

узел и величина обмена определяются степенью перекрытия  $e_g$  орбиталей марганца и  $2p$ -орбиталей кислорода.

4) Изучение динамической восприимчивости  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x^{2+}(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$  выявило фазовый переход ниже температуры Кюри для образцов состава  $0.15 \leq x \leq 0.25$  (рис. 1). В образце состава  $x=0.1$  в отличие от образцов  $0.15 \leq x \leq 0.25$  наблюдался только один пик мнимой части восприимчивости  $\chi''$  (рис. 2). Низкотемпературные максимумы восприимчивости в образцах  $0.15 \leq x \leq 0.25$  совпадают по температуре с максимумом восприимчивости образца  $x=0.1$ . В образце  $x=0.3$  наблюдался один максимум восприимчивости, температура которого совпадает с высокотемпературными максимумами образцов  $0.15 \leq x \leq 0.25$ . Поэтому можно предположить, что образцы  $0.15 \leq x \leq 0.25$  состоят из доменов различных магнитных фаз. Интенсивность низкотемпературного максимума действительной части восприимчивости уменьшается с ростом концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$ , а интенсивность высокотемпературного максимума увеличивается. Это находится в соответствии со сделанным предположением. Длительный отжиг образцов при  $800^\circ\text{C}$  не повлиял на результаты магнитных измерений.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] De Geenes P. C. // Phys. Rev. 1960. V. 118. N 1. P. 141—158.
- [2] Lotgering F. K. // Phil. Res. Repts. 1970. V. 25. P. 8—16.
- [3] Jirak Z., Krupička S., Šimša Z. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1985. V. 53. N 1. P. 151—166.
- [4] Bokov V. A., Grigoryan N. A., Bryzhina M. F. et al. // Phys. St. Sol. 1968. V. 28. N 2. P. 835—848.
- [5] Троянчук И. О., Балыко Л. В., Бычков Г. Л. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 292—293.
- [6] Гудинаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 348 с.
- [7] Havinga E. E. // Phil. Res. Repts. 1966. V. 21. N 2. P. 432—444.
- [8] Белов К. П. Редкоземельные магнетики и их применение. М.: Наука, 1980. 240 с.
- [9] Novak J., Coutová P. // Chem. zvesti. 1969. V. 23. N 1. P. 61—69.

Институт физики твердого тела  
и полупроводников АН БССР  
Минск

Поступило в Редакцию  
16 февраля 1989 г.  
В окончательной редакции  
17 мая 1989 г.

УДК 537.635

Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, N 10, 1989

## ЭФФЕКТЫ НИЗКОЙ СИММЕТРИИ В ЭПР КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

В. А. Важенин, А. П. Потапов

В работе [1] сообщалось о наблюдении несовпадения экстремумов азимутальных угловых зависимостей резонансных положений и пиковых интенсивностей спектра ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$ , имеющем структуру шеелита, при  $H \perp S_4$ . Причиной такого эффекта оказалась сильная угловая зависимость ширины линии ЭПР (рис. 1), аналогичная наблюдаемой для  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{RbMoO}_4$  [2]. На рис. 2 приведены результаты измерений ширины линии ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$ , также демонстрирующие несовпадение экстремумов угловой зависимости ширины линии с главными осями тонкой структуры.

Для ионов, находящихся в безинверсных позициях кристалла, разрешено линейное взаимодействие с электрическим полем, что должно

приводить к эффективному уширению линий за счет разброса внутренних электрических полей [3, 4]. Электрополевым спиновый гамильтониан для группы симметрии окружения парамагнитных ионов в шеелитовых структурах  $S_4$  [5] имеет вид

$$\mathcal{H}(E) = 2E_x(R_{15}O_2^m + R_{14}\Omega_2^m) + 2E_y(R_{14}O_2^m - R_{15}\Omega_2^m) + E_z(R_{31}O_2^m + R_{36}\Omega_2^m), \quad (1)$$

