

05

## ЭПР $\text{Eu}^{151,153}$ в $\text{SrMoO}_4$ и определение знаков параметров спинового гамильтониана при разных температурах

© А.Д. Горлов

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

E-mail: Anatoliy.Gorlov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2014 г.  
В окончательной редакции 18 апреля 2014 г.)

Исследованы спектры ЭПР-примесных центров  $\text{Eu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{SrMoO}_4$  в температурном диапазоне 1.8, 100–300 К. Симулирована сверхтонкая структура для  $\text{Eu}^{151,153}$  разных ЭПР переходов, наблюдаемых на эксперименте при различных температурах и ориентациях внешнего магнитного поля. Определен единственный набор всех параметров спинового гамильтониана при известном знаке параметров  $A_i$  сверхтонкого взаимодействия. Обнаружено, что диагональные параметры спинового гамильтониана  $|b_n^0|$  уменьшаются с ростом температуры, однако параметр  $b_4^4$  растет. Результаты исследований показали, что  $|b_2^0(T)/P_2^0(T)| \sim \text{const}$  для  $\text{Eu}^{151,153}$  в данном монокристалле.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код проекта 2457) на оборудовании Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ УрФУ.

### 1. Введение

Интерес к исследованиям оптических и ЭПР-спектров в кристаллах со структурой шеелита ( $\text{MeWO}_4$ ,  $\text{MeMoO}_4$ ) с примесью редкоземельных металлов (РЗМ) не ослабевает до сих пор, поскольку связан с разработкой новых эффективных материалов для лазерной физики, акустооптики [1]. Молибдаты с примесью европия являются перспективными материалами для использования в светоизлучающих диодах, термографии [2–5].

Известно [1], что замедление процессов релаксации при увеличении ионного радиуса в ряду  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и параметров кристаллической решетки, связанное с возрастанием частоты полносимметричных колебаний группы  $[\text{WO}_4, \text{MoO}_4]$ , приводит к сужению линий комбинационного рассеяния. Эти эффекты непосредственно связаны со стационарными вкладами в расщепление основного состояния РЗМ и динамическими процессами вблизи примесных центров.

Константы спинового гамильтониана (СГ), описывающие спектр ЭПР примесных центров, связаны как с координатами, так и с частотами колебаний узлов кристаллической решетки, амплитуда которых зависит от ее температуры [6–8]. Следовательно, экспериментальные зависимости  $b_n^m(T)$  параметров начального расщепления основного состояния примеси и констант, описывающих сверхтонкую структуру (СТС) сигналов ЭПР, дают информацию о такой связи и могут служить опорными данными при тестировании теоретических моделей о динамических и статических взаимодействиях вблизи РЗМ. Такого рода исследования были целью данной работы.

Выбор примесных центров  $\text{Eu}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{SrMoO}_4$  (с природным содержанием нечетных изотопов  $\text{Eu}^{151,153}$ ) связан с тем, что ЭПР-спектр этого иона в  $S$ -состоянии наблюдается в широком температурном

диапазоне, а наличие заметных квадрупольных моментов изотопов позволяет получить дополнительно зависимость  $P_2^0(T)$  (параметр квадрупольного взаимодействия, обусловленный градиентом кристаллического поля на примеси). Аналогичные исследования для других ионов в  $S$ -состоянии ( $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ) в шеелитовых структурах хорошо представлены в литературе, однако имеется всего одна работа [6], где изучена зависимость от температуры параметров  $b_n^m(T)$  для нечетных изотопов  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$ . Результаты [6] указали на существенное изменение  $b_2^0(T)$ , вплоть до смены знака, что, несомненно, связано с температурной зависимостью параметров решетки и фононного спектра. Пока нет никаких удовлетворительных оценок зависимости параметров СГ от  $T$  для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$ . Новые экспериментальные данные для  $\text{Eu}^{2+}$  в изоструктурных кристаллах, на наш взгляд, необходимы для более полного понимания механизмов, приводящих к температурным изменениям энергетической структуры примеси.

