

08,11

## Структурный переход в галлате лантана и трансформация тонкой структуры ЭПР примесного $Gd^{3+}$ -центра

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

Уральский государственный университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2010 г.)

В результате измерений температурного поведения спектров ЭПР центров  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в окрестности структурного превращения галлата лантана обнаружены скачкообразное изменение резонансных положений, температурный гистерезис и сосуществование фаз, свидетельствующие о переходе первого рода. Трансформация моноклинных центров  $Gd^{3+}$  в тригональные при фазовом превращении использована для оценки адекватности двух аппроксимаций суперпозиционной модели для параметров начального расщепления основного состояния.

**1.** В результате экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей [1–4] и нейтронов [5–7] на порошковых образцах и монокристаллах  $LaGaO_3$  было установлено существование при 420–430 К структурного перехода  $P_{bmm}(D_{2h}^{16}) \leftrightarrow R\bar{3}c(D_{3d}^6)$  между фазами, имеющими структуру искаженного перовскита. Указанный переход в монокристаллах галлата лантана, слаболегированного марганцем и содержащего неконтролируемые примеси гадолиния и железа, был зарегистрирован и методом парамагнитного резонанса [8,9]. Увеличение концентрации марганца приводило к заметному повышению температуры фазового перехода. Авторы [8,9] исследовали спектр ЭПР ионов  $Gd^{3+}$ , замещающих  $La^{3+}$ , и ионов  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , локализованных в позиции  $Ga^{3+}$ . В обоих фазах были определены параметры спинового гамильтониана центра  $Gd^{3+}$ , группа симметрии которого меняется от  $m(C_s)$  до  $32(D_3)$ , а также  $Mn^{4+}$  ( $1(C_i) \rightarrow \bar{3}(S_6)$ ). Настоящая работа посвящена ЭПР-исследованию особенностей структурного перехода в галлате лантана.

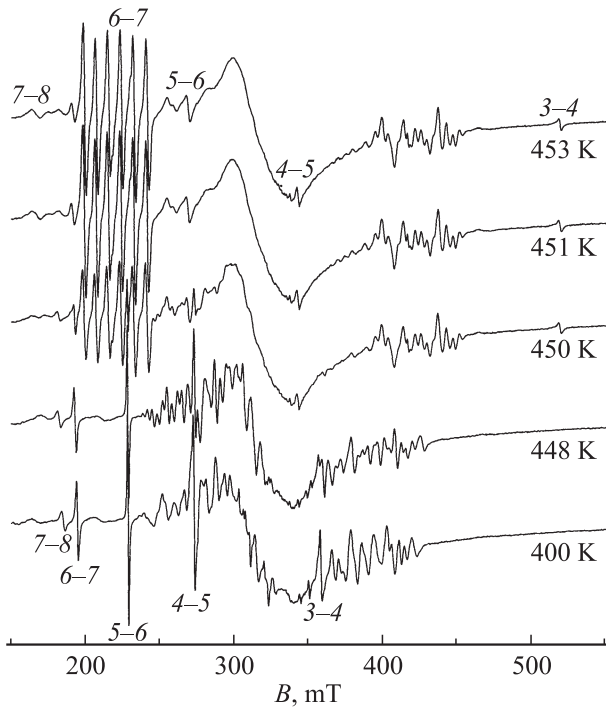
Общеизвестно, что спектр парамагнитного резонанса высокоспинового центра содержит уникальную информацию о строении локального окружения дефекта, которое, очевидно, отличается от структуры бездефектного кристалла. Проблема извлечения структурной информации из спектра, состоящая в нахождении связи между спектральными параметрами и параметрами локального окружения, может быть решена путем построения адекватной микроскопической теории; однако данный подход наталкивается на большие трудности [10–12]. В связи с этим понятно большое количество работ, посвященных попыткам связать параметры начального расщепления высокоспинового парамагнитного центра с координатами лигандного окружения посредством эмпирических соотношений. Наиболее известным вариантом такой связи является суперпозиционное приближение, предполагающее аддитивность вкладов в параметры тонкой структуры  $b_{nm}$  [13,14] от ближайших анионов. В настоящей работе трансформация парамагнитных центров

в результате структурного перехода в галлате лантана используется для апробирования указанного подхода.

