

Электронный парамагнитный резонанс редкоземельных ионов Yb^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} в двойных молибдатах и вольфраматах

М.И. Кобец, Е.Н. Хацько, К.Г. Дергачев, П.С. Калинин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: kobets@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2009 г.

При гелиевых температурах в диапазоне частот 15–120 ГГц изучены особенности спектров ЭПР магнитоцентрированных кристаллов двойных редкоземельных молибдатов и вольфраматов с низкой симметрией кристаллической структуры. Для всех изучаемых кристаллов $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ определены направления главных магнитных осей и получены величины главных значений g -тензоров. В кристаллах $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ обнаружены два геометрически неэквивалентных центра, локальные оси центров развернуты в разные стороны относительно кристаллографических осей a и c соответственно на угол 34° и 25° . Оценена величина энергии диполь-дипольного взаимодействия $E_{dd} \sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ для $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$. Показано, что нижайшим состоянием $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ являются два близко расположенных синглета (квазидублет) с величиной щели $\Delta \sim 0,2 \text{ см}^{-1}$.

При гелієвих температурах в діапазоні частот 15–120 ГГц вивчено властивості спектру ЕПР магнітоцентрованих кристалів подвійних рідкісноземельних молибдатів та вольфраматів з низькою симетрією кристалічної структури. Для всіх кристалів $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$, які вивчено, визначено напрямки головних магнітних осей та одержано величини головних значень g -тензорів. В кристалах $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ виявлено два геометрично нееквівалентних центра, локальні осі центрів розвернуто в різні сторони відносно кристаллографічних осей a та c відповідно на кут 34° та 25° . Оцінено величину енергії диполь-дипольної взаємодії $E_{dd} \sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ для $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$. Показано, що найнижчим станом $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ є два синглети (квазидублет), які близько розміщені, з величиною щілини $\Delta \sim 0,2 \text{ см}^{-1}$.

PACS: 76.30.-v Электронный парамагнитный резонанс и релаксация;

05.70.Fh Фазовые переходы: общие исследования;

75.60.Ej Кривые намагниченности, гистерезис, эффект Баркгаузена и подобные эффекты.

Ключевые слова: редкоземельные молибдаты и вольфраматы, электронный парамагнитный резонанс, диполь-дипольное взаимодействие.

Введение

Одним из наиболее сложных и важных объектов физики магнетизма являются редкоземельные соединения, которые характеризуются целым спектром сравнимых по величине взаимодействий различной природы: обменных, магнитоупругих, ян-теллеровских и др. Особенно велико, по сравнению с соединениями переходных элементов группы железа, в редкоземельных соединениях магнитоупругое взаимодействие, которое

играет важную роль в формировании их физических свойств.

Интерес к этим соединениям также обусловлен возможностью существования в них различных типов пространственно-модулированных спиновых структур, нелинейного резонансного поглощения и структурных фазовых переходов, индуцированных внешним магнитным полем. Воздействуя внешним магнитным полем на электронную подсистему, можно влиять на ее динамическую связь с колебаниями кристаллической

решетки. Это и проявляется в индуцировании внешним магнитным полем структурных фазовых переходов типа кооперативного эффекта Яна–Теллера [1–3].

В настоящее время представляют интерес резонансные исследования двойных щелочно-редкоземельных молибдатов и вольфраматов. Эти соединения с общей формулой $MR(XO_4)_2$, где M — ионы щелочных металлов; R — ионы редкоземельных металлов; X — ионы молибдена или вольфрама, обладают низкой симметрией кристаллической решетки D_{2h} , C_{2h} , а следовательно, и низкой локальной симметрией редкоземельных ионов. Основной мультиплет f -электронов редкоземельных ионов расщепляется кристаллическим полем низкой симметрии до невырожденных крамеровских дублетов, а в некрамеровских ионах в зависимости от констант кристаллического поля основное состояние является невырожденным (синглет), либо квазидублет (два близко лежащих уровня), которые возникают при расщеплении такого основного мультиплета низкосимметричными компонентами кристаллического поля ромбической симметрии.

В этих материалах проявляется резко выраженная анизотропия резонансных, магнитных и оптических свойств, возникают присущие только им особенности структурных и магнитных фазовых переходов, наблюдаются новые механизмы разрешения переходов, которые запрещены в случае высокосимметричных кристаллов и т.д.

Экспериментальная информация, полученная из резонансных исследований, интересна в связи с возможностью установления структуры электронного спектра магнетиков вблизи основного состояния.

При выборе объектов исследования мы исходили как из необходимости изучения их резонансных свойств методом ЭПР, так и из возможного проявления в спектрах ЭПР новых эффектов, обусловленных слоистостью редкоземельных соединений и низкой симметрией кристаллической структуры.

Для исследования вышеперечисленных свойств были выбраны кристаллы $KYb(MoO_4)_2$, $CsPr(MoO_4)_2$, $RbDy(WO_4)_2$ и $RbNd(WO_4)_2$, в резонансных свойствах которых могут проявляться индивидуальные магнитные характеристики редкоземельных ионов.

Кристаллическая структура

Выбранные для исследования кристаллы двойных щелочно-редкоземельных молибдатов и вольфраматов выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя использованы молибдат или вольфрамат соответствующего щелочного металла (например: K_2MoO_4 , Rb_2WO_4). Отметим, что кристаллизация в этих соединениях происходила при температурах ниже высокотемпературных полиморфных превращений. Процесс кристаллизации проходил в

массивном платиновом тигле, помещенном в электрическую печь ($T = 1000$ °C), где температура поддерживалась системой термостабилизации с высокой точностью и изменялась по заданной программе с помощью электронной системы ВРТ-2. Монокристаллы выросли на поверхности раствора и после охлаждения легко отслаивались от оставшейся массы растворителя. Соединения двойных молибдатов Yb^{3+} , Pr^{3+} и Dy^{3+} обладают ярко выраженной слоистостью и легко колотятся на тонкие пластинки, плоскость спайности (010), а ось b , как правило, перпендикулярна плоскости скола. Кристаллы $RbNd(WO_4)_2$ — объемные.

