

## ДЭЯР ИОНА $\text{Co}^{2+}$ В КРИСТАЛЛЕ $\text{CsCaCl}_3$ ПОСЛЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

С. М. Ахмин, В. П. Мейкляр, А. Е. Усачев, Ю. В. Яблоков

Исследование методом ДЭЯР последствий низкотемпературных структурных фазовых переходов (ФП) в кристаллах хлоридов представляет двойкий интерес. Так, с одной стороны, возможно получение практически отсутствующей информации о лигандном (ЛВ) и квадрупольном (КВ) взаимодействиях парамагнитная примесь—хлор. С другой стороны, детальное изучение структурных превращений ближайшего окружения примеси позволяет судить о природе ФП.

В настоящей работе методом ДЭЯР исследовался кристалл  $\text{CsCaCl}_3 : \text{Co}^{2+}$  (0.5 %). Кристаллы выращивались методом Бриджмена из обезвоженной шихты. Кристаллическая матрица  $\text{CsCaCl}_3$  имеет структуру перовскита, и в процессе ФП (98 К) [1] симметрия кристалла понижается от кубической  $O_h^1$  до тетрагональной  $D_{4h}^8$  ( $a=0.5360$  нм,  $c=0.5395$  нм). Пара-

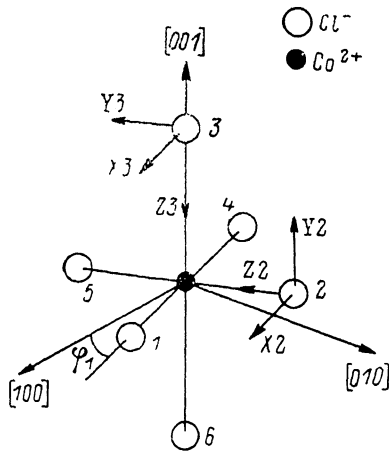


Рис. 1. Структура ближайшего окружения иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{CsCaCl}_3$ .

метром порядка ФП является угол разворота анионных октаэдров  $\varphi_1$  (рис. 1).

Спектр ЭПР иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{CsCaCl}_3$  описывается спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии со следующими значениями параметров  $g$ -тензора и сверхтонкой структуры:  $g_{\parallel}=4.33$  (1),  $g_{\perp}=4.48$  (1),  $A_{\parallel}=6.33$  (5) мТл,  $A_{\perp}=6.87$  (5) мТл.

ДЭЯР  $^{35}\text{Cl}$  наблюдался при  $T=4$  К в диапазоне частот 0.5—25.0 МГц. Угловая зависимость частот переходов ДЭЯР от направления постоянного магнитного поля исследовалась на образце, имеющем двухдоменную структуру, в плоскостях доменов (010) и (001) (рис. 2). Спиновый гамильтониан, описывающий всю совокупность наблюдаемых методов ДЭЯР взаимодействий в комплексе  $\text{Co}^{2+}\text{Cl}_7^-$  после ФП, имеет вид

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}^{\text{Co}} \mathbf{H}S + S A I^{\text{Co}} + I^{\text{Co}} P I^{\text{Co}} - G^{\text{Co}} \beta_{\text{a}} \mathbf{H} I^{\text{Co}} + \sum_{i=1}^6 (S_i T_i I_i^{\text{Cl}} + I_i^{\text{Cl}} Q_i I_i^{\text{Cl}} - G_i^{\text{Cl}} \beta_{\text{a}} \mathbf{H} I_i^{\text{Cl}}). \quad (1)$$

Здесь  $G^{\text{Co}} = g_{\text{a}}^{\text{Co}} + \Delta g^{\text{Co}}$ ;  $G_i^{\text{Cl}} = g_{\text{a}}^{\text{Cl}} + \Delta g_i^{\text{Cl}}$ ;  $\Delta g^{\text{Co}}$  и  $\Delta G_i^{\text{Cl}}$  — поправки, обусловленные псевдозеemannовским взаимодействием [2], возникающим во втором порядке теории возмущений благодаря интерференции электронного зеemannовского и сверхтонкого, электронного зеemannовского и лигандного сверхтонкого взаимодействий соответственно. Поскольку после ФП локальная симметрия каждого из ионов  $\text{Cl}_7^-$  понижается до  $C_s$ , то в системе координат комплекса тензор ЛВ  $T_i$  содержит пять компонент. Вид тензоров  $Q_i$  и  $G_i^{\text{Cl}}$  подобен тензору ЛВ.

