами обнаружена другая группа сигналов, также лишенных СТС (на рис. 1 отмечены верхними стрелками). При отклонении от  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$  эти сигналы расщепляются на четыре компоненты. Такая магнитная кратность в кристаллах галлата лантана может реализоваться у парамагнитного иона, расположенного в позиции галлия. Маловероятно, что ион гадолиния с ионным радиусом  $0.94 \text{ \AA}$  может заместить  $Ga^{3+}$  ( $R = 0.62 \text{ \AA}$ ); скорее всего, в исследуемых образцах присутствует неконтролируемая примесь железа (у иона  $Fe^{3+}$   $R = 0.6 \text{ \AA}$ ).

**3.** Знаки параметров спинового гамильтониана иона  $Gd^{3+}$  (табл. 1) были определены следующим образом. Параметры  $b_{20}$  были вычислены в трех системах координат ( $\mathbf{z} \parallel \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$ ). Для этого использовалась эмпирическая суперпозиционная модель параметров начального расщепления основного состояния второго ранга [16]

$$b_{2m} = \sum_d K_{2m}(\theta_d, \varphi_d) \left[ Z_d \bar{b}_{2p}(R_0)(R_0/R_d)^3 + \bar{b}_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^n \right], \quad (2)$$

где первый член отвечает за вклад электростатического поля точечного заряда лиганда, а второй — за вклад

**Таблица 2.** Расчетные и экспериментальные значения  $b_{20}$  центра  $Gd^{3+}$  в трех системах координат

Кристалл	$z \parallel a$	$z \parallel b$	$z \parallel c$	Источник
LaGaO <sub>3</sub>	41	-616	575	[4]
LaGaO <sub>3</sub>	177	-546	369	[3]
LaGaO <sub>3</sub> (12 К)	360	-468	108	[9]
La <sub>0.63</sub> Nd <sub>0.37</sub> GaO <sub>3</sub> (12 К)	429	-855	426	[9]
NdGaO <sub>3</sub> (12 К)	1259	-452	-807	[9]
LaGa <sub>0.995</sub> Mn <sub>0.005</sub> O <sub>3</sub> : Gd <sup>3+</sup>	±1092	∓2276	±1183	Эксперимент

близкодействующего взаимодействия металл–лиганд,  $K_{2m}(\theta_d, \varphi_d)$  — угловой структурный фактор,  $R_d$ ,  $\theta_d$ ,  $\varphi_d$  — сферические координаты лигандов,  $R_0 = 0.234$  nm,  $Z_d \bar{b}_{2p} = 6460$  MHz и  $\bar{b}_{2s} = 6900$  MHz — внутренние параметры модели для кислородного окружения,  $n \approx 10$ ,  $Z_d$  — заряд иона кислорода. В качестве координат кислородного окружения парамагнитного иона были взяты данные для позиции лантана, полученные в структурных исследованиях [3,4,9].

Вычисленные значения параметра  $b_{20}$  в трех системах координат ( $z \parallel a$ ,  $z \parallel b$ ,  $z \parallel c$ ) приведены в табл. 2. Обращает на себя внимание большое различие троек значений  $b_{20}$ , отражающее разницу в структурных данных [3,4,9]; качественно (знаками параметров) отличается от остальных тройка  $b_{20}$ , соответствующая структуре NdGaO<sub>3</sub>. В этой же таблице приведены экспериментальные величины  $b_{20}$  в указанных системах координат с двумя возможными вариантами знаков. Как видно, тройка экспериментальных параметров с верхним вариантом знаков качественно согласуется с расчетными наборами  $b_{20}$ , исключая, естественно, результаты для NdGaO<sub>3</sub>, а наилучшее согласие эксперимента и расчета реализуется для структуры La<sub>0.63</sub>Nd<sub>0.37</sub>GaO<sub>3</sub>. Наблюдаемое согласие, на наш взгляд, является основанием для выбора знака  $b_{20}$  для центра  $Gd^{3+}$ , сделанного в табл. 1. Различие абсолютных значений экспериментальных и расчетных параметров  $b_{20}$  совершенно естественно, поскольку кроме приближенности используемой модели и возможных погрешностей в структуре беспримесного кристалла в значения параметров  $b_{20}$  вносит заметный вклад неучтенная здесь релаксация окружения примесного парамагнитного иона.