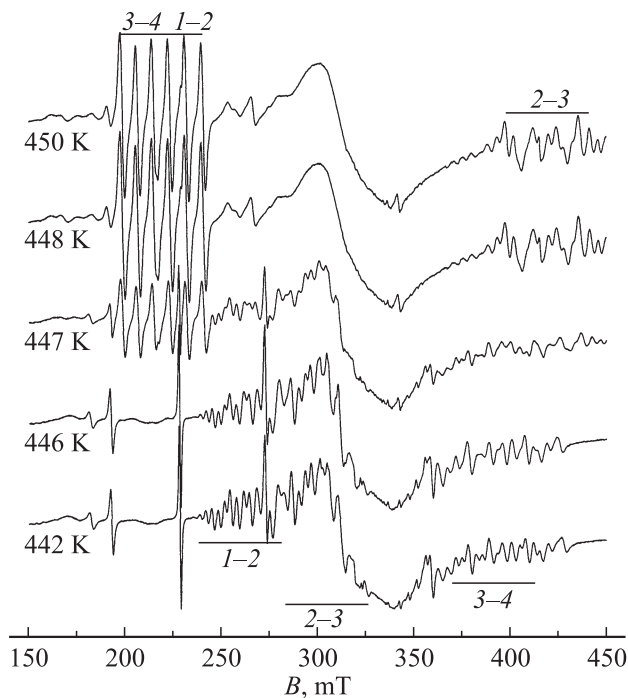
**2.** Измерения проводились на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона EMX Plus фирмы Bruker. Погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1$  К. Исследовались монокристаллы  $LaGaO_3$  с примесью марганца (концентрация диоксида марганца в шихте 0.5 и 5.0 mol.%, чистота используемых химикатов не хуже 99.99%), выращенные Лутцем в Университете Норфолка (Вирджиния, США) методом Чохральского в слабо окислительной атмосфере.

**3.** Температурная трансформация ЭПР-спектра образца с примесью 0.5 mol.% марганца в окрестности структурного перехода при нагревании и  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$ , где  $\mathbf{V}$  — индукция магнитного поля,  $\mathbf{c}$  — кристаллографическая ось в группе  $P_{bmm}(D_{2h}^{16})$ ,  $\mathbf{y}$  — магнитная ось в низкотемпературной фазе (разориентация от  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{y}$  составляет  $\approx 3^\circ$ ), приведена на рис. 1. Хорошо видно, что при 450 К наблюдается сосуществование фаз.

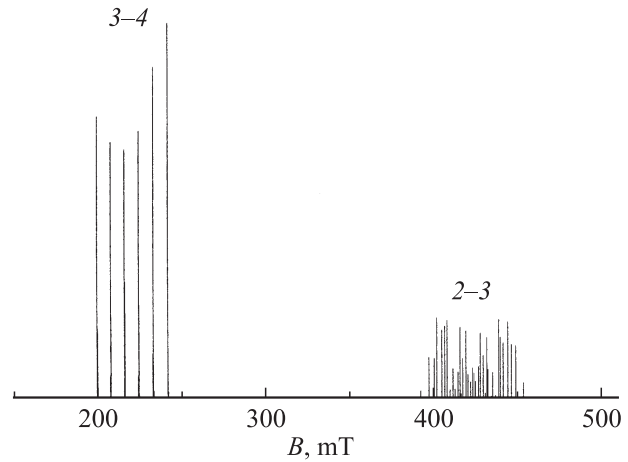
На рис. 2 показаны спектры, полученные на том же образце при его охлаждении. Идентификация переходов центров  $Gd^{3+}$  приведена на рис. 1, а  $Mn^{4+}$  на рис. 2. Сравнение рис. 1 со спектрами на рис. 2, полученными при охлаждении (сосуществование фаз при 447 К), приводит к заключению о наличии температурного гистерезиса ( $\approx 3$  К). Сигналы перехода 1–2 иона  $Mn^{4+}$  в ромбоэдрической фазе (рис. 3) не наблюдаются, так как их интенсивность составляет  $\approx 1/20$  интенсивности компонент перехода 3–4. Неидентифицированные сигналы на рис. 1, 2 (например, сигнал высокотемпературной фазы, стоящий ниже шестерки сверхтонких переходов  $Mn^{4+}$ ) обусловлены в основном переходами в альтернативных сегнетоэластических доменах. Радикально скачкообразное изменение положений ЭПР-сигналов  $Gd^{3+}$  (рис. 1, 4),  $Mn^{4+}$  (рис. 2) в сочетании с наличием температурного гистерезиса и сосуществованием фаз убедительно свидетельствует о структурном переходе первого рода. Постоянство резонансных положений переходов в обеих фазах, за исключением точки структур-