В методическом плане получение достоверных данных о параметрах  $b_n^m$  из ЭПР-спектров  $\text{Eu}^{151,153}$  в кристаллах, где РЗМ находится в узлах с локальной симметрией ниже кубической, достаточно сложно. Суперпозиция резонансных сигналов одновременно от двух изотопов  $\text{Eu}^{2+}$  (электронный спин  $S = 7/2$ , ядерный —  $I = 5/2$ ) с разными параметрами сверхтонкого (СТВ)  $A_i$  и квадрупольного взаимодействий усложняет СТС. Неверная идентификация наблюдаемых компонент структуры приводит к ошибкам в определении параметров СТВ  $A_i$  (пример — работа [9], где завышено значение  $A_{\perp}$  для  $\text{Eu}^{151,153}$  в  $\text{PbWO}_4$ ). Исходя из этого, мы приводим вид СТС некоторых ЭПР-переходов  $\text{Eu}^{151,153}$  в  $\text{SrMoO}_4$  в разных ориентациях внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Ранее в работах [7,8] были даны выражения для величин магнитного поля  $H_{\text{res}}$  для СТС-компонент,

Параметры спинного гамильтониана для  $\text{SrMoO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  (в MHz)

$T, \text{K}$	1.8	100	147	200	250	300
$g_{\parallel}$	1.991(1)	1.9913(5)	1.9915(7)	1.9914(5)	1.9914(5)	1.9912(5)
$g_{\perp}$	1.990(1)	1.9907(5)	1.9906(6)	1.9905(5)	1.9905(6)	1.9904(8)
$b_2^0$	814(2)	813.8(5)	813.1(4)	810.2(5)	807.0(5)	804.2(4)
$b_4^0$	-23.5(8)	-23.0(2)	-22.6(3)	-21.8(3)	-21.2(2)	-20.8(4)
$b_6^0$	0.65(35)	0.6(1)	0.6(2)	0.6(3)	0.6(2)	0.6(2)
$b_4^4$	64(8)	67.5(8)	70.0(7)	72.5(8)	74.3(8)	77.1(7)
Eu <sup>151</sup>						
$A_{\parallel}$	-102.3(9)	-102.2(4)	-102.0(4)	-101.7(4)	-101.6(5)	-101.6(5)
$A_{\perp}$	-102.2(9)	-101.5(4)	-100.9(4)	-101.0(4)	-100.9(5)	-100.9(5)
$P_2^0$	-10.9(6)	-10.7(4)	-10.7(4)	-10.7(4)	-10.7(5)	-10.7(5)
$ b_2^0/P_2 $	75(5)	76.2(30)	76.4(27)	75.8(29)	75.6(36)	75.3(34)
Eu <sup>153</sup>						
$A_{\parallel}$	-45(2)	-45.4(4)	-45.2(4)	-45.1(4)	45.0(4)	-45.0(4)
$A_{\perp}$	-45(2)	-45.0(4)	-44.9(4)	-45.0(4)	-45.0(4)	-44.9(4)
$P_2^0$	-27.8(9)	-27.8(4)	-27.8(4)	-27.7(4)	-27.7(5)	-27.6(5)
$ b_2^0/P_2 $	29.3(10)	29.3(4)	29.2(5)	29.2(4)	29.1(5)	29.1(5)

Примечание.  $b_6^4, b_6^6 \sim 0(2)$  при всех температурах,  $g_n$  — табличные.

определяемых с помощью теории возмущений до добавок второго порядка для  $S = 1/2$ , которые позволяют определить также относительные знаки параметров спинного гамильтониана. Однако, как уже указывалось в [6], описание как спектров ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$ , так и СТС-сигналов с помощью теории возмущений (до второго порядка) слишком неточно (для нашего кристалла отклонения  $\Delta H \sim 3-15 \text{ G}$  в величинах  $H_{\text{res}}$ ). Симуляция экспериментального вида СТС для ЭПР-переходов в разных ориентациях  $\mathbf{H}$ , описанная нами в [10], опирается на численную диагонализацию энергетической матрицы (48 порядка для  $\text{Eu}^{151,153}$ ). Это позволяет достаточно просто определять величины и относительные знаки всех параметров, необходимых для описания экспериментального спектра ЭПР для спинов  $S > 1/2$  и  $I > 1/2$  при любой температуре. Этот способ хорошо применим для примесных центров, находящихся в узлах с локальной симметрией ниже кубической, где величина  $P_2^0$ , определяемая градиентом кристаллического поля, заметно влияет на вид СТС-сигналов ЭПР.

Параметры  $b_n^m$  при  $T = 300 \text{ K}$  этого кристалла приведены в [11], и они совпадают с данными таблицы. Частично результаты этой работы изложены в [12].