4. В работе [1] было обнаружено, что двойникование кристаллов LaGaO<sub>3</sub> при комнатной температуре происходит в плоскостях  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  с направлениями смещения атомов  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$  соответственно; при этом авторами утверждалось, что два последних механизма могут реализоваться только в кристаллах триклинной симметрии. Тем не менее все особенности ЭПР-спектров центров  $Gd^{3+}$  при комнатной температуре хорошо описываются в предположении пространственной группы  $P_{bnm}(D_{2h}^{16})$ , что согласуется с результатами [2–4,7–9]. Следует иметь в виду, что в магнитном резонансе  $Gd^{3+}$  двойникование кристаллов в плоскостях  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  обнаружить невозможно, поскольку

в элементарной ячейке  $P_{bnm}(D_{2h}^{16})$  имеются позиции лантана, связанные отражением именно в указанных плоскостях.

Следует отметить, что двойники в структуре галлата лантана, обсуждаемые в [1–2,5–6], можно рассматривать как сегнетоэластические домены, образующиеся в результате структурного перехода  $R\bar{3}c(D_{3d}^6) \rightarrow P_{bnm}(D_{2h}^{16})$ . Указанные пространственные группы не связаны подгрупповыми соотношениями, но являются подгруппами группы прафазы (возможно, виртуальной), имеющей структуру идеального перовскита. Нами при изучении ориентационного поведения спектров  $Gd^{3+}$  в плоскостях, ортогональных векторам  $a$ ,  $b$  и  $c$  (рис. 2–4), не было замечено сигналов, которые можно было бы отнести к спектрам гадолиния в других доменах. Положительный результат был получен при тщательном исследовании спектра в окрестности ориентаций магнитного поля  $\theta = 45^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$  и  $\theta = 135^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$  для центра  $Gd^{3+}$  в основном домене, при которых реализуются ситуации  $\mathbf{V} \parallel y_2$  и  $\mathbf{V} \parallel y_3$  соответственно, для центров в двух других доменах. В этом случае удалось обнаружить переходы с положением 226.4 мТ (рис. 1) от центров в других доменах, интенсивность которых оказалась в десятки раз меньше, чем в основном. В предположении равновероятного заселения гадолинием разных доменов объемы малых доменов составляют единицы процента от объема образца.

5. Повышение температуры образцов галлата лантана от комнатной ведет к небольшому сдвигу ЭПР-сигналов, однако при 430 К наблюдается очень сильное изменение спектра, очевидно обусловленное структурным фазовым переходом первого рода. Трансформация спектра, вызванная структурным переходом, в ориентациях  $\mathbf{V} \parallel C_3$  и  $\mathbf{V} \perp C_3$  ( $C_3$  — ось симметрии высокотемпературной фазы  $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ ) показана на рис. 5, 6. Величина температурного гистерезиса составляет 2 К.

Наиболее узкие сигналы высокотемпературной фазы, отмеченные на рис. 5, 6 нижними стрелками, принадлежат ионам  $Gd^{3+}$ , локализованным в позиции лантана (группа симметрии  $32(D_3)$ , магнитная кратность  $-1$  [13]). Параметры спинового гамильтониана

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3}(b_{20}O_{20}) + \frac{1}{60}(b_{40}O_{40} + b_{43}O_{43}) + \frac{1}{1260}(b_{60}O_{60} + b_{63}O_{63}) \quad (3)$$

тригонального центра  $Gd^{3+}$  приведены в табл. 3. Начальные расщепления имеют следующие значения: 6.9, 14.0 и 21.6 GHz, тогда как в фазе  $P_{bnm}(D_{2h}^{16})$  при комнатной температуре начальные расщепления моноклинного центра  $Gd^{3+}$  равны: 5.1, 10.0 и 16.0 GHz. Сохранение порядка величин начальных расщеплений при структурном переходе позволяет предполагать неизменность знака параметра  $b_{20}$ .

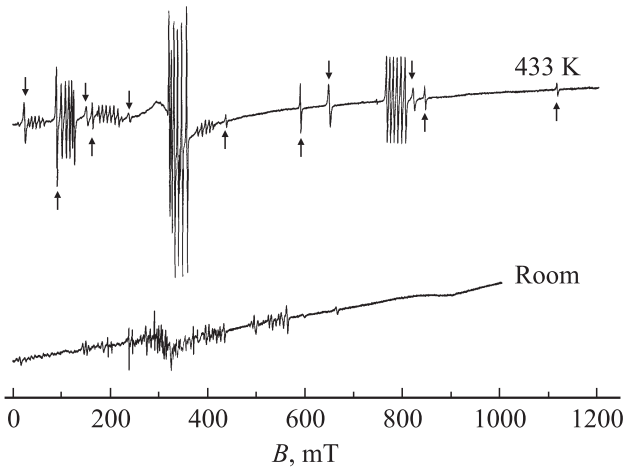
Как и предполагалось в разделе 2, в исследуемых образцах оказалось заметное количество трехзарядного