Известно [4,5], что семейство двойных щелочно-редкоземельных молибдатов и вольфраматов изоструктурны двум типам кристаллических структур: типа $CsPr(MoO_4)_2$, где соседние слои или цепочки трансляционно-эквивалентные, и кристаллы со структурой типа $KY(MoO_4)_2$, в которых соседние слои (цепочки) трансляционно-неэквивалентные.

Следствием такой структуры является наличие двух или четырех (два атома вдоль оси b и два — в неэквивалентных слоях вдоль оси a) молекул в элементарной ячейке, которые связаны инверсией.

На рис. 1 представлены фрагменты двух типов кристаллической структуры: $KY(MoO_4)_2$ и $CsPr(MoO_4)_2$, а также $RbNd(WO_4)_2$. Как видно, решетки $KY(MoO_4)_2$ и $CsPr(MoO_4)_2$ устроены таким образом, что слои (или цепочки) редкоземельных ионов, ответственных за магнетизм кристалла, разделены слоями щелочного металла, в результате чего реализуется квазидвумерная магнитная структура.

Ниже представлены рентгеноструктурные данные исследуемых кристаллов, полученные авторами работ [6–8] при комнатных (300 К) температурах.

Калий-иттербиевый молибдат описывается ромбической симметрией кристаллической решетки (пространственная группа D_{2h}^{14}) и содержит четыре формульные единицы в ячейке. Параметры элементарной ячейки $a = 5,06$ Å, $b = 18,32$ Å, $c = 7,85$ Å. Ионы Yb^{3+} расположены в центре искаженного восьмивершинника анионов кислорода и обладают (как показывают измерения ЭПР) симметрией локального окружения не выше ромбической. Самое короткое расстояние $Yb^{3+}-Yb^{3+}$ в цепочке, расположенной вдоль оси c , составляет 3,975 Å. Соединение имеет ярко выраженную слоистую структуру.

Подобным образом кристаллизуется в ромбическую сингонию и $RbDy(WO_4)_2$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5,089$ Å, $b = 18,98$ Å, $c = 8,020$ Å, $z = 4$. Ромбическая фаза устойчива при нагревании, но кристалл обладает низкотемпературным фазовым переходом второго рода ($T_n \sim 18$ К), не приводящим к сильному изменению структуры.

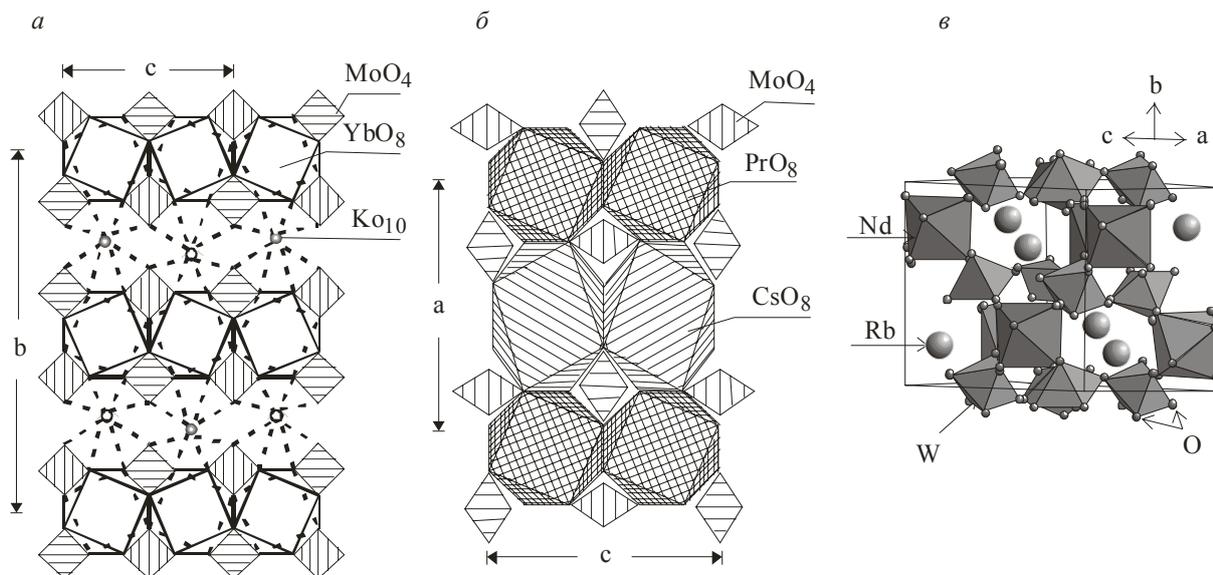


Рис. 1. Фрагменты трех типов кристаллической структуры: $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ (а), $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ [7] (б) и $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ [8] (в).

К слоистым структурам принадлежит и соединение $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$, которое обладает ромбической симметрией $D_{2h}^3(P_{ccm})$. Параметры ячейки $a = 9,56 \text{ \AA}$, $b = 8,26 \text{ \AA}$, $c = 5,14 \text{ \AA}$, $z = 2$. Редкоземельные слои в этом соединении идентичны, и ионы Pr^{3+} расположены друг над другом, поэтому элементарная ячейка $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ содержит всего два магнитных иона, связанных инверсией.

Соединение $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ при комнатной температуре принадлежит к моноклинной сингонии, и его симметрия описывается пространственной группой $C2/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10,792 \text{ \AA}$, $b = 10,673 \text{ \AA}$, $c = 7,670 \text{ \AA}$, $\beta = 130,51^\circ$, $z = 4$. Локальная симметрия иона Nd^{3+} — C_2 . Цепочки ионов $\text{Nd}^{3+}-\text{O}$ и $\text{Rb}-\text{O}$ расположены в плоскости ac перпендикулярно оси b .