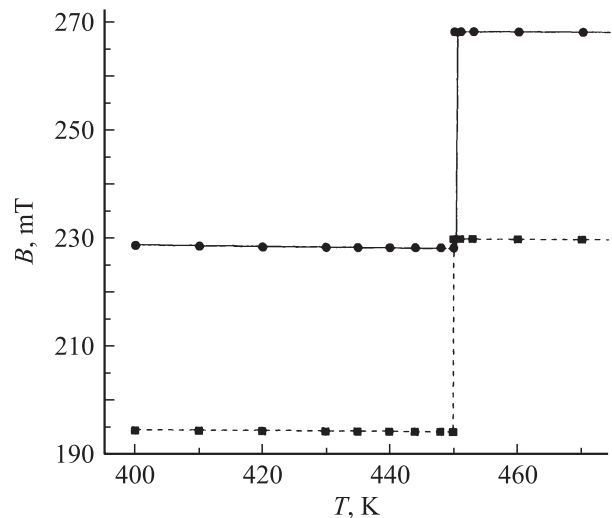
**Рис. 1.** Зависимость вида ЭПР-спектра (производной спектра поглощения) галлата лантана (0.5 mol.% Mn) от температуры в ориентации, близкой к  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$ , при нагревании. Около интенсивных сигналов центра  $\text{Gd}^{3+}$  в двух фазах приведены номера уровней, между которыми происходят переходы. Уровни  $\text{Gd}^{3+}$  пронумерованы в порядке возрастания энергии.



**Рис. 2.** Зависимость вида ЭПР-спектра галлата лантана от температуры в ориентации, близкой к  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$ , при охлаждении. Около групп сигналов, обусловленных сверхтонкой структурой центра  $\text{Mn}^{4+}$ , приведены номера электронных уровней (рис. 5 в [9]), между которыми происходят переходы в двух фазах.



**Рис. 3.** Расчетная сверхтонкая структура электронных переходов 3-4 и 2-3 центров  $\text{Mn}^{4+}$  при ориентации, близкой к  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{y} \parallel \mathbf{c}$ , в ромбоэдрической фазе.



**Рис. 4.** Температурное поведение положений переходов 5-6 (сплошная линия) и 6-7 (штриховая) иона  $\text{Gd}^{3+}$  в окрестности структурного превращения.

ного превращения (рис. 4), свидетельствует о слабой зависимости параметров тонкой структуры от температуры. Колоссальное изменение параметров спинового гамильтониана второго ранга, включая смену знака  $b_{20}$  центров  $\text{Mn}^{4+}$  (табл. 1), почти полностью происходит при температуре структурного перехода.

Кроме обсуждаемых узких сигналов в ЭПР-спектре присутствует интенсивная и широкая линия, слабо зависящая от ориентации магнитного поля. Кристаллы с примесью 5 mol.% марганца демонстрируют уже несколько таких линий (рис. 1 в [9]), обусловленных, скорее всего, кластерами ионов марганца. Заметного отклика параметров этих линий на структурный переход нами не обнаружено.

В орторомбической фазе при  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{y}$  два магнитно-неэквивалентных центра  $\text{Gd}^{3+}$  вырождаются. Во избе-

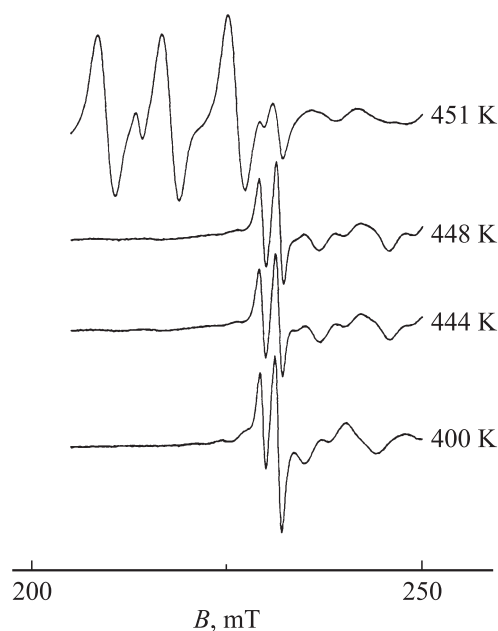
**Таблица 1.** Параметры второго ранга (в МГц) спиновых гамилтонианов центров  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  в двух фазах галлата лантана в системе координат низкотемпературной фазы