железа — в высокотемпературной фазе нам удалось идентифицировать переходы тригонального центра  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ). В спиновом гамильтониане (3) для этого центра  $b_{60}$  и  $b_{63}$  обращаются в нуль, остальные параметры, полученные, как и для центра  $\text{Gd}^{3+}$ , из спектров в параллельной и перпендикулярной ориентациях, приведены в табл. 3. Качественная оценка величины  $|b_{43}|$  оказалась возможной благодаря наличию запрещенного перехода в поле 238 мТ, положение и интенсивность которого сильно зависят от этого параметра. Расщепление сигналов спектра, положение которых сильно зависит от величины  $b_{43}$ , на две компоненты при уходе от ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$  является дополнительным аргументом (раздел 2) в пользу локализации железа в положении галлия (симметрия  $\bar{3}(S_6)$ , магнитная кратность — 2 [13]). Член

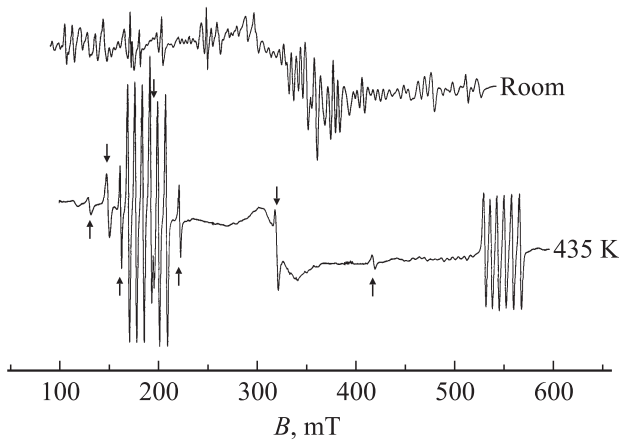
**Таблица 3.** Параметры спинового гамильтониана тригональных центров  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  в  $\text{LaGa}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$  при температуре 438 К ( $z \parallel \mathbf{C}_3$ )

Параметр	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}$
$g_{\parallel}$	1.991(1)	2.002(2)	1.990(1)
$g_{\perp}$	1.992(2)	2.004(3)	1.991(2)
$b_{20}$	-3544(3)	3664(4)	-6200(4)
$b_{40}$	-15.4(9)	-273(3)	—
$ b_{43} $	0(500)	7450(150)	—
$b_{60}$	-2(1)	—	—
$ b_{63} $	0(500)	—	—
$A_{\parallel}$	—	—	-214(3)
$A_{\perp}$	—	—	-213(4)
$F$	3	6	3

Примечание. Параметры  $b_{nm}$ ,  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  и среднее квадратичное отклонение  $F$  приведены в МГц. Знак параметра  $b_{20}$  центров  $\text{Fe}^{3+}$  выбран положительным.



**Рис. 5.** ЭПР-спектр  $\text{LaGaO}_3: 0.5 \text{ mol.}\% \text{ Mn}$  при комнатной температуре и 433 К в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ . Сигнал центра  $\text{Gd}^{3+}$  (90 мТ) перекрывается с низкополевой СТС-компонентой перехода марганца. Нижними стрелками показаны переходы центров  $\text{Gd}^{3+}$ , верхними — сигналы центров  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Рис. 6.** ЭПР-спектр  $\text{LaGaO}_3: 0.5 \text{ mol.}\% \text{ Mn}$  при комнатной температуре и 435 К в ориентации  $\mathbf{B} \perp \mathbf{C}_3$ . Нижними стрелками показаны переходы центров  $\text{Gd}^{3+}$ , верхними — сигналы центров  $\text{Fe}^{3+}$ .