Усреднение по электронным переменным с точностью до поправок второго приближения приводит к одночастичному ядерному спиновому гамильтониану. Для ионов  $\text{Cl}_7^-$  домена с  $\mathbf{H} \perp [001]$  он имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_a^{1,4} = & \{ (T_1 \cos \varphi + T_5 \sin \varphi) \langle S_z \rangle - \mu T_3 (T_2 \cos \varphi - T_4 \sin \varphi) - \\ & - \beta_a H_m (g_1 \cos \varphi + g_5 \sin \varphi) \} I_x + \{ (T_2 \sin \varphi + T_4 \cos \varphi) \langle S_z \rangle - \mu T_3 (T_1 \sin \varphi - T_5 \cos \varphi), \\ & - \beta_a H_m (g_2 \sin \varphi + g_4 \cos \varphi) \} I_y + \frac{1}{3} (Q_1 I_x^2 + Q_2 I_y^2 + Q_3 I_z^2 + Q_4 I_x I_y + Q_5 I_y I_x). \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь  $\vartheta = 90^\circ$ ,  $\varphi$  — угол поля ( $\vartheta, \varphi$  — полярные углы),  $\mu = \{ S(S+1) - M^2 \} / 2g\beta H_m$ .

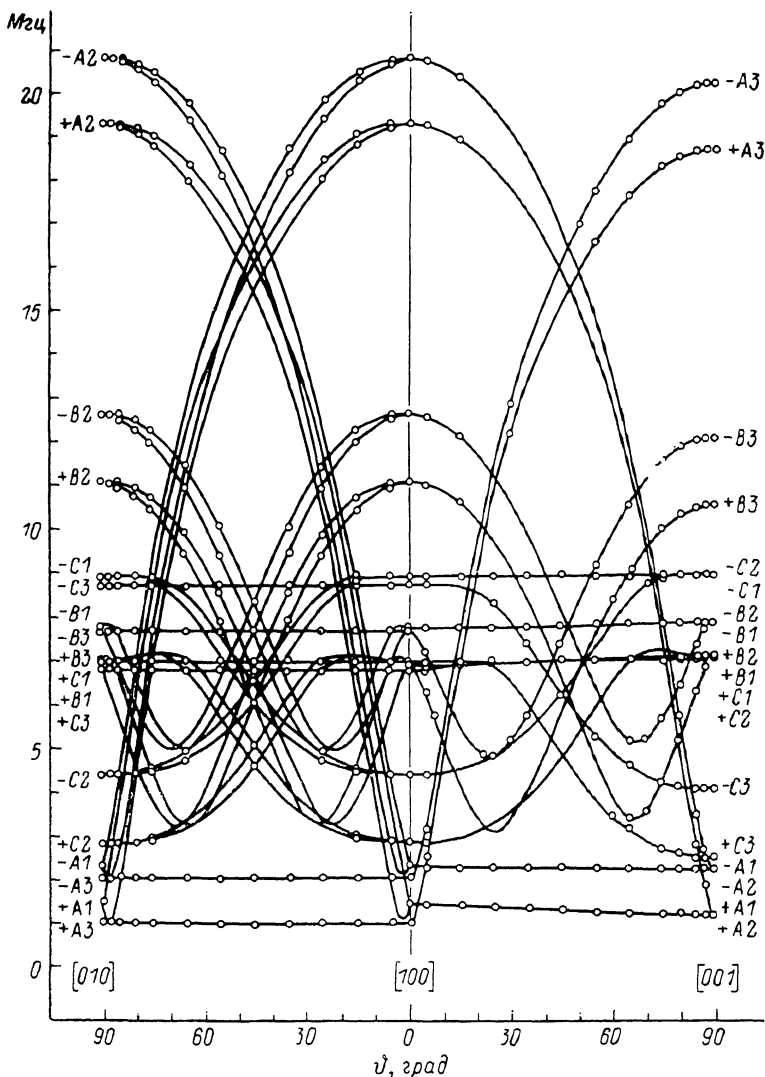


Рис. 2. Угловая зависимость частот переходов ДЭЯР  $^{35}\text{Cl}$  от направления постоянного магнитного поля.

«+», «-» соответствуют  $M = \pm 1/2$ ; A, B, C — переходы по ядерному квантовому числу  $^{35}\text{Cl}$   $3/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ,  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$  соответственно. 1 — ядра 1, 4; 2 — ядра 2, 5; 3 — ядра 3, 6.