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

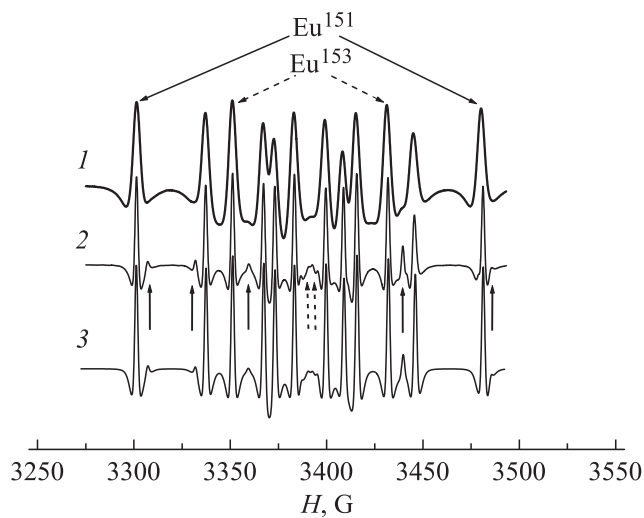
Температурные исследования спектров ЭПР в разных ориентациях  $\mathbf{H}$  проведены на спектрометре Bruker EMX plus в 3 см-диапазоне. Записывались первые производные сигналов ЭПР, которые затем численно дифференцировались. Полученные таким способом вторые

производные сигналов  $Y''(H)$  приведены на всех рисунках работы. Изученные кристаллы выращены методом Чохральского с примесью 0.1 wt.%  $\text{EuO}$  в шихте.

Экспериментальные ЭПР-спектры  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$  в разных ориентациях  $\mathbf{H}$  демонстрируют тетрагональную локальную симметрию примесного центра, что указывает на локализацию его в узле  $\text{Sr}^{2+}$  в кристалле. Хотя локальная симметрия положения  $\text{Sr}^{2+}-\text{S}_4$ , спектры ЭПР хорошо описываются спиновым гамильтонианом для более высокой симметрии  $D_{2d}$ , что ранее отмечено в [6,10,11]. Использована система координат с  $\mathbf{Z} \parallel \text{S}_4$  — главной оси симметрии кристалла, а направления  $\mathbf{X}$  и  $\mathbf{Y}$  в перпендикулярной плоскости задавались экстремумами угловой зависимости ЭПР-переходов (минимум высокополюсового сигнала в плоскости  $xy$  соответствует оси  $\mathbf{X}$ ). Тензор СТВ можно представить как диагональный с параметрами  $A_z = A_{\parallel}$  и  $A_x = A_y = A_{\perp}$ , а квадрупольное взаимодействие задается одним параметром  $P_2^0$  [7,8]

$$\begin{aligned}
 H = & 1/3 b_2^0 O_2^0 + 1/60 (b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) \\
 & + 1/1260 (b_6^0 O_6^0 + b_6^4 O_6^4 + b_6^6 O_6^6) + g\beta(\mathbf{HS}) \\
 & + \text{SAI} + 1/3 P_2^0 O_2^0(I) - g_n \beta_n (\mathbf{HI}). \quad (1)
 \end{aligned}$$

Все обозначения в (1) стандартные [7,8]. Параметры  $b_n^m$ , описывающие спектры ЭПР нечетных изотопов  $\text{Eu}^{2+}$  при любой температуре, определялись путем численной минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных положений „центра тяжести“ СТС-сигналов. Направления  $\mathbf{H}$  задавались углами  $\Theta$  и  $\varphi$  ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$  соответствует  $\Theta = 0, \varphi = 0$ ,  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}-\Theta = 90^\circ, \varphi = 0, 45^\circ$ ).



**Рис. 1.** Экспериментальная СТС (1) —  $T = 300$  К, (2) —  $T = 100$  К перехода  $|1/2, m_1\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_2\rangle$  ( $Y''(H)$  при  $\Theta = 0, \varphi = 0$ ). Сплошные (для  $\text{Eu}^{151}$ ) и штриховые (для  $\text{Eu}^{153}$ ) стрелки снизу указывают на запрещенные переходы с  $|\Delta m| = 1$ , возникающие из-за малого разброса направлений оси  $S_4$  в кристалле. 3 — симулированная структура ( $T = 100$  К) при  $A < 0, P < 0$  и  $\Theta = 0.8^\circ, \varphi = 0$ .

Константы  $A_{\parallel}, A_x = A_y = A_{\perp}$  и  $P_2^0$  (далее  $P_2^0 = P$ , а  $A = A_{\parallel} \approx A_{\perp}$ ) нечетных изотопов определялись также, как и в [10]. Разность между экспериментальными и рассчитанными положениями компонент СТС  $\leq 1.5$  Г, для относительных — на порядок выше.