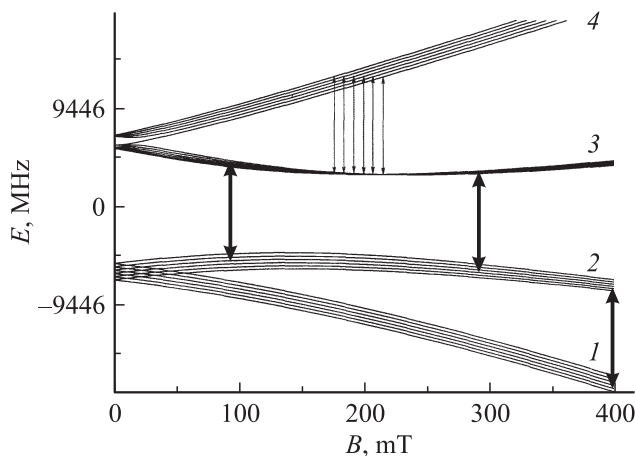
спинового гамильтониана типа  $C_{43}\Omega_{43}$  ( $\Omega_{43}$  — оператор Стивенса,  $c_{nm}$  — параметр тонкой структуры) [14], характерный для симметрии  $\bar{3}(S_6)$ , можно обратить в нуль поворотом системы координат. Знак параметра  $b_{20}$  центров  $\text{Fe}^{3+}$  выбран положительным.

Интенсивные секстеты сверхтонкой структуры на рис. 5–6 принадлежат тригональному центру  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ). Запрещенные переходы этого центра (с переворотом ядерного спина и  $|\Delta M| = 2$ ,  $M$  — проекция электронного спина) детектируются в виде слабых квинтетов СТС с центрами в полях  $\approx 50$  и  $\approx 400$  мТ (рис. 5). Параметры спинового гамильтониана тригонального центра  $\text{Mn}^{4+}$

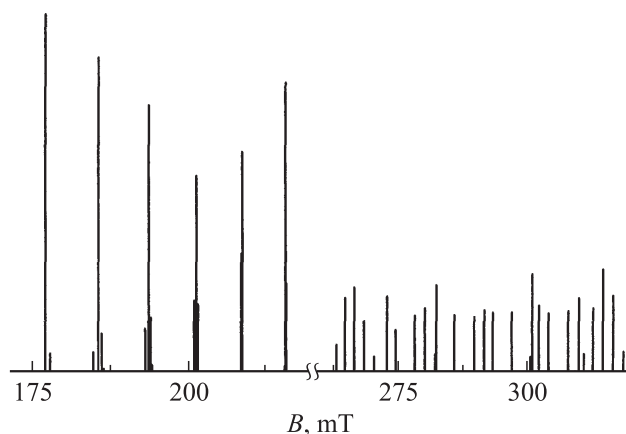
$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3}b_{20}O_{20} + A_{\parallel}S_zI_z + A_{\perp}(S_xI_x + S_yI_y), \quad (4)$$

где  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  — константы сверхтонкого взаимодействия,  $I_x, I_y, I_z$  — операторы проекций ядерного спина, приведены в табл. 3. Неэквидистантность компонент СТС на рис. 5 обусловлена тем, что поправки второго порядка по сверхтонкому взаимодействию для верхнего электронного состояния имеют постоянный знак и соизмеримы (из-за большой величины  $A_{\perp}$ ) со знакопеременными поправками первого порядка, в результате чего формируется сильно неэквидистантная шестерка ядерных подуровней. Для иных электронных состояний, принимающих участие в наблюдаемых ЭПР-переходах, характерна эквидистантная структура ядерных подуровней. Знак  $b_{20}$  выбран с учетом того факта, что параметры сверхтонкого взаимодействия  $\text{Mn}^{4+}$  отрицательны [17].

Секстет СТС в поле  $\approx 200$  мТ, наблюдаемый при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ , обусловлен переходом 3–4 (рис. 7) в центрах  $\text{Mn}^{4+}$ , находящихся в доменах (двойниках), ось  $\mathbf{C}_3$  которых составляет с магнитным полем угол  $109.47^\circ$ . Остальные переходы этих центров (в полях  $\approx 90, \approx 300$



**Рис. 7.** Схема уровней энергии  $Mn^{4+}$  в ориентации  $\theta = 109.47^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$  (микроволновая частота 9446 МГц). Для переходов 1–2 и 2–3 жирными стрелками показаны центры СТС.



**Рис. 8.** Расчетная сверхтонкая структура переходов 3–4 и 2–3 (рис. 7) при  $\theta = 109.47^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ .

и  $\approx 400$  мТ; рис. 7) не наблюдаются. Причиной этого является то, что согласно расчетам с гамильтонианом (4) их СТС (в отличие от перехода 3–4) состоит из значительно большего числа компонент сравнимой интенсивности (рис. 8), а также их перекрытие с интенсивными переходами параллельного спектра.