Параметр	$Gd^{3+}$		$Mn^{4+}$	
	300 К	438 К	300 К	438 К
$b_{20}$	-2276	-1772	3556	-3100
$b_{21}$	$\pm 4278$	0	950	0
$b_{22}$	-91	1772	-1650	3100
$c_{21}$	0	-10023	3900	-17535
$c_{22}$	0	0	-1730	0

Примечание. Два знака у  $b_{21}$  центра  $Gd^{3+}$  соответствуют двум магнитно-неэквивалентным центрам, спиновые гамилтонианы четырех центров  $Mn^{4+}$  при комнатной температуре получаются путем изменения знаков параметров согласно табл. 2 в [9].

жание ошибки в определении ширины линии за счет расщепления сигналов от вырожденных центров из-за неконтролируемой разориентации измерения проводились в ориентации, отстоящей от  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{y}$  на  $12^\circ$ . Два интенсивных сигнала на рис. 5 являются переходами 5–6 (рис. 1) двух неэквивалентных центров  $Gd^{3+}$ . В пределах погрешности измерений нами не было замечено температурной зависимости ширины линий центров  $Gd^{3+}$  в обеих фазах (рис. 1 и 5). Ширина между пиками первой производной линии поглощения  $\Delta B_{pp}$  оставалась  $\approx 1$  мТ, форма линии была промежуточной между гауссианом и лоренцианом.

Аналогичное поведение ЭПР-спектров кубических и тетрагональных (в парафазе) центров  $Gd^{3+}$  (скачкообразное изменение резонансных положений, сосуществование спектров соседних фаз и отсутствие уширения



**Рис. 5.** Температурная зависимость спектра  $Gd^{3+}$  при нагревании в ориентации, отстоящей от  $\mathbf{B} \parallel \mathbf{y}$  на  $12^\circ$ .

линий в окрестности перехода) наблюдалось в трихлориде цезия стронция  $CsSrCl_3$ , испытывающем последовательность сегнетоэластических переходов первого рода  $O_h^1 \leftrightarrow D_{4h}^5 \leftrightarrow D_{2h}^{17} \leftrightarrow C_{2h}^2$  при температурах 390, 379, 366 К [15,16], в результате конденсации компонент ротационных мод  $M_3$  и  $R_{25}$  [17].

В случае сегнетоэластического перехода (453 К) первого рода  $R\bar{3}m(D_{3d}^5) \leftrightarrow C2/c(C_{2h}^6)$  в монокристалле  $Pb_3(PO_4)_2$  на центрах  $Gd^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  обнаружено сильное уширение ЭПР-сигналов [18], которое авторы связывают с влиянием критических флуктуаций параметра порядка на спин-решеточную релаксацию. Однако следует отметить, что, судя по температурному поведению как параметров спинового гамилтониана, так и резонансных положений [19], фазовое превращение в этом кристалле необходимо считать близким ко второму роду.

На наш взгляд, механизм уширения линий ЭПР, обусловленный замедлением флуктуаций параметра порядка или его модуляций в результате аномального взаимодействия с дефектами в мягкой решетке [20], оказывается неэффективным в случае структурных переходов первого рода ввиду отсутствия спиновых (спектральных) состояний, промежуточных между состояниями, характерными для соседствующих фаз. Именно такая ситуация реализуется в кристаллах галлата лантана и трихлорида цезия стронция.