Экспериментальные результаты и обсуждение

$\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$. Основное состояние f -электронов иона Yb^{3+} — f^{13} , $^2F_{7/2}$ ($S = 1/2$, $L = 3$) в молибдате расщеплено до крамерсового дублета. По данным работы [9] ион Yb^{3+} имеет простую структуру низкоэнергетических уровней. Величина энергетического расстояния ΔE между основным и первым возбужденным уровнем мультиплета $^2F_{7/2}$ велика, и при температуре 4,2 К составляет величину порядка $\Delta E = 150\text{--}200 \text{ см}^{-1}$. В связи с этим при низких температурах в формировании спектра ЭПР должен участвовать главным образом нижайший крамерсов дублет. Вместе с тем основной терм $^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} является ненулевым по орбитальному и спиновому моментам. Следовательно, все особенности спектра ЭПР в низкосимметричном кристалле $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, связанные с анизотропными спин-спиновыми взаимо-

действиями, сохраняются, а механизмы, обусловленные примешиванием возбужденных уровней, будут сильно ослаблены по сравнению с другими представителями этого семейства.

В работе [9] авторы исследовали спектр ЭПР в кристалле $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ на низких частотах ($f = 10 \text{ ГГц}$). Основываясь на результатах измерений, авторы качественно определили величины g -факторов в плоскости ac и угол разворота двух центров, линии которых в этом случае не просматривались, а была видна лишь широкая кривая, деформированная положением двух линий.

Вследствие этого изучение спектров ЭПР кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ проводили в диапазоне частот 54–120 ГГц при температуре 4,2 К в сильном поле. Исследовали угловые и частотно-полевые зависимости спектра ЭПР в перпендикулярной поляризации $H \perp h$.

На рис. 2 изображен вид спектра ЭПР кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ при $H \parallel x$. Видно, что на частоте 77,48 ГГц спектр состоит из двух интенсивных линий поглощения с соотношением интенсивностей 1/5 относительно друг друга.

При изучении угловой зависимости положения линий ЭПР от направления и величины внешнего поля H_0 в плоскости ac кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ на частоте 77,48 ГГц обнаружены два геометрически неэквивалентных центра иона Yb^{3+} (рис. 3). Локальные оси центров (ось x и ось z), симметрия которых не выше ромбической, развернуты в разные стороны относительно кристаллографических осей a и c соответственно на угол $\varphi = 34^\circ$. Существование двух геометрически неэквивалентных центров согласуется с данными по кристаллической структуре двойного молибдата $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$. Измеренные величины главных значений g -тензора для обоих центров одинаковы, что

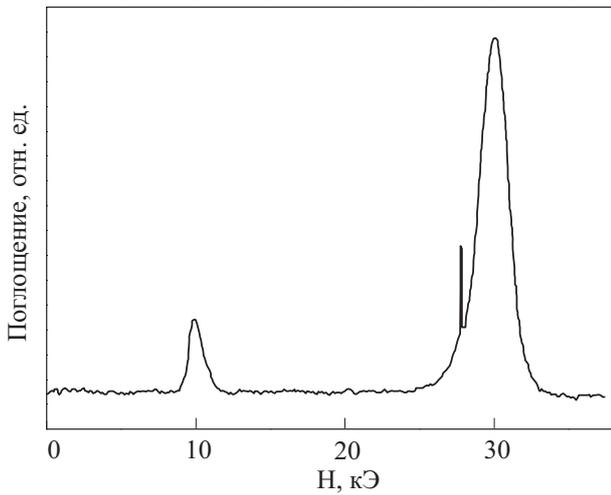


Рис. 2. Вид спектра поглощения кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ при $H \parallel x$. $T = 4,2 \text{ К}$, $\nu = 77,48 \text{ ГГц}$.

говорит об их физической эквивалентности. Значения главных компонент g -тензора равны: $g_{z'} = 6,34 \pm 0,05$; $g_{x'} = 1,8 \pm 0,05$. Ширина линий ЭПР, когда внешнее магнитное поле ориентировано вдоль локальных магнитных осей z и x , равна $\Delta H_z \approx 650 \text{ Э}$, $\Delta H_{x'} \approx 1,6 \text{ кЭ}$.

Кроме этого, наблюдается анизотропия интенсивности поглощения спектра ЭПР иона Yb^{3+} на основном дублете, которая сильно зависит от направления внешнего магнитного поля. Минимальна — при $H \parallel x$ и максимальна, когда внешнее поле H ориентировано вдоль оси z . Обнаруженную анизотропию можно объяснить тем, что в эксперименте при поляризации $H \perp h$ магнитная компонента СВЧ поля h направлена вдоль направления минимальной магнитной восприимчивости, что соответствует направлению $H \parallel x$, следовательно, и минимальной интен-

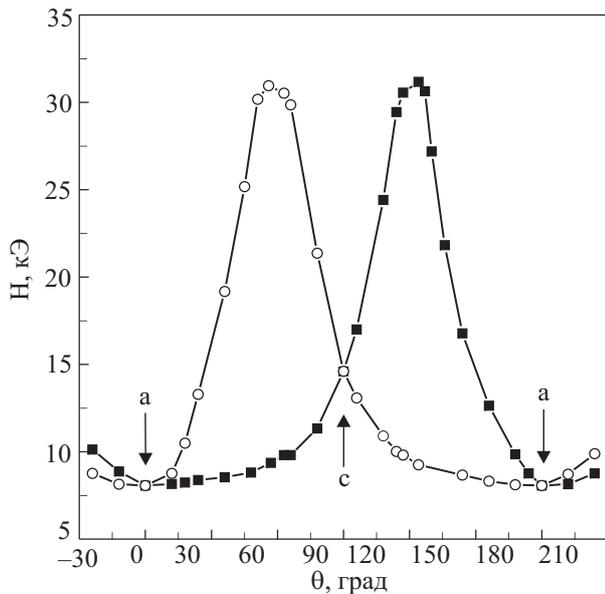


Рис. 3. Угловая зависимость величины резонансного поля H в плоскости ac соединения $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$.

сивности поглощения линии ЭПР. Тогда как при ориентации поля $H \parallel z$ магнитная компонента h совпадает по направлению с максимальной магнитной восприимчивостью — наблюдается максимум интенсивности поглощения линии ЭПР.