При уходе от ориентации  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$  для основного домена упомянутый выше переход 3–4, который может представлять сигнал от трех эквивалентных доменов, заметно сдвигается, но не расщепляется. Этот факт говорит о том, что не все возможные домены представлены в исследуемом объекте. Судя по интенсивности этого перехода, объем других доменов в несколько раз меньше основного. Группа слабых сигналов на рис. 6 в районе 500 мТ также обусловлена переходами центров  $Mn^{4+}$  в альтернативных доменах.

Следует отметить, что приведенные здесь и в разделе 4 оценки отношений объемов доменов касаются образцов с характерными размерами порядка 5 мм.

Для измерений на спектрометре EMX Plus готовились образцы меньших (в 3–5 раз) размеров. Эти образцы демонстрируют при комнатной температуре спектры доменов со сравнимыми объемами. Возможно, что такое изменение доменной структуры обусловлено механической обработкой образцов.

Каких-либо иных центров с участием ионов марганца в кристаллах с примесью 0.5 mol.% Mn не обнаружено. Основная масса ионов марганца в данном кристалле, естественно, находится в трехзарядном состоянии, но ЭПР-спектр этих центров из-за релаксационного уширения линий при комнатной и более высокой температуре не наблюдается [18,19]. Отсутствие центров  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ), как правило, демонстрирующих при комнатной температуре четкий спектр, при наличии центров  $Mn^{4+}$ , подтверждает предположение авторов работы [10] о небольшой нестехиометрии исследуемых кристаллов, обусловленной либо избытком кислорода, либо дефицитом катионов.

Идентификация переходов триклинных центров  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в фазе с пространственной группой  $P_{bnm}(D_{2h}^{16})$  — заметно более сложная задача, чем определение параметров тонкой структуры тригональных центров в фазе  $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$ . Однако ее решение, включающее определение направлений магнитных осей этих центров, позволит оценить углы поворота кислородных октаэдров в искаженной перовскитовой структуре галлата лантана.

Авторы благодарят В.А. Ацаркина и В.Ф. Тарасова за предоставленные монокристаллы галлата лантана, а А.Д. Горлова за обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] А.Н. Морозов, О.Ю. Морозова, Н.М. Пономарев. Кристаллография **38**, 149 (1993).
- [2] S.B. Ubizskii, L.O. Vasylechko, D.I. Savytskii, A.O. Matkovskii, I.M. Syvorotka. Supercond. Sci. Technol. **7**, 766 772 (1994).
- [3] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H.J. Scheel, M. Tadin. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 127 (1994).
- [4] M.L. Sanjuan, V.M. Orera, R.I. Merino, J. Blasco. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 11 687 (1998).
- [5] О.Ю. Морозова, А.Н. Морозов, К.Ю. Глухов, Н.М. Пономарев. Кристаллография **38**, 160 (1993).
- [6] А.Н. Морозов, О.Ю. Морозова, Н.М. Пономарев, Н.Н. Степарева, В.С. Куцев, О.А. Бузанов. Кристаллография **38**, 165 (1993).
- [7] C.J. Howard, V.J. Kennedy. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 3229 (1999).
- [8] V.J. Kennedy, T. Vogt, C.D. Martin, J.B. Parise, J.A. Hriljac. J. Phys.: Cond. Matter **13**, L 925 (2001).
- [9] D. Savytskii, L. Vasylechko, A. Senyshyn, A. Matkovskii, C. Bahtz, M.L. Sanjuan, U. Bismayer, M. Berkowski. Phys. Rev. B **68**, 024 101 (2003).
- [10] В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, Д.Г. Готовцев, Н.Е. Ногинова, Д. Байток, Р. Бах. ЖЭТФ **126**, 229 (2004).

- [11] N. Noginova, R. Bah, D. Bitok, V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, S.V. Gudenko. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 1259 (2005).
- [12] N. Noginova, E. Arthur, T. Weaver, G.B. Loutts, V.A. Atsarkin, D.G. Gotovtsev. *Phys. Rev. B* **69**, 024406 (2004).
- [13] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). 270 с.
- [14] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [15] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, В.А. Чернышев, С.А. Казанский, А.И. Рыскин. *ФТТ* **48**, 644 (2006).
- [16] K.I. Levin. *Phys. Status Solidi B* **134**, 275 (1986).
- [17] Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Под ред. Е.А. Турова. Мир. М. (1970). С. 142.
- [18] H.J. Gerritsen, E.S. Sabisky. *Phys. Rev.* **132**, 1507 (1963).
- [19] J.R. Fletcher, J.M. Grimshaw, A.P. Knowles, W.S. Moore. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, 6391 (1980).