В спектрах ЭПР  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$  в разных ориентациях  $\mathbf{H}$  наблюдаются как интенсивные разрешенные переходы  $|M_1 m_1\rangle \leftrightarrow |M_2 m_2\rangle$  с  $\Delta M = M_1 - M_2 \approx -1, \Delta m = m_1 - m_2 \approx 0$ , так и слабые запрещенные с  $|\Delta M| \geq 1, |\Delta m| \approx 1.2$  (см. рис. 1–4). Здесь  $M_i$  — проекции электронного спина, а  $m_i$  — проекции ядерного спина, характеризующие уровни энергии  $E(M_i m_i)$ , причем  $E(M_1 m_1) < E(M_2 m_2)$ . Наиболее интенсивные запрещенные переходы наблюдаются в области низких магнитных полей при любых направлениях  $\mathbf{H}$  из-за эффективного смешивания электронно-ядерных состояний, зависящего от недиагональных членов спинного гамильтониана. Квадрупольное взаимодействие практически не влияет на вероятность при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ , поскольку входит в диагональные члены энергетической матрицы. В других ориентациях оно существенно включается в смешивание ядерных состояний [7,8] и работает внутри мультиплета  $M$ , где  $\Delta E = E(M m_1) - E(M m_2) \sim A$  (при  $A > P$ ). Все это приводит к значительному увеличению вероятности переходов с  $|\Delta m| \approx 1, 2$ , причем их положения становятся несимметричными относительно центра СТС и зависят от знака  $P$ .

2.1.  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ . В данной ориентации наблюдается наиболее разрешенная СТС (компоненты с полушириной от 2.3–10 Г ( $T = 100$  К) и 4–12 Г ( $T = 300$  К) на разных переходах. Температурные изменения в спектрах ЭПР

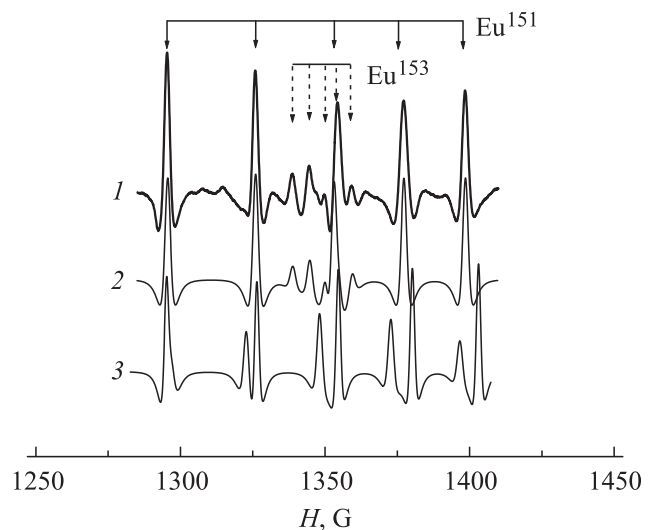
$\text{Eu}^{151,153}$  при понижении температуры заключались в изменении положений центров СТС-сигналов, в малом уменьшении полуширины СТС-компонент и увеличении  $\Delta H_{\max}$  ( $\sim 1$  Г) величины расщепления между крайними компонентами СТС одного перехода для всех разрешенных переходов (см. рис. 1). Для разных запрещенных переходов с  $|\Delta M| > 1, |\Delta m| \approx 1, 2$   $\Delta H_{\max}(T)$  для  $\text{Eu}^{151}$  как увеличивалось, так и уменьшалось. Такое различие в поведении  $\Delta H_{\max}$  для этих переходов связано с тем, что положения СТС-компонент определяются как диагональными, так и недиагональными членами СГ, а конкуренция между температурными изменениями этих вкладов может приводить к разной зависимости  $\Delta H_{\max}(T)$ , особенно в области, где уровни энергии близки или „пересекаются“.

Определить величину и знак  $P$  (знак  $A$  известен) при наблюдении любого перехода с  $|\Delta m| > 0$  просто, поскольку имеется прямой вклад этого параметра как в  $\Delta H_{\max}$ , так и в  $\Delta H$  соседних компонент СТС. Взяв только диагональные члены матрицы энергии, полученной из (1), мы имеем для  $|M_1 m_1\rangle \leftrightarrow |M_2 m_2\rangle$  и  $|\Delta m| > 0$

$$\Delta H_{\max} = |A + 2P\Delta m/\Delta M| \cdot (2I - |\Delta m|)/g\beta, \quad (2)$$

где  $2I - |\Delta m|$  — число промежутков между компонентами (здесь  $|\Delta m|$  целое число).