4. Наиболее известная аппроксимация суперпозиционного приближения для констант тонкой структуры основного состояния, предложенная Ньюмэном, содержит два внутренних параметра ( $\bar{b}_n(R_0)$  и  $t_n$ ) [13,14]:

$$b_{nm} = \sum_d K_{nm}(\theta_d, \varphi_d) \bar{b}_n(R_d), \quad (1)$$

$$\bar{b}_n(R_d) = \bar{b}_n(R_0)(R_0/R_d)^{t_n}, \quad (2)$$

где  $K_{nm}(\theta_d, \varphi_d)$  — угловой структурный фактор,  $R_d$ ,  $\theta_d$ ,  $\varphi_d$  — сферические координаты лигандов,  $R_0$  — сумма ионных радиусов лиганда и центрального иона. Несмотря на то что внутренние параметры демонстрируют постоянство лишь для парамагнитных центров в рядах изоструктурных кристаллов, авторами десятков публикаций этот формализм использован для анализа экспериментальных параметров начального расщепления  $d$ - и  $f$ -ионов как второго, так и четвертого ранга.

В работе Левина [21] обоснована возможность использования суперпозиционного приближения для параметров тензора тонкой структуры второго ранга редкоземельных ионов в  $S$ -состоянии и предложена иная версия выражения (2)

$$\bar{b}_2(R_d) = \bar{b}_{2p}(R_0)(R_0/R_d)^3 + \bar{b}_{2s}(R_0)(R_0/R_d)^k. \quad (3)$$

Первый член отвечает за вклад электростатического поля точечного заряда лиганда, второй — ближкодействующего взаимодействия металл-лиганд,  $k \approx 10$ . Это выражение, как и (2), содержит два внутренних параметра:  $\bar{b}_{2p}(R_0)$  и  $\bar{b}_{2s}(R_0)$ .

Трансформация центров  $Gd^{3+}$  при структурном пре-  
вращении из моноклинных в тригональные делает гал-  
лат лантана модельным объектом для сравнения эффек-  
тивности и адекватности приведенных выше аппрокси-  
маций суперпозиционного приближения.

5. Авторами [8] для параметров тонкой структу-  
ры второго ранга центров  $Gd^{3+}$  в  $LaGaO_3$  при ком-  
натной температуре в системе координат  $x \parallel a$ ,  $y \parallel c$ ,  
 $z \parallel b$  ( $a, b, c$  — оси в группе  $P_{bnm}(D_{2h}^{16})$ ) получены  
значения, приведенные в табл. 1. С учетом коорди-  
нат двенадцатикратного кислородного окружения иона  
лантана, следующих из структурных данных [7], с по-  
мощью (1), (3) были получены выражения для па-  
раметров (при  $R_0 = 234$  pm):  $b_{20} = -0.058\bar{b}_{2p} - 0.19\bar{b}_{2s}$ ,  
 $b_{21} = 0.262\bar{b}_{2p} + 0.8\bar{b}_{2s}$ ,  $b_{22} = 0.296\bar{b}_{2p} + 0.525\bar{b}_{2s}$ .

Приравнивание этих выражений к экспериментальным  
значениям дает избыточную систему уравнений для  
двух внутренних параметров. В методе наименьших  
квадратов наилучшее согласие результатов этих  
выражений ( $b_{20} = -1169$  MHz,  $b_{21} = 4561$  MHz,  
 $b_{22} = -123$  MHz, среднеквадратичное отклонение  
 $S = 816$  MHz) с экспериментальными значениями было  
достигнуто при следующих внутренних параметрах  
(табл. 2):  $\bar{b}_{2p} = -25\,000$  MHz,  $\bar{b}_{2s} = 13\,850$  MHz.

Несовместность системы уравнений для  $\bar{b}_{2p}$  и  $\bar{b}_{2s}$   
может быть обусловлена отличием окружения пара-  
магнитного иона от структуры чистого кристалла [7]  
в результате релаксации решетки. Из-за существен-  
ного различия радиусов примесного и замещаемого  
ионов (в девятикратном окружении  $R(Gd^{3+}) = 110.7$ ,  
 $R(Ln^{3+}) = 121.6$  pm [22]) логично предположить суще-  
ствование наряду с другими искажениями полносиммет-  
ричной деформации окружения парамагнитного дефекта.  
В соответствии с [23] для учета такой деформации в  
выражении (3) в качестве  $R_d$  были использованы  $\bar{R}_d$ :

$$\bar{R}_d = R_d - \Delta R, \quad \Delta R = 1/2\{R(Ln^{3+}) - R(Gd^{3+})\}. \quad (4)$$

В результате среднеквадратичное отклонение умень-  
шилось, а внутренние параметры приняли значения  
 $\bar{b}_{2p} = -25\,110$  MHz,  $\bar{b}_{2s} = 12\,000$  MHz.