При ориентации внешнего магнитного поля вдоль магнитной оси y , совпадающей с кристаллографической осью b , на частоте $56,85 \text{ ГГц}$ линии двух центров совпадают, видна одиночная симметричная полоса с g -фактором, равным $1,48 \pm 0,05$. Ее ширина на полувысоте $\Delta H_y \approx 3,5 \text{ кЭ}$. Для более точного определения величины эффективного g -фактора в этом направлении при температуре $4,2 \text{ К}$ были исследованы спектры поглощения ЭПР при разных частотах возбуждения (рис. 4). Она показывает, что нижайшим основным состоянием является кramerсов дублет. Однако при повышении частоты происходят существенные изменения резонансного спектра. При строгой ориентации, когда $H \parallel b$, обнаружено плавное расщепление резонансной линии на две компоненты с равной интенсивностью. Дальнейшее повышение частоты приводит к более сильному расщеплению линии поглощения. Такое резонансное поведение нельзя объяснить наличием моноклинной компоненты в гамильтониане, и в настоящее время нет строгого теоретического объяснения наблюдаемой трансформации спектра ЭПР с повышением частоты поля накачки. Из литературы известно, что в данном соединении следующий энергетический уровень расположен на расстоянии $\Delta E \approx 150 \text{ см}^{-1}$, поэтому расщепления основного и первого возбужденного энергетических состояний не может происходить. Остается предположить, что мы, по-видимому, наблюдаем динамическое взаимодействие электронной ветви с низкочастотной фононной ветвью. Однако такое предположение требует дополнительного изучения наблюдаемого эффекта, которое продолжается в настоящее время.

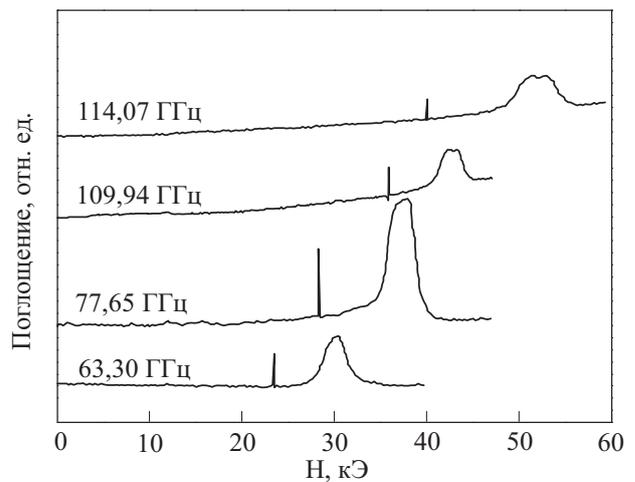


Рис. 4. Частотно-полевые зависимости линии поглощения спектра ЭПР кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$. $H \parallel b$.

Вторая возможная причина расщепления линии поглощения следующая. Форма линии ЭПР $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ — лоренцевая. Анизотропная часть спин-спиновых взаимодействий этого соединения в основном определяется магнитным диполь-дипольным взаимодействием, которое формирует резонансную линию. Величина энергии диполь-дипольного взаимодействия $E_{dd} \sim 0,1 \text{ см}^{-1}$. В таком случае определяющую роль играют прямые процессы релаксации, для которых характерно увеличение спин-фононной связи с ростом внешнего магнитного поля. Это может приводить к незначительному расщеплению резонансной линии при повышении частоты.

Когда энергия зееманского расщепления невелика по сравнению с расстоянием до возбужденных дублетов (а это выполняется для Yb^{3+} в $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$), т.е. можно пренебречь нелинейными по H_0 эффектами, то для описания расщепления в магнитном поле используются эффективным спиновым гамильтонианом для каждого магнитного центра:

$$H_c' = g\beta HS,$$

где S — эффективный спин, равный $1/2$; g -фактор Ланде; β — магнетон Бора.

Наконец отметим, что при измерениях спектров поглощения ЭПР температура образца превосходила энергию спин-спиновых взаимодействий, поэтому никаких особенностей в спектре поглощения, связанных с поляризацией спинов, а именно намагничивания кристалла не наблюдалось.

Ранее в [1–3] сообщалось, что при температуре 1,7–1,8 К в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах обнаружен структурный фазовый переход первого рода, индуцированный внешним магнитным полем. В основу описания фазового перехода положены теоретические работы [10,11], в которых показано, что для возникновения перехода необходима сильная спин-орбитальная связь и наличие квазивырожденного основного состояния. На примере $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, в котором возбужденное состояние находится на расстоянии $150\text{--}200 \text{ см}^{-1}$, и величина спин-фононной связи ослаблена вследствие индивидуальных характеристик иона Yb^{2+} , нами установлено, что в угловой зависимости спектра ЭПР в плоскости ac отсутствуют аномалии, связанные со структурным фазовым переходом, индуцированным внешним магнитным полем. Этот экспериментальный результат не противоречит модельному описанию структурных фазовых переходов в двойных молибдатах.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований получены величины g -факторов для магнитоконцентрированного кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ вдоль трех локальных магнитных осей, обнаружены два неэквивалентных центра в плоскости ac . Выявлено незначительное расщепление резонансной линии по-

глощения при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси b с изменением частоты.

$\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$. Цезий-празиодимовый молибдат $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ является низкосимметричным слоистым магнитодиэлектриком со значительным магнитным моментом в основном состоянии. Нижайшее состояние терма иона Pr^{3+} — $f^2, {}^3\text{H}_4$ ($S=1, L=5$). Ион Pr^{3+} является некрамерсовым, так как имеет четное число электронов. Это означает, что при гелиевых температурах в соединении $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ в зависимости от величины и соотношения констант кристаллического поля может быть полностью снято вырождение энергетических уровней и возникнет немагнитное основное состояние (синглет), либо квазидублет (два близко лежащих уровня). Незначительное расщепление такого синглета может произойти только за счет низкосимметричных компонент кристаллического поля ромбической симметрии.