Тогда, если  $\Delta H_{\max} > |A| \cdot (2I - |\Delta m|)/g\beta$  (для  $\Delta M < 0, \Delta m > 0$  и  $|A| > |P|$ ), то  $A$  и  $P$  разного знака и наоборот. Этот критерий хорошо выполняется для  $\text{Eu}^{153}$  ( $P \approx 0.5A$ ), но плохо для  $\text{Eu}^{151}$  из-за значительного вклада в  $H_{\text{res}}$  недиагональных членов спинного гамильтониана по сравнению с вкладом от  $P \approx 0.1A$ . Для случая  $|P| > |A|$ , когда  $\Delta H$  определяется величиной  $P$ , при  $A$  и  $P$  разного знака выполняется условие  $\Delta H_{\max} > 2P\Delta m(2I - |\Delta m|)/\Delta M g\beta$  (для  $\Delta M < 0,$



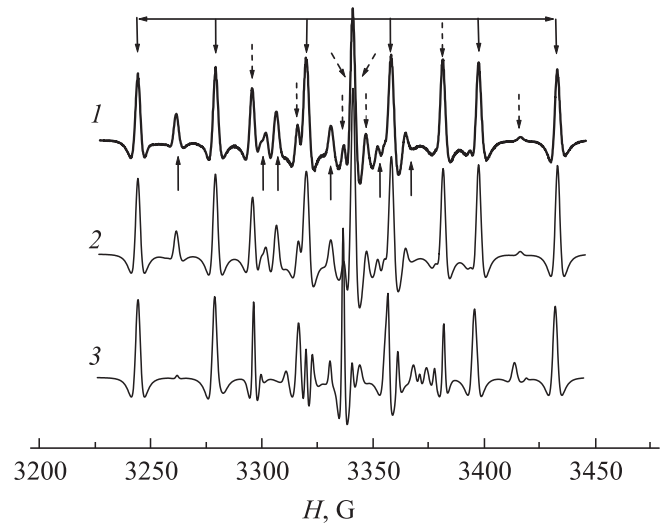
**Рис. 2.** СТС запрещенного перехода  $|-0.63, m_1\rangle \leftrightarrow |1.49, m_2\rangle$  ( $Y''(H)$  при  $\Theta = 0, \varphi = 0$ ). 1 — эксперимент, 2 — симулированная структура при  $A < 0, P < 0$ , 3 — при  $A < 0, P > 0$  ( $T = 100$  К).

$\Delta m > 0$ ). Это, например, справедливо для  $\text{Gd}^{157}$  в  $\text{PbMoO}_4$ , где также наблюдаются запрещенные переходы при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$  (см. рис. 3 в [10]).

На рис. 2 показаны экспериментальная запись запрещенного перехода ( $\Delta M \approx -2$ ,  $\Delta m \approx 1$ ), где неплохо разрешены компоненты СТС для двух изотопов  $\text{Eu}^{2+}$  и смоделированные структуры. Как видно, наилучшее совпадение при  $P_2^0 < 0$ , если  $A_{\parallel} < 0$ , что подтверждается симуляцией СТС для других запрещенных переходов (см. рис. 1 в [12]).

Если обратиться к экспериментально наблюдаемой СТС-перехода  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  при  $T = 100$  К (рис. 1), то можно заметить, что вблизи интенсивных компонент наблюдаются слабые сигналы. Это также запрещенные переходы с  $\Delta M \approx -1$  и  $|\Delta m| \approx 1$ , показанные на рис. 1 стрелками снизу. По расчетам в ориентации  $\Theta = 0$ ,  $\varphi = 0$  они имеют нулевую вероятность. В экспериментах не удается добиться их исчезновения, поэтому мы предположили, что их появление связано с несовершенством кристалла, т.е. с разбросом направлений осей  $S_4$  в объеме кристалла. Моделирование СТС при  $\Theta > 0$ ,  $\varphi = 0$  и  $P < 0$  (здесь  $\Delta M$  одинаково для разрешенных и запрещенных переходов) этого сигнала показало, что возможная величина разброса  $\Delta\Theta \geq 0.8^\circ$ , а изменения  $\Delta\varphi \approx 2^\circ$  мало влияют на структуру. Симуляция структуры при  $P > 0$  показала, что наиболее сильный запрещенный переход должен совпасть с первой по полю интенсивной компонентой, что противоречит экспериментальному виду СТС. Таким образом, исследования вида СТС в ориентации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$  показали, что  $P < 0$ .