Гамильтонианы взаимодействий  $\text{Co}^{2+}$  с  $\text{Cl}_{2,5}^-$  и  $\text{Cl}_{3,6}^-$  были записаны путем соответствующих поворотов тензоров  $T_i$ ,  $Q_i$  и  $G_i^{\text{Cl}}$  в системе координат комплекса. Для домена с  $\mathbf{H} \perp [010]$  при получении одночастичного ядерного спинового гамильтониана полагалось  $\varphi = 0$ .  $\vartheta$  — угол поля.  $\langle S_z \rangle$  учитывает перемешивание волновых функций основного магнитного дублета  $G_i$  иона  $\text{Co}^{2+}$  за счет анизотропного сверхтонкого взаимодействия

$$\langle S_z \rangle = \frac{M \{ g\beta H_m + (A_{\parallel} - 2P)(m + M) \}}{\{ A_{\perp}^2 [I(I+1) - m(m+2M)] + |g\beta H_m + (A_{\parallel} - 2P)(m + M)|^2 \}^{1/2}}. \quad (3)$$

Так же как и в [2], выражение (3) получено на основе точного решения матрицы спинного гамильтониана для электронного спина  $S=1/2$  и произвольного ядерного спина примесного иона. В (2), (3)  $M$  и  $m$  — электронное и ядерное квантовые числа  $\text{Co}^{2+}$ ;  $H_m$  — экспериментальное магнитное поле сверхтонкой линии ЭПР.

Для корректного расчета  $\langle S_z \rangle$  необходимо знать величину параметра  $K_B - P$ . Однако в спектрах ЭПР  $K_B$  не проявляется. Для нахождения параметра  $K_B$ , а также уточнения значений параметров  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  и выяснения доли псевдодозеэмановского взаимодействия в эффективном ядерном  $g$ -факторе иона  $\text{Co}^{2+}$  был исследован «собственный» ДЭЯР  $^{59}\text{Co}$ . Численная диагонализация матриц гамильтонианов (2) и «собственной» части гамильтониана (1) позволила определить параметры, приведенные

Параметры взаимодействий в кристалле  $\text{CsCaCl}_3 : \text{Co}^{2+}$

Ядро	$^{59}\text{Co}$	$^{35}\text{Cl}$ (3, 6)	$^{35}\text{Cl}$ (1, 2, 4, 5)
симметрия	$D_{4h}$	$C_{4v}$	$C_s$
$g_{\parallel}$	4.3300 (3)		
$g_{\perp}$	4.4755 (10)		
$A_{\parallel}$ , МГц	384.10 (3)		
$A_{\perp}$ , МГц	430.89 (6)		
$P$ , МГц	0.04 (2)		
$\Delta g_{\parallel}^{\text{эф}}$	0.56 (2)		
$\Delta g_{\perp}^{\text{эф}}$	0.58 (2)		
$t_1$ , МГц		9.25 (1)	9.52 (2)
$t_2$ , МГц		9.25 (1)	9.35 (2)
$t_3$ , МГц		22.785 (5)	23.745 (5)
$ g_1 $ , МГц		4.075 (5)	4.110 (5)
$ g_2 $ , МГц		4.075 (5)	4.100 (5)
$ g_3 $ , МГц		8.150 (5)	8.21 (1)
$\Delta g_1$		0	0
$\Delta g_2$		0	0
$\Delta g_3$		0.007 (3)	0.012 (3)
$\varphi_1$ , град			1.8 (2)

в таблице. Описание экспериментальной угловой зависимости (рис. 2) привело к симметричному виду тензоры  $T_i$ ,  $Q_i$  и  $G_i^{\text{Cl}}$ , что позволило выразить их компоненты через параметр порядка ФП. Так, например, компоненты тензора ЛВ имеют вид

$$T_1 = t_1 \cos^2 \varphi_1 + t_2 \sin^2 \varphi_1, \quad T_2 = t_1 \sin^2 \varphi_1 + t_2 \cos^2 \varphi_1, \quad T_3 = t_3, \\ T_4 = T_5 = (t_2 - t_1) \sin \varphi_1 \cos \varphi_1.$$

В таблице параметры приведены в локальных системах координат.