Для определения энергетической схемы расщепления его основного терма ${}^3\text{H}_4$ в монокристалле $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ авторы изучили оптические спектры поглощения в области 1–2,5 мкм в интервале температур 4,2–300 К [12]. Локальная симметрия окружения ионов Pr^{3+} довольно низкая — C_2 , поэтому мультиплет (${}^3\text{H}_4$) некрамерсового иона Pr^{3+} должен расщепиться кристаллическим ромбическим полем на девять энергетических уровней. Так как авторы в эксперименте обнаружили восемь оптических переходов, а два нижайших уровня Pr^{3+} в $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ разделены интервалом в 14 см^{-1} , в работе [12] сделано предположение, что основным состоянием терма ${}^3\text{H}_4$ является квазидублет. Тогда в обычно применяемом диапазоне частот и магнитных полей, в отличие от синглетного состояния, может наблюдаться парамагнитное поглощение (ЭПР). Такое поглощение нами было обнаружено в $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ при гелиевой температуре и ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси c на частоте 78,1 ГГц.

В диапазоне частот 15–120 ГГц изучали частотно-полевые зависимости спектра ЭПР для ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси c . Во всем диапазоне частот наблюдается одиночная слабоинтенсивная резонансная линия поглощения, что не противоречит данным кристаллической структуры $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$: элементарная ячейка содержит два иона Pr^{3+} , связанных между собой центром инверсии. Ширина линии ЭПР — 620 Э. В таком случае резонансное поглощение может наблюдаться только благодаря низкой симметрии кристаллического поля, смешивающим два сопряженных состояния, вследствие чего появляется небольшое расщепление Δ_0 . Линия поглощения имеет асимметричную форму и интенсивность ее максимальна при $H \parallel h$, а $g_{\perp} = 0$, что и наблюдается в нашем эксперименте [13].

На рис. 5 представлены частотно-полевые зависимости спектра ЭПР при $H \parallel c$ и параллельной поляризации $H \parallel h$. Видно, что нижайшее основное состояние расщеплено и величина щели $\Delta \sim 0,2 \text{ см}^{-1}$ ($= 5,6 \text{ ГГц}$).

Зависимость резонансной частоты ω/γ от величины и направления внешнего магнитного поля H определяется выражением: $\omega/\gamma = (\Delta^2 + \mu_B^2 g^2 H^2 \cos^2 \varphi)^{1/2}$.

Исходя из полученных спектроскопических данных [12] первый возбужденный уровень электронной системы кристалла $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ расположен на расстоянии 14 см^{-1} по отношению к основному уровню системы, вследствие этого, согласно работам [10,11], может наблюдаться структурный фазовый переход ян-теллеровского типа, обусловленный внешним магнитным полем. Отсутствие проявления фазового перехода в резонансном спектре, возможно, связано: с более слабой спин-фононной связью, в сравнении с другими редкоземельными ионами, где наблюдаются фазовые переходы; с двумя ионами Pr^{3+} , связанными центром симметрии (один центр) в примитивной ячейке, и с недостаточно низкой температурой эксперимента.

Таким образом, частотно-полевые зависимости спектра ЭПР ионов Pr^{3+} в $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ позволили дополнить и восстановить экспериментально энергетическую схему расщепления мультиплета (3H_4) магнитного иона Pr^{3+} с четным числом электронов, оценить величину щели $\Delta \sim 0,2 \text{ см}^{-1}$ и оценить величины g -факторов вдоль кристаллографических осей, которые равны: $g_c = 1,54 \pm 0,02$; $g_a < 0,1$; $g_b < 0,1$.

RbDy(MoO₄)₂. Резонансные свойства $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ изучали при температуре 4,2 К на частоте 76,3 ГГц в условиях перпендикулярной поляризации ($H_0 \perp h$). Исследовали угловые зависимости спектра ЭПР иона Dy^{3+} в ac -плоскости и спектр ЭПР для ориентации внешнего магнитного поля H вдоль оси b . В работе [14] при температуре 18 К был обнаружен структурный фазовый переход второго рода, не приводящий к заметным изменениям структуры кристалла. Поэтому

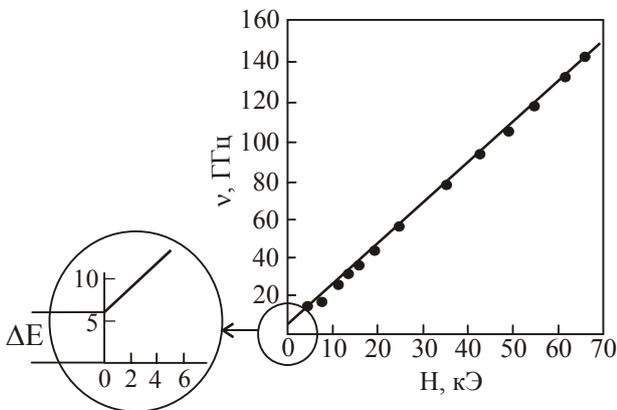


Рис. 5. Частотно-полевые зависимости линии поглощения спектра ЭПР соединения $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ при $H \parallel h \parallel c$. $T = 4,2 \text{ К}$.

настоящие резонансные исследования проводили в низкотемпературной фазе. Спектр ЭПР наблюдается как переход между компонентами самого нижнего из восьми кramerсовых дублетов, на которые расщепляется основной энергетический терм иона $\text{Dy}^{3+} f^9, ^6H_{15/2}$ ($S = 5/2, L = 5$). В результате измерений установлено, что спектр ЭПР при ориентации магнитного поля H в плоскости ac состоит из двух резонансных полос. Их положение по магнитному полю определяется измеренными эффективными g -факторами $g_x = 8,21, g_z = 7,12$. Ширина линии поглощения для одного центра $\Delta H_{xp} = 1,8 \text{ кЭ}$. На рис. 6 показаны теоретические и экспериментальные угловые зависимости положения линий ЭПР кристалла $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ при различных ориентациях внешнего магнитного поля H в плоскости ac . Видно, что в кристалле имеется два геометрически неэквивалентных центра ионов Dy^{3+} , лежащих в плоскости ac . Локальные магнитные оси x и z парамагнитных центров ионов Dy^{3+} развернуты в разные стороны относительно кристаллографических осей a и c на угол 25° . Эти зависимости (сплошные линии на рис. 6) соответствуют расчетам по формулам:

$$H_p = h\nu / g\mu_B :$$

$$g_{I,II}^2 = g_a^2 \cos^2(\varphi \pm \theta) + g_c^2 \sin^2(\varphi \pm \theta) .$$

Системы координат, связанные с кристаллографическими и локальными магнитными осями, представлены на рис. 7. Следует заметить, что такая система координат характерна и для кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$.