2.2.  $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$  ( $\Theta = 90$ ,  $\varphi = 0$ ). В этой ориентации полуширина СТС-компонент для двух изотопов  $\text{Eu}^{2+}$  3.5–19 Г ( $T = 100$  К) и 5–20 Г ( $T = 300$  К) на разных ЭПР-переходах и практически на всех переходах наблюдается их наложение. Анализ наблюдаемых интенсивных переходов показывает, что СТС является суперпозицией как разрешенных ( $\Delta M \approx -1$ ,  $\Delta m \approx 0$ ), так и запрещенных переходов ( $\Delta M \approx -1$ ,  $|\Delta m| \approx 1, 2$ ) с близкими интенсивностями. На рис. 3. показан ЭПР-переход типа  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  с наилучшим разрешением СТС-компонент. Сплошными стрелками сверху показаны крайние по полю интенсивные переходы ( $\text{Eu}^{151}$ ) с  $\Delta m \approx 0$ , снизу — запрещенные переходы с  $|\Delta m| \approx 2$ , которые лишь в 3 раза меньше по амплитуде разрешенных. Если для  $\text{Eu}^{151}$  все интенсивные компоненты являются переходами с  $\Delta M \approx -1$ ,  $\Delta m \approx 0$ , то для  $\text{Eu}^{153}$  интенсивные сигналы являются переходами с  $\Delta M \approx -1$ ,  $|\Delta m| \approx 0, 1, 2, 3$  (штриховые стрелки). Наиболее сильный сигнал в центре СТС дают три слившихся перехода с  $\Delta m \approx -1$ , менее интенсивные — это переходы с  $|\Delta m| \approx 2$ . Для примера, на рис. 4, а приведена экспериментальная СТС (1) перехода типа  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$  и смоделированы отдельно сверхтонкие структуры (2, 3) для двух изотопов  $\text{Eu}^{2+}$ . СТС  $\text{Eu}^{151}$  — это шесть интенсивных переходов ( $\Delta m \approx 0$ ) и два наблюдаемых запрещенных перехода  $|\Delta m| \approx 2$  (стрелки сверху

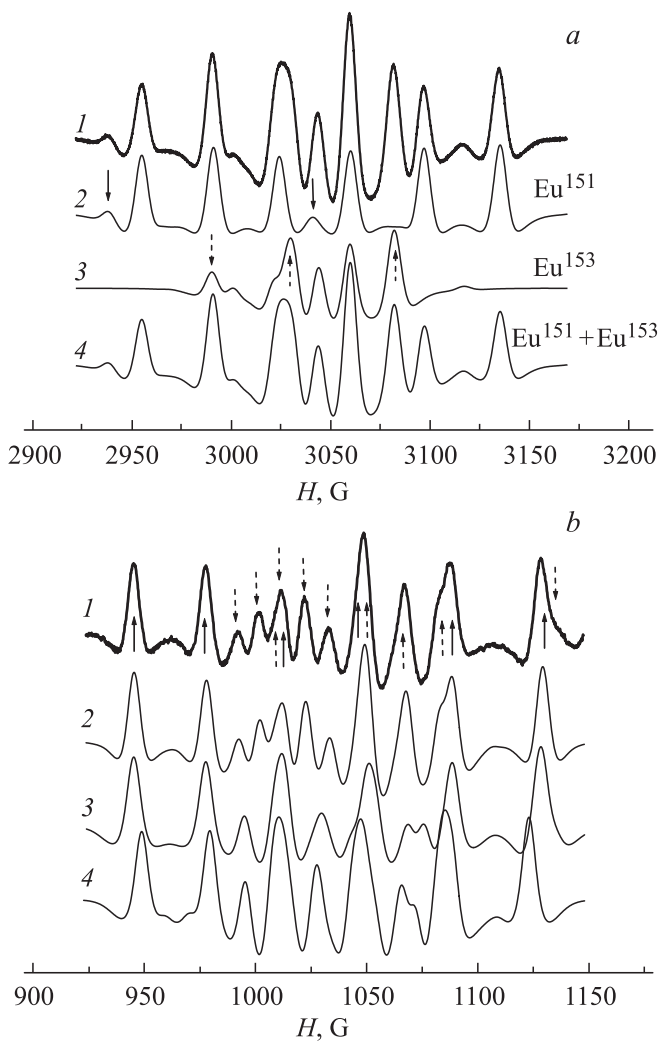


**Рис. 3.** Наблюдаемая (1) при  $T = 100$  К СТС-перехода  $|1/2, m_1\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_2\rangle$  ( $\Theta = 90$ ,  $\varphi = 0$ ). Сплошные стрелки сверху указывают на переходы для  $\text{Eu}^{151}$  с  $\Delta m \approx 0$ , снизу —  $|\Delta m| = 2$ . Штриховые стрелки сверху указывают на переходы для  $\text{Eu}^{153}$  с  $|\Delta m| \approx 0, 1, 2, 3$ . (2) — вид смоделированной СТС при  $A < 0$ ,  $P < 0$ ,  $b_2^0 > 0$ , (3) — при  $A < 0$ ,  $P > 0$ ,  $b_2^0 > 0$ .

