

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОИОННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ ИОНА Fe^{3+} МЕТОДОМ ЭПР В ДИАМАГНИТНОМ КРИСТАЛЛЕ PbGaVO_4

А. М. Воротынов ^{a*}, А. И. Панкрац ^{a,b**}, М. И. Колков ^a

^a Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 29 июня 2021 г.,
после переработки 12 июля 2021 г.
Принята к публикации 12 июля 2021 г.

Выращены кристаллы диамагнитного аналога PbGaVO_4 , содержащие малое количество (около 0.5 ат. %) ионов Fe^{3+} . С учетом кристаллической структуры проанализированы одноионные ЭПР-спектры Fe^{3+} в монокристаллах $\text{PbGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$. Подтверждено существование четырех неэквивалентных в магнитном отношении позиций ионов Fe^{3+} с различными направлениями локальных осей анизотропии. Определены параметры спинового гамильтониана, записанного в приближении локальной орторомбической симметрии парамагнитного центра. Показано, что необычно большое для S -ионов значение констант одноионной анизотропии обусловлено сильным искажением лигандного окружения ионов Fe^{3+} . Проведена оценка одноионного вклада в энергию суммарной магнитной анизотропии магнитоцентрированного кристалла PbGaVO_4 . Сделано предположение, что при формировании магнитной анизотропии магнитоцентрированного кристалла доминирующую роль играют двухионные механизмы анизотропии Fe–Fe-взаимодействий.

DOI: 10.31857/S0044451021110067

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди Pb-содержащих кристаллов большой интерес в последнее время вызывает семейство ортоборатов с общей формулой PbABO_4 . Их кристаллическая структура для