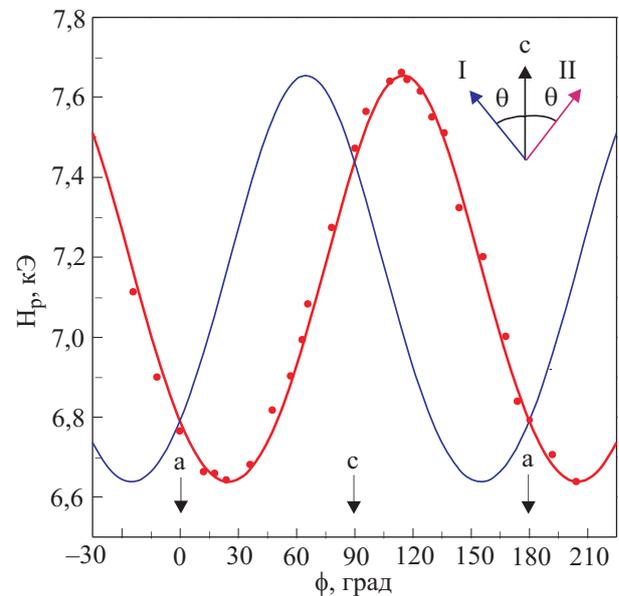


Рис. 6. Теоретические и экспериментальные угловые зависимости положения линий ЭПР кристалла $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ при различных ориентациях внешнего магнитного поля H в плоскости ac . Точки — эксперимент, сплошные линии — теория. $T = 4,2 \text{ К}$.

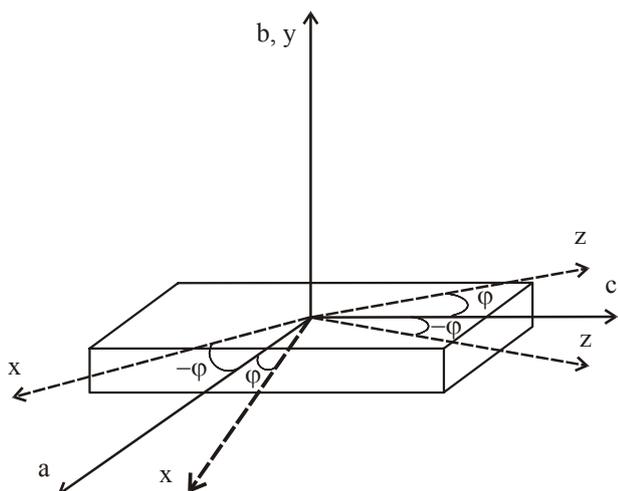


Рис. 7. Системы координат, связанные с кристаллографическими (a , b , c) и локальными магнитными осями (x , y , z).

При ориентации магнитного поля вдоль оси b наблюдается одиночная линия поглощения ($\Delta H_p = 3,2$ кЭ), так как магнитная ось y обоих центров совпадает с осью b кристалла $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$. Величина g -фактора $g_y = 3,90$. Видно, что величины g -факторов иона Dy^{3+} в кристалле $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ анизотропны ($g_x = 8,21$, $g_y = 3,90$, $g_z = 7,12$). Их анизотропия такова что два значения большие и близкие по величине, а третье — малое. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в низкотемпературной фазе спектр ЭПР формируется двумя физически эквивалентными, но геометрически неэквивалентными, парамагнитными центрами ионов Dy^{3+} .

Дальнейшие эксперименты по исследованию резонансных свойств были направлены на обнаружение поглощения СВЧ энергии на первом возбужденном дублете. При температуре 8 К такое возбуждение было обнаружено для ориентации внешнего магнитного поля H вдоль оси x . Угол разворота локальных магнитных осей возбужденного уровня совпадает с основным. Величина g -фактора первого возбужденного дублета незначительно отличается от основного и равна $g_x = 7,42$, что привело к сильному усложнению спектра ЭПР.

В такой ситуации мы попытались провести измерения температурной зависимости интегральной интенсивности полосы поглощения, обусловленной переходами между компонентами первого возбужденного крэммеровского дублета. Диапазон изменения температуры эксперимента 4,2–20 К. Линия поглощения наблюдалась на частоте 76,3 ГГц при ориентации внешнего магнитного поля вдоль главной магнитной оси x и перпендикулярной поляризации ($H_0 \perp h$). В предположении бальмовского характера заселенности уровней была получена оценка расстояния от основ-

ного до первого возбужденного уровня для ионов Dy^{3+} в $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$, $\Delta E = (15 \pm 4) \text{ см}^{-1}$. Величина, полученная из оптических измерений в работе [15], соответствует 17 см^{-1} .

RbNd(WO₄). Исследование физических свойств нового малоизученного монокристалла $\text{RbNd}(\text{WO}_4)$ было начато с измерения статических магнитных свойств при помощи вибрационного магнитометра в диапазоне температур 0,5–10 К и магнитных полей до 2 Тл. Согласно работе [8], данное соединение относится к моноклинной сингонии, его симметрия описывается пространственной группой $C2/c$. Поэтому его магнитные оси в силу низкой симметрии могут не совпадать с кристаллографическими осями кристалла. Для нахождения положения главных магнитных осей были исследованы угловые зависимости как магнитной восприимчивости, так и спектра ЭПР в трех базисных плоскостях. В результате совместных экспериментов установлено, что две главные магнитные оси x и z лежат в плоскости ac и развернуты относительно осей a и c соответственно на угол 15° и 25° . Третья главная магнитная ось y параллельна оси второго порядка C_2 и совпадает с кристаллографической осью b , которая перпендикулярна плоскости ac .