где  $O_2^m$ ,  $\Omega_2^m$  — операторы Стивенса;  $E_i$  — компоненты электрического поля;  $R_{ij}$  — константы. Для угловой зависимости сдвига ЭПР-сигнала в электрическом поле при  $H \perp S_4$ , переходя в систему координат, связанную с магнитным полем и опуская члены с недиагональными операторами  $O_2^m$ ,  $\Omega_2^m$ , получим

$$\delta H = DE_z R \sin 2(\varphi + \varphi_E), \quad (2)$$

где  $R = (R_{31}^2 + R_{36}^2)^{1/2}$ ;  $\varphi_E = 1/2 \arctg(R_{31}/R_{36})$ ;  $D$  — размерный параметр, содержащий матричные элементы оператора  $O_2^0$ .  $E_x$ ,  $E_y$ -компоненты в за-

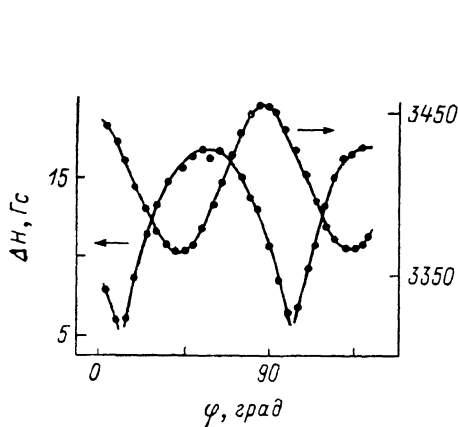


Рис. 1. Азимутальная угловая зависимость резонансного положения и ширины линии низкополевой компоненты сверхтонкой структуры электронного перехода  $1/2 \leftrightarrow 3/2$   $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$  при  $H \perp S_4$ .

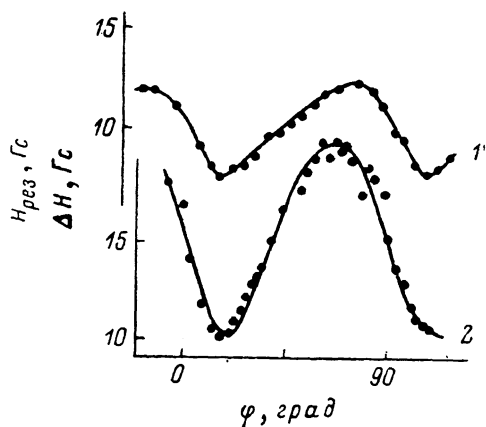


Рис. 2. Угловая зависимость ширины ЭПР-линии перехода  $-1/2 \leftrightarrow -3/2$   $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{CaWO}_4$  (1) и  $\text{SrMoO}_4$  (2) при  $H \perp S_4$ .

висимость (2) вклада не дают. Вычисление матричных элементов оператора возмущения (1) на точных волновых функциях, полученных численной диагонализацией бесполевого спинового гамильтониана  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{SrMoO}_4$  с симметрией  $C_{4v}$ , подтвердило правомерность приближений, сделанных при выводе (2). За счет разброса  $E_x$  вклад во второй момент линии поглощения будет [3]

$$M_2^E = D^2 \langle E_x^2 \rangle R^2 \sin^2 2(\varphi + \varphi_E). \quad (3)$$

Если этот механизм доминирует, для угловой зависимости ширины ЭПР-сигнала при  $H \perp S_4$  получим выражение

$$\Delta H(\varphi) = D \sqrt{\langle E_x^2 \rangle} R |\sin 2(\varphi + \varphi_E)|, \quad (4)$$

которое хорошо описывает характер поведения сигналов  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$  (рис. 1). Казалось бы, что для отождествления механизма уширения достаточно знать константы электрополевого эффекта  $R_{31}$  и  $R_{36}$ . Однако в работе [6] показано, что в кристаллах со структурой шеелита при  $H \perp S_4$  за счет неоднородной деформации имеется вклад во второй момент, отличающийся от (3) только наличием изотропного слагаемого

$$M_2^g = (a - b) + 2b \cos^2 2(\varphi + \varphi_e), \quad (5)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $\varphi_0$  — комбинации параметров спин-фононной связи и средних квадратов деформаций. Т. е. по виду угловой зависимости ширины линии различить рассмотренные механизмы уширения не представляется возможным. При увеличении веса изотропного уширения в случае обоих механизмов для ширины линии следует ожидать поведения

$$\Delta H(\varphi) = \Delta H_0 + \Delta H_1 \sin^4(\varphi + \varphi_0), \quad (6)$$