В заключение обсудим величину параметра порядка ФП, которую фиксируют ЭПР или ДЭЯР при внедрении парамагнитной примеси. По-видимому, в этом случае следует говорить об особенностях ФП вблизи магнитного иона. Действительно, в кристалле  $\text{CsCaCl}_3 : \text{Gd}^{3+}$  [1] при  $T=4$  К  $\varphi_1=9.5$  (3) $^\circ$ , в кристалле  $\text{CsCaCl}_3 : \text{Co}^{2+}$   $\varphi_1=1.8$  (2) $^\circ$ , модель «жестких октаэдров» [3] на основе данных рентгеновской дифрактометрии приводит к  $\varphi_1=6$  (1) $^\circ$ . В [4] ( $\text{RbCdF}_3 : \text{Mn}^{2+}$ ) модель «жестких октаэдров» дает  $\varphi_1=7.2$  $^\circ$ , а ДЭЯР для первой и второй координационных сфер окружения примеси фиксирует соответственно  $\varphi_1=4.7$  (1) $^\circ$  и  $\varphi_1=5.2$  (3) $^\circ$ . Таким образом, как уже отмечалось в [4], при внедрении изовалентной примеси, ионный радиус которой значительно меньше замещаемого иона, происходит сжатие ближайшего окружения примесного иона, что приводит к уменьшению параметра порядка. При внедрении трехвалентного иона параметр порядка, по-видимому, может превышать истинный (без

магнитного иона). Это связано с тем, что в отсутствие в ближайшем окружении примеси иона-компенсатора избыточного заряда существенную роль начинает играть вторая (положительно заряженная) сфера.

### Л и т е р а т у р а

- [1] *Усачев А. Е., Яблоков Ю. В.* ФТТ, 1982, т. 24, № 5, с. 1492—1494.
- [2] *Secemski E., Low W.* Phys. Rev. B, 1974, vol. 9, N 11, p. 4954—4963.
- [3] *Meiklyar V. P., Usachev A. E., Yablokov Yu. V., Shustov V. A.* Phys. St. Sol. (b), 1985, vol. 132, N 2, p. K73—K76.
- [4] *Studzinski P., Spaeth J. M.* Rad. Eff., 1983, vol. 73, N 1—4, p. 207—213.

Казанский физико-технический институт  
им. Е. К. Завойского КФ АН СССР  
Казань

Поступило в Редакцию  
2 февраля 1988 г.

УДК 537.632

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Вi НА МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ $ACu_3Mn_4O_{12}$

*Е. А. Балыкина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, И. О. Троянчук*

Введение ионов Вi в редкоземельные ферриты-гранаты приводит к существенному увеличению магнитооптической добротности этих материалов [1]. Для объяснения наблюдаемых аномалий предложено несколько механизмов, но все они пока не имеют надежного экспериментального подтверждения. Ионы Вi не оказывают заметного влияния на величину магнитооптических эффектов в ортоферритах [2], но вызывают увеличение магнитооптической активности перовскитов типа  $(LaSr) \cdot MnO_3$  [3]. Поэтому представляло интерес изучить влияние висмута на магнитооптическую активность нового класса магнитных окислов. Соединения перовскитного типа с общей формулой  $[AC_3](B_4)O_{12}$ , где  $[AC_3]$  и  $(B)$  занимают А и В места идеальной  $ABO_3$  перовскитной структуры соответственно  $A=Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $R^{3+}$ ,  $C=Ca^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $B=Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ , являются магнитными полупроводниками с относительно высокими температурами Нееля. Соединение  $YCu_3Mn_4O_{12}$  — коллинеарный ферримангнетик с температурой Нееля  $T_N=400$  К. Магнитный момент на формульную единицу составляет  $9\mu_B$  при  $T=78$  К. Замена иттрия на висмут приводит к снижению  $T_N$  до 380 К.

В настоящей работе приведены результаты изучения магнитооптических свойств перовскитов  $ACu_3Mn_4O_{12}$ , где А — редкоземельный ион (Gd, Ho), итрий или висмут. Поликристаллические образцы были получены методом твердофазных реакций при высоких давлениях и температурах. Измерения магнитооптических эффектов были проведены на автоматизированной магнитооптической установке, собранной на базе монохроматора ДМР-4, в которой сбор и обработка информации проводились с помощью микроЭВМ «Электроника ДЗ-28». В экспериментальной установке использовался динамический метод регистрации магнитооптических эффектов [4]. Переменная составляющая сигнала возникала при перемагничивании образца магнитным полем с частотой 30 Гц. Максимальная амплитуда переменного магнитного поля в зазоре электромагнита достигала 4 кЭ. Чувствительность установки  $10^{-5}$ . Магнитооптические спектры измерялись в спектральном диапазоне 1.5—4.5 эВ при фиксированном угле падения света  $70^\circ$ .