Подстановка последних внутренних параметров в вы-  
ражения (1), (3) с координатами лигандного окружения  
высокотемпературной фазы [7], деформированного со-  
гласно (4), дает значение  $b_{20}$  (табл. 2) более близкое к  
экспериментальному, чем без учета деформации. Следу-  
ет отметить, что автор работы [21] для центров  $Gd^{3+}$   
в кислородном окружении и  $R_0 = 234$  pm указывает  
значения  $\bar{b}_{2p}$  и  $\bar{b}_{2s}$ , которые по порядку величины и  
знаком согласуются с полученными нами, а их исполь-  
зование в высокотемпературной фазе  $LaGaO_3$  приводит  
к разумному (по порядку величины и знаку) параметру  
 $b_{20}$  (табл. 2).

С целью более полного учета релаксации решетки  
нами была предпринята попытка расчета структуры  
примесного кристалла с помощью программы GULP 3.4  
(автор Gale) в приближении парных ионных взаимо-  
действий [24–26] и оболочечной модели, позволяющей

**Таблица 2.** Внутренние параметры  $\bar{b}_{2p}(R_0)$ ,  $\bar{b}_{2s}(R_0)$ , средне-  
квадратичные отклонения  $S$  и предсказываемые для центров  
 $Gd^{3+}$  ромбоэдрической фазы значения  $b_{20}$  ( $z \parallel C_3$ ) в аппрокси-  
мации Левина (3) (все величины в MHz)

$\bar{b}_{2p}(R_0)$	$\bar{b}_{2s}(R_0)$	$S$	$b_{20}$	Структура окружения
-25000	13850	816	-1190	[7]
-25110	12000	750	-1260	[7] + релаксация согласно (4)
-12905 [21]	6897 [21]	—	-1050	[7] + релаксация согласно (4)
—	—	—	-3544	Эксперимент [8]

**Таблица 3.** Внутренние параметры  $\bar{b}_2(R_0)$  и  $t_2$ , а также сред-  
неквадратичные отклонения  $S$  и предсказываемые для центров  
 $Gd^{3+}$  ромбоэдрической фазы  $LaGaO_3$  значения  $b_{20}$  ( $z \parallel C_3$ ) в  
аппроксимации Ньюмэна (2) ( $\bar{b}_2(R_0)$ ,  $S$  и  $b_{20}$  приведены в  
MHz)

$\bar{b}_2(R_0)$	$t_2$	$S$	$b_{20}$	Источник
3590	7.7	2010	-1670	Первый вариант, настоящая работа
-2540	-1	1710	340	Второй вариант, настоящая работа
-6000	0.4	—	—	CaO [14]
-6000	0.8	—	—	SrO [14]
-3000	1	—	—	YVO <sub>4</sub> [14]

учесть поляризацию решетки. Предсказание этим расче-  
том сильных искажений, как угловых, так и радиальных,  
на порядок превышающих величины в (4), кардинально  
меняют коэффициенты избыточной системы уравнений  
и приводит к решениям с большими среднеквадратич-  
ными отклонениями. Кроме того, было обнаружено, что  
структура беспримесного кристалла воспроизводится с  
погрешностью, значительно превышающей ошибки ней-  
тронных экспериментов [7]. Указанные факты заставили  
нас отказаться от использования полученных резуль-  
татов.

Нами были проведены вычисления и в рамках вер-  
сии суперпозиционного приближения Ньюмэна (2) с  
использованием релаксированного согласно (4) кисло-  
родного окружения. Результаты суммированы в табл. 3,  
где также приведены величины внутренних параметров  
для центров  $Gd^{3+}$  в оксидах из работы [14]. В ор-  
торомбической фазе при решении системы уравнений  
получены два варианта параметров, демонстрирующих  
практически одинаковое значение среднеквадратичного  
отклонения  $S$ , в связи с чем возникает вопрос выбора  
физически оправданного решения. Следует заметить,  
что полученные здесь значения  $S$ , характеризующие  
качество выполнения уравнений, заметно превышают  
среднеквадратичные отклонения табл. 2, что свидетель-

ствует о больших погрешностях в значениях внутренних параметров.