На рис. 8 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости вдоль главных магнитных направлений в диапазоне температур 0,5–10 К. Магнитное поле H , используемое в эксперименте, 100 Э. Как видно на рис. 8, магнитная восприимчивость кристалла сильно анизотропна. Ее анизотропия обусловлена действием низкосимметричного кристаллического поля на ионы Nd^{3+} и анизотропией диполь-дипольных взаимодействий. В этом диапазоне температур поведение кривых является парамагнитным, описывается законом Кюри–Вейса. Результат эксперимента позволяет нам сделать вывод, что маг-

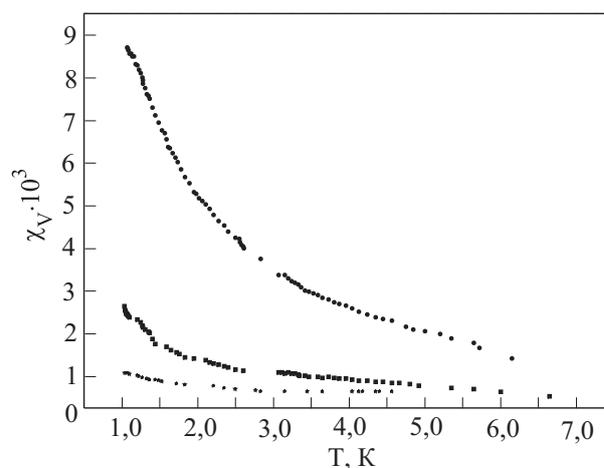


Рис. 8. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ вдоль главных магнитных осей (x , y , z).

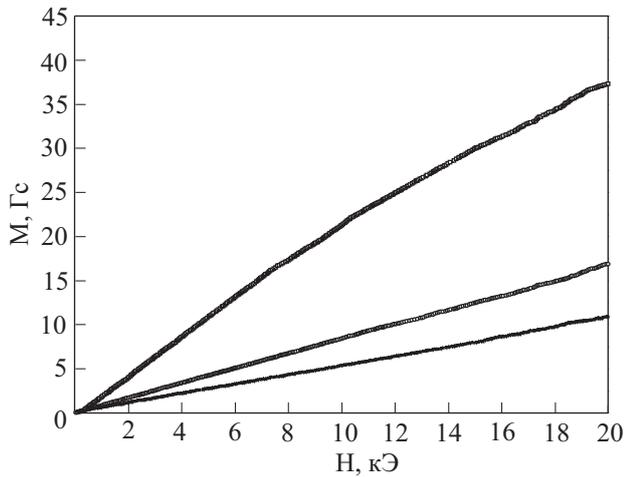


Рис. 9. Полевая зависимость намагниченности $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ вдоль главных магнитных осей (x, y, z).

нитное упорядочение в этом соединении происходит при более низких температурах.

Полевая зависимость намагниченности $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ вдоль главных направлений в магнитных полях до 2 Тл и температуре 4,2 К показана на рис. 9. Как видно, зависимости не имеют особенностей. Во всем диапазоне магнитного поля зависимость $M(H)$, с точностью до ошибки эксперимента, представлена прямыми линиями (парамагнитное состояние), отсутствуют аномалии, связанные со структурными и магнитными фазовыми переходами. Выхода на насыщение в имеющихся магнитных полях не наблюдается.

Резонансные измерения выполнены при температуре 4,2 К на частоте 71,3 ГГц. Как уже сообщалось выше, измерения угловых зависимостей спектра ЭПР позволили определить главные магнитные направления в кристалле $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$. Его резонансный спектр (основное состояние $f^3, {}^4I_{9/2}, S = 3/2, L = 3$)

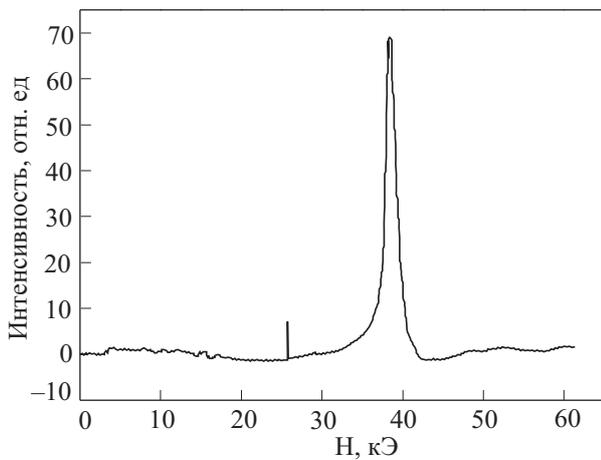


Рис. 10. Вид спектра поглощения кристалла $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ $H \parallel z, T = 4,2 \text{ К}, \nu = 71,3 \text{ ГГц}$.

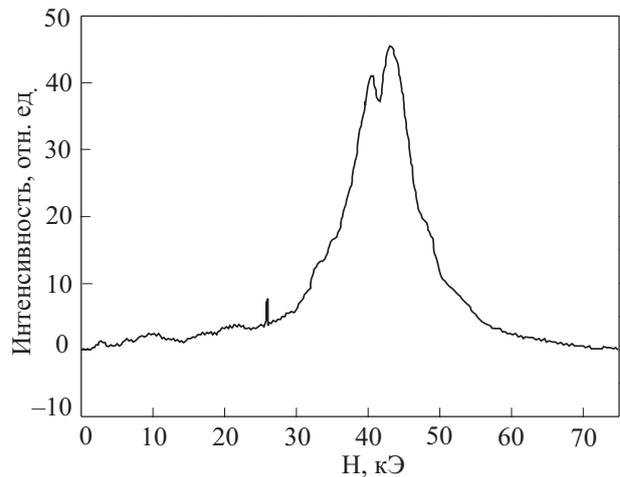


Рис. 11. Вид спектра поглощения кристалла $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ $H \parallel x, T = 4,2 \text{ К}, \nu = 71,3 \text{ ГГц}$.