к которому близка зависимость для  $Gd^{3+}$  в  $SrMoO_4$  (рис. 2, 2). Угловая зависимость ширины линии  $Gd^{3+}$  в  $CaWO_4$  (рис. 2, 1) качественно отличается (асимметрия относительно экстремумов) от двух предыдущих и не может быть объяснена рассмотренными выше механизмами. Для ее объяснения оказалось достаточно учесть наряду с (3) и (5) мозаичность кристалла. Вклад во второй момент за счет мозаичности будет

$$M_2^* = (\partial H / \partial \varphi)^2 \langle \delta \varphi^2 \rangle = 16A^2 \sin^2 4\varphi \langle \delta \varphi^2 \rangle, \quad (7)$$

где  $A$  — амплитуда угловой зависимости резонансного положения исследуемого перехода. Предполагая, что экспериментальная зависимость квадрата ширины линии теперь может быть представлена суммой (3), (5), (7)

$$M_2 = K^2 \sin^2 2(\varphi + \alpha) + L^2 \sin^2 4\varphi + N, \quad (8)$$

методом наименьших квадратов были определены параметры  $K$ ,  $L$ ,  $N$ ,  $\alpha$  и сделаны оценки величины мозаичности: для  $CaWO_4 : Gd^{3+}$  параметр мозаичности  $\sqrt{\langle \delta \varphi^2 \rangle} = 0.4^\circ$ , а для  $SrMoO_4 : Gd^{3+}$  на порядок меньше. Величина  $\alpha$  (сдвиг фазы угловой зависимости) для  $Gd^{3+}$  в  $SrMoO_4$  оказалась равной  $20^\circ$ , тогда как из данных электрополевого эффекта [7]  $\varphi_E = 18.5^\circ$ , что может свидетельствовать о преобладании в этом кристалле электрического уширения линии ЭПР. Для других исследованных кристаллов данные по электрополевному эффекту отсутствуют.

Таким образом, в отличие от [2], где предполагается нецентральная локализация парамагнитного иона, наблюдаемое поведение ширины линии в исследованных нами кристаллах со структурой шеелита может быть объяснено в группе симметрии  $S_4$  разбросом электрических и деформационных полей с учетом мозаичности кристалла.

Несовпадение экстремумов угловой зависимости ширины линии с главными осями тонкой структуры отличает центры с симметрией  $S_4$  и  $C_3$  [4] от центров  $C_{4v}$  и  $C_{3v}$ , для которых такой эффект запрещен, и может быть эффективно использовано в структурных исследованиях.

#### Список литературы

- [1] Важенин В. А., Горлов А. Д., Левин Л. И., Стариченко К. М., Чикин С. А., Эриксон К. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 3035—3039.
- [2] Баран Н. П., Бугай А. А., Грачев В. Г., Круликовский Б. К. // Укр. физ. журн. 1988. Т. 33. № 2. С. 294—298.
- [3] Ройцин А. Б. // УФН. 1971. Т. 105. № 4. С. 677—705.
- [4] Важенин В. А., Стариченко К. М. // Препринт. Свердловск, УНЦ АН СССР, Ин-т химии, 1984. С. 23—26.
- [5] Kiel A., Mims W. B., Masuhr G. J. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 5. P. 1735—1739.
- [6] Barberis G. E., Calvo R. // Sol. St. Comm. 1973. V. 12. N 10. P. 963—965.
- [7] Важенин В. А., Шерстков Ю. А., Золотарева К. М., Тряпицина Л. В. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 3. С. 951—952.

НИИ физики и прикладной математики  
при Уральском государственном  
университете им. А. М. Горького  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
20 декабря 1988 г.  
В окончательной редакции  
19 мая 1989 г.