Внутренние параметры первого варианта с учетом указанных погрешностей можно считать близкими к величинам, полученным авторами [14] для центров в  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{YVO}_4$ . Однако использование этих параметров в ромбоэдрической фазе дает для  $b_{20}$  весьма далекое от эксперимента значение (табл. 3). Второй вариант предсказывает для центра  $\text{Gd}^{3+}$  в высокотемпературной фазе значение  $b_{20}$ , по знаку и порядку согласующееся с экспериментальным (табл. 3), но внутренние параметры не имеют ничего общего с величинами, характерными для  $\text{Gd}^{3+}$  в оксидных кристаллах [14].

6. Полученные в разделе 5 внутренние параметры модели были нами использованы для предсказаний начальных расщеплений центров  $\text{Gd}^{3+}$  в перовскитоподобных соединениях  $\text{BaTiO}_3$  ( $P4mm(C_{4v}^1)$  [27]) и  $\text{LaAlO}_3$  ( $R\bar{3}c(D_{3d}^6)$  [28]), реализующихся в результате структурных переходов из фазы  $O_h^1$ . В  $\text{BaTiO}_3$  ион  $\text{Gd}^{3+}$  занимает позицию иона бария ( $C_{4v}$ ), а в  $\text{LaAlO}_3$  — иона лантана ( $D_3$ ). Величины параметров начальных расщеплений  $b_{20}$  для центров гадолиния в этих кристаллах определены авторами [29,30]. Результаты этих предсказаний, учитывающих полносимметричную релаксацию окружения согласно (4), и экспериментальные значения приведены в табл. 4.

Как видно, для  $\text{BaTiO}_3$  суперпозиционная модель в аппроксимации Левина (3) дает результат, близкий к экспериментальному (предсказываются знак и порядок величины  $b_{20}$ ), тогда как согласие предсказаний двух вариантов аппроксимации Ньюмена (2) с опытом заметно хуже. Расчеты  $b_{20}$  для  $\text{LaAlO}_3:\text{Gd}^{3+}$  во всех случаях дают существенно отличные от эксперимента результаты.

Для разрешения этой ситуации вслед за авторами работы [23] попытаемся учесть релаксацию в  $\text{LaAlO}_3$  угловых координат ближайшего окружения центра гадолиния. Аналогичную процедуру имеет смысл провести

**Таблица 4.** Расчетные и экспериментальные значения параметров начальных расщеплений центров  $\text{Gd}^{3+}$  ( $\Delta R$  — величина радиальной релаксации окружения)

Кристалл	Аппроксимация	$\Delta R$ , pm	$b_{20}$ , MHz	
			Расчет	Эксперимент
$\text{BaTiO}_3$	Левин	10	-630	-878 [29]
	Ньюмен, первый вариант		-15	
	Ньюмен, второй вариант		-240	
$\text{LaAlO}_3$	Левин	5	-480	1113 [30]
	Ньюмен, первый вариант		-410	
	Ньюмен, второй вариант		70	

**Таблица 5.** Величины релаксации угловых координат лигандного окружения центров  $\text{Gd}^{3+}$ , необходимые для согласия с экспериментом

Кристалл	Аппроксимация	$\Delta\theta_2$ , deg
$\text{LaAlO}_3$	Левин	0.8
	Ньюмен, первый вариант	-7
$\text{LaGaO}_3$	Ньюмен, второй вариант	2
	Левин	-1.2
$\text{LaAlO}_3$	Ньюмен, первый вариант	11
	Ньюмен, второй вариант	-10

и для ромбоэдрической фазы  $\text{LaGaO}_3$ , где предсказания величины начального расщепления весьма приблизительно (см. раздел 5). Двенадцатикратное кислородное окружение  $\text{La}^{3+}$  в этих соединениях (точная группа  $D_3$ ) состоит из шестиугольника ионов с  $\theta_1 = 90^\circ$  и двух кислородных треугольников с  $\theta_2 \approx 35^\circ$ ,  $\theta_3 = (180 - \theta_2)^\circ$  (где  $\theta$  — полярный угол). Оставаясь в указанной точечной группе, можно варьировать лишь параметры  $\theta_2$  — угол между  $C_3$  и осью связи гадолиний-ион в кислородном треугольнике.

Оказалось, что в рамках аппроксимации Левина (3) путем небольших ( $\approx 1^\circ$ ) угловых искажений можно получить идеальное согласие с экспериментом (табл. 5).