на рис. 4, а (2)). Штриховые стрелки на рис. 4, а (3) указывают на разрешенные переходы для  $\text{Eu}^{153}$ . Расчеты показывают, что интенсивная низкополевая компонента на рис. 4, а (3) есть суперпозиция переходов  $\Delta M \approx -1$ ,  $\Delta m \approx 0$  и  $\Delta M \approx -1$ ,  $\Delta m \approx -1$ , а высокополевая — это одиночный переход с  $\Delta M \approx -1$ ,  $\Delta m \approx 0$ . Лишь для переходов типа  $|5/2\rangle \leftrightarrow |7/2\rangle$  все интенсивные СТС-компоненты можно отнести к разрешенным переходам, поскольку степень смешивания ядерных состояний за счет квадрупольного взаимодействия здесь меньше из-за большого расщепления ядерных подуровней ( $\sim M_i A$ , где  $M_i = 5/2, 7/2$ ). Однако экспериментальная ширина этих сигналов такова, что наблюдаются отдельно только крайние СТС-компоненты, принадлежащие  $\text{Eu}^{151}$ . Поэтому, на наш взгляд, оценки  $A_{\perp}$  из экспериментальных наблюдаемых структур проще сделать путем их моделирования, как показано на рис. 3, 4.

На рис. 4, б приведены экспериментальная и смоделированные СТС-перехода типа  $|-1, 24, m_1\rangle \leftrightarrow |1.93, m_2\rangle$ . Сплошные стрелки снизу — это переходы с  $\Delta m \approx 0$  ( $\text{Eu}^{151}$ ), штриховые с  $|\Delta m| \approx 0, 1, 2$  ( $\text{Eu}^{153}$ ). Моделированные СТС на рис. 3, 4 указывают на зависимость их вида от взаимных знаков  $b_n^m$  и  $P$ , причем наиболее критично меняется СТС для  $\text{Eu}^{153}$ . Зависимость вида СТС от взаимных знаков  $b_2^0$  и  $P$  описана в [10], но для случая, когда  $P > A_i$ .

Следовательно, мы можем утверждать, что в таблице приведен единственный набор величин (в пределах ошибок эксперимента) параметров спинового гамильтониана, при котором экспериментальные и смоделированные структуры совпадают для всех исследованных ориентаций магнитного поля.



**Рис. 4.** *a*) Наблюдаемая (1) и смоделированные (2–4) СТС-перехода  $|-3/2, m_1\rangle \leftrightarrow |-1/2, m_2\rangle$  ( $Y''(H)$  при  $\Theta = 90^\circ$ ,  $\varphi = 0$ ,  $T = 300$  К). Сплошные стрелки сверху на (2) для  $\text{Eu}^{151}$  указывают на запрещенные переходы ( $|\Delta m| \approx 2$ ), штриховые стрелки на (3) — это разрешенные переходы ( $\Delta m \approx 0$ ) для  $\text{Eu}^{153}$ , 4 — суммарная структура при  $A < 0$ ,  $P < 0$ ,  $b_2^0 > 0$ . *b*) Экспериментальная (1) СТС-перехода  $|-1.23, m_1\rangle \leftrightarrow |1.92, m_2\rangle$  с  $|\Delta m| \sim 0$ ,  $I, 2$  ( $\Theta = 90^\circ$ ,  $\varphi = 0$ ,  $T = 100$  К) и смоделированные структуры при следующих условиях: (2) —  $A < 0$ ,  $P < 0$ ,  $b_2^0 > 0$ , (3) —  $A < 0$ ,  $P > 0$ ,  $b_2^0 > 0$ , (4) —  $A < 0$ ,  $P < 0$ ,  $b_2^0 < 0$ . Сплошные стрелки снизу указывают на переходы для  $\text{Eu}^{151}$ , штриховые снизу — для  $\text{Eu}^{153}$  ( $\Delta m \sim 0$ ). Штриховые стрелки сверху указывают на наиболее интенсивные запрещенные переходы для  $\text{Eu}^{153}$  ( $|\Delta m| \approx 1, 2$ ).

Анализ данных таблицы показывает, что максимальное температурное изменение  $\Delta b_2^0 = [b_2^0(1.8 \text{ К}) - b_2^0(300 \text{ К})] \cdot 100 / b_2^0(100 \text{ К}) \sim 1.2\%$ , а  $|b_2^0/P_2^0| \approx \text{const}$  в пределах ошибок эксперимента для этого кристалла. Подобное соотношение выполняется для  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{YVO}_4$  [10],  $\text{SrMoO}_4$  (предварительные результаты) и  $\text{CaWO}_4$  [13], однако, судя по результатам [6], нарушено для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$ . Для сравнения, величины

$\Delta b_2^0$  для  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{CaWO}_4 \sim 2\%$ , в  $\text{CaMoO}_4 \sim 2.6\%$ , в  $\text{SrMoO}_4 \sim 2.7\%$ , в  $\text{PbMoO}_4 \sim 3.5\%$  при изменении температуры от 100 до 300 К.