состоит из одиночной линии поглощения при перпендикулярной поляризации магнитной компоненты СВЧ поля (h) относительно направления внешнего поля (H). Вид спектра для ориентации внешнего магнитного поля H вдоль оси z показан на рис. 10. Ширина линии поглощения $\Delta H_z = 850 \text{ Э}$. Вдоль другого направления (ось x) линия поглощения неоднородно уширена — это проявляется в ее уширении и расщеплении по полю на две линии разной интенсивности (рис. 11). Положение линий поглощения спектра ЭПР вдоль магнитных осей x, y, z определяется величинами эффективных g -факторов $g_x = 0,741, g_y = 1,540, g_z = 3,236$. Кристаллическое поле ромбической и более низкой симметрии снимает вырождение до крамеровских дублетов, так что нижайшее состояние может быть описано спиновым гамильтонианом для эффективного спина $1/2$ с анизотропным g -фактором, не содержащим компонент, ответственных за тонкую структуру спектра. Описание расщепления энергетического спектра в магнитном поле проведено при помощи эффективного спинового гамильтониана вида: $H = g\mu_B H_0 S$, где S — эффективный спин ($1/2$); g -фактор Ланде; μ_B — магнетон Бора.

Следует отметить, что анализ литературных данных и наших резонансных исследований указывает на наличие в этом семействе двух геометрически неэквивалентных центров редкоземельных ионов при наличии четырех формульных единиц в элементарной ячейке, связанных центром симметрии. Это типично для данного семейства. Однако в исследуемом соединении $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ нам не удалось обнаружить в спектре ЭПР двух неэквивалентных магнитных центров, возможно, из-за малого угла их разворота.

В заключение кратко перечислим основные результаты, полученные в работе, целью которой было изу-

чение особенностей спектров ЭПР в магнитоцентрированных кристаллах с низкой симметрией.

Для всех изучаемых кристаллов $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ определены направления главных магнитных осей и получены величины главных значений g -тензоров.

В кристаллах $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$ обнаружены два геометрически неэквивалентных центра, а локальные оси x и z центров развернуты в разные стороны относительно кристаллографических осей a и c соответственно на угол $\varphi = 34^\circ$ и 25° . Существование двух магнитонезквивалентных центров не противоречит данным по кристаллической структуре этих молибдатов.

Показано, что в исследуемых кристаллах симметрия локального окружения магнитных ионов Yb^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} и Nd^{3+} не выше ромбической.

В кристалле $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ наблюдается квазидублетное основное состояние с щелью $\Delta \sim 0,2 \text{ см}^{-1}$, благодаря чему и наблюдается резонансное магнитное поглощение.

Обнаружено незначительное расщепление резонансной линии поглощения спектра ЭПР кристалла $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ при ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси b (ось C_2) с изменением частоты. Оценена величина энергии диполь-дипольного взаимодействия $E_{dd} \sim 0,1 \text{ см}^{-1}$.

1. M.J.M. Leask, O.C. Tropper and M.L. Wells, *J. Phys.* **C14**, 3481 (1981).
2. В.И. Кутько, М.И. Кобец, В.А. Пашенко, Е.Н. Хацько, *ФНТ* **21**, 441 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 345 (1995)].
3. Е.Н. Хацько, Ю.В. Переверзев, М.И. Кобец, В.А. Пашенко, В.И. Кутько, *ФНТ* **21**, 1061 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 816 (1995)].
4. D. Ulku, *Z. Kristall.* **B124**, 102 (1967).
5. В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодний, *Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов*, Наука, Ленинград (1986).
6. В.К. Рыбаков, В.К. Трунов, В.И. Спицын, *ДАН* **192**, 369 (1970).
7. М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев, В.Л. Бутуханов, *Двойные молибдаты и вольфраматы*, Наука, Ленинград (1981).
8. M.T. Borowiec, A.D. Prokhorov, I.M. Krygin, V.P. Dyakonov, K. Wozniak, L. Dobrzycki, T. Zayarnyuk, M. Baranski, W. Domuchowski, and H. Szymczak, *Physika* **B371**, 205 (2006).
9. А.М. Пшисуха, *Дисс. канд. физ-мат. наук*, Харьков (1975).

10. Б.Г. Вехтер, *ФТТ* **29**, 2492 (1987).
11. E.N. Khatsko, M.I. Kobets, and Ja.V. Pereversev, *Ferroelectrics* **233**, 93 (1999).
12. И.В. Скоробогатова, Е.Н. Хацько, С.Н. Гладченко, *ФНТ* **4**, 1063 (1978) [*Low Temp. Phys.* **4**, 505 (1978)].
13. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1972).
14. И.В. Скоробогатова, А.И. Звягин, *ФНТ* **4**, 800 (1978) [*Low Temp. Phys.* **4**, 381 (1978)].
15. И.В. Скоробогатова, Е.М. Савченко, *ФНТ* **6**, 112 (1980) [*Low Temp. Phys.* **6**, 55 (1980)].

Electron paramagnetic resonance of rare-earth ions Yb^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} in double molybdates and tungstates

M.I. Kobets, E.N. Khatsko,
K.G. Dergachev, and P.S. Kalinin

The features of EPR spectra of magnetoconcentrated crystals of rare-earth double molybdates and tungstates with a low-symmetry crystal structure are studied at helium temperatures in the frequency range 15–120 GHz. The directions of the principal magnetic axes and the principal values of g -tensors are defined for $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$, and $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ crystals studied. Two geometrically nonequivalent centers are found in crystals $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{RbDy}(\text{MoO}_4)_2$. Local axes of the centers are turned to different directions relative to the crystallographic axes a and c , correspondingly, at the angles 34° and 25° . The energy of dipole-dipole interaction is estimated as $E_{dd} \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$. It is shown that the lower state of $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$ is two closely spaced singlets with the gap Δ of about 0.2 cm^{-1} .

PACS: **76.30.-v** Electron paramagnetic resonance and relaxation;
05.70.Fh Phase transitions: general studies;
75.60.Ej Magnetization curves, hysteresis, Barkhausen and related effects.

Keywords: rare-earth double molybdates and tungstates, electron paramagnetic resonance, dipole-dipole interaction.