В случае двух вариантов версии Ньюмена (2) аналогичного результата удастся достичь, предполагая на порядок большие и, скорее всего, нереалистичные искажения.

Последние оценки, полученные в аппроксимации Левина (3), по-видимому, преждевременно считать надежной информацией о характере и величине искажений кристаллического окружения при замене иона. Приведенные в табл. 5 величины могут быть и результатом погрешностей во внутренних параметрах модели. Тем не менее можно уверенно утверждать, что версия суперпозиционной модели Левина (3) заметно лучше, чем версия Ньюмена (2), описывает начальные расщепления иона гадолиния в перовскитоподобных кристаллах.

Авторы благодарны Г.Б. Лутцу и В.А. Ацаркину за предоставленные монокристаллы галлата лантана.

## Список литературы

- [1] S. Geller. Acta Cryst. **10**, 243 (1957).
- [2] А.Н. Морозов, О.Ю. Морозова, Н.М. Пономарев, Н.Н. Степарева, В.С. Куцев, О.А. Бузанов. Кристаллография **38**, 165 (1993).
- [3] S.B. Ubizskii, L.O. Vasylechko, D.I. Savytskii, A.O. Matkovskii, I.M. Syvorotka. Supercond. Sci. Technol. **7**, 766 772 (1994).

- [4] M.L. Sanjuan, V.M. Orera, R.I. Merino, J. Blasco. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 11 687 (1998).
- [5] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H.J. Scheel, M. Tadin. *J. Phys.: Cond. Matter* **6**, 127 (1994).
- [6] W. Marti, P. Fischer, J. Schefer, F. Kubel. *Z. Kristallogr.* **211**, 891 (1996).
- [7] C.J. Howard, B.J. Kennedy. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 3229 (1999).
- [8] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* **51**, 869 (2009).
- [9] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* **52**, 480 (2010).
- [10] V.G. Wybourne. *Phys. Rev.* **148**, 1, 317 (1966).
- [11] Э.Х. Ивойлова, А.А. Корниенко, А.М. Леушин. *ФТТ* **20**, 1403 (1978).
- [12] M.V. Eremin, I.I. Antonova. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 5567 (1998).
- [13] D.J. Newman, W. Urban. *Adv. Phys.* **24**, 793 (1975).
- [14] *Crystal Field Handbook* / Eds D.J. Newman, B. Ng. Cambridge University Press, Cambridge (2000). P. 151.
- [15] В.А. Важенин, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* **39**, 370 (1997).
- [16] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* **41**, 247 (1999).
- [17] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. *Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ<sub>3</sub>*. Наука, Новосибирск (1981). 266 с.
- [18] M. Razeghi. *Phys. Status Solidi B* **108**, 175 (1981).
- [19] Yong Nam Choi, Sung Ho Choh, Min Su Jang. *J. Korean Phys. Soc. (Proc. Suppl.)* **29**, S 486 (1996).
- [20] G.F. Reiter, W. Berlinger, K.A. Müller, P. Heller. *Phys. Rev. B* **21**, 1 (1980).
- [21] L.I. Levin. *Phys. Status Solidi B* **134**, 275 (1986).
- [22] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [23] Shao-Yi Wu, Hua-Ming Zhang, Guang-Duo Lu, Zhi-Hong Zhang. *Pramana — J. Phys.* **69**, 451 (2007).
- [24] A. Senyshyn, H. Ehrenberg, L. Vasylechko, J.D. Gale, U. Bismayer. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 6217 (2005).
- [25] M.S. Khan, M.S. Islam, D.R. Bates. *J. Phys. Chem. B* **102**, 3099 (1998).
- [26] M.R. Levy, R.W. Grimesy, K.E. Sicaful. *Phil. Mag.* **84**, 533 (2004).
- [27] Ф. Иона, Д. Ширане. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. Мир, М. (1965). 556 с.
- [28] B.C. Chakoumakos, D.G. Schlom, M. Urbanik, J. Luine. *J. Appl. Phys.* **83**, 1979 (1998).
- [29] L. Rimai, G.A. de Mars. *Phys. Rev.* **127**, 702 (1962).
- [30] W. Low, A. Zusman. *Phys. Rev.* **130**, 144 (1963).