Зависимость  $b_2^0(T)$  в нашем кристалле похожа на аналогичные для  $\text{Gd}^{3+}$  в разных кристаллах [10,13,14], но отличается от подобной для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$  [6]. В [13] на основе суперпозиционной модели Ньюмена [15] с „intrinsic“ параметрами [16] приведен расчет вкладов  $\Delta b_2^0(\text{lat})$  для  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{CaWO}_4$ , зависящий от температурных изменений постоянных решетки [17]. Оказалось, что повышение температуры приводит к  $\Delta b_2^0(\text{lat}) < 0$ , следовательно фононный вклад  $\Delta b_2^0(\text{phon}) > 0$ . Мы провели аналогичный расчет для  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$  с данными [6,17] и получили аналогичный результат. При этом модельный параметр  $b_{2p}(R_0)$  был взят из [11] и использован для определения  $b_{2s}(R_0)$  при  $T = 5$  К. Мы считаем, что эту величину следует определять только при низких температурах, где параметр  $\Delta b_2^0(\text{phon})$  мал, поскольку определяется „нулевыми колебаниями“ решетки [6–8,14], тогда  $b_2^0(\text{exp})$  определяется практически параметрами решетки. По аналогии можно предположить, что малые температурные изменения  $b_2^0(T)$   $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{SrMoO}_4$  связаны с сильной компенсацией изменений в  $b_2^0$  как за счет колебаний решетки, так и ее расширения.

Мы не проводили анализа температурных изменений параметра  $b_4^m(T)$ , поскольку нет удовлетворительной модели расчета. Из данных таблицы следует, что ход  $|b_4^0(T)|$  уменьшается, что наблюдалось ранее [6,10,12,14] как для  $\text{Eu}^{2+}$ , так и для  $\text{Gd}^{3+}$  в изоструктурных кристаллах.

В заключение следует сказать, что симуляция вида СТС позволяет понять, какие переходы ее формируют, и таким образом избежать ошибок как в определении величин параметров СТВ, так и знаков. Слабая температурная зависимость  $b_2^0$  для исследованного кристалла вероятнее всего обусловлена компенсацией вкладов: статического (увеличения параметров решетки с ростом температуры) и динамического (за счет изменения амплитуды и частоты колебаний узлов решетки).

## Список литературы

- [1] В. Осико, И. Щербаков. Фотоника **39**, 3, 14 (2013); T.T. Basiev, E.V. Zharikov, V.V. Osiko. Crystallogr. Rep. **47**, 1, 515 (2002).
- [2] Jie Liu, Hongzhou Lian, Chunshan Shi. Opt. Mater. **29**, 1591 (2007).
- [3] J. Brubach, T. Kissel, M. Frotscher, M. Euler, B. Albert, A. Dreizler. J. Lumin. **131**, 559 (2011).
- [4] Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo. Bull. Chem. Soc. Jpn. **80**, 885 (2007).
- [5] A.A. Kaminskii, S.N. Bagaev, K. Ueda, K. Takaichi, H.J. Eichler. Crystallogr. Rep. **47**, 653 (2002).
- [6] J.S.M. Harvey, H. Kieft. Can. J. Phys. **47**, 1505 (1969).
- [7] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых телах. ИНЛ, М. (1962). 242 с.
- [8] А. Абрагам, Б. Блيني. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1. Мир, М. (1972). 651 с.

- [9] T.H. Yeom, I.G. Kim, S.H. Lee, S.H. Choh, T.H. Kim, J.H. Ro. *J. Appl. Phys.* **87**, 1424 (2000).
- [10] А.Д. Горлов. *ФТТ* **55**, 883 (2013).
- [11] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, Л.И. Левин, К.М. Стариченко, С.А. Чикин, К.М. Эриксонас. *ФТТ* **29**, 3035 (1987).
- [12] A.D. Gorlov. Book of Abstracts Int. Conf. „Modern Development of Magnetic Resonance“. Kazan, Russia (2013). P. 70.
- [13] A.D. Gorlov, I.N. Kurkin. Book of Abstracts XVth Int. Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. Kazan, Russia (2013). P. 172.
- [14] J.S.M. Harvey, H. Kiefte. *Can. J. Phys.* **49**, 995 (1971).
- [15] D.J. Newman, W. Urban. *Adv. Phys.* **24**, 793 (1975).
- [16] L.I. Levin, A.D. Gorlov. *J. Phys.: Cond. Matter.* **4**, 1981 (1992).
- [17] A. Senyshyn, M. Hoelzel, T. Hansen, L. Vasylechko, V. Mikhailik, H. Krausf, H. Ehrenberg. *J. Appl. Cryst.* **44**, 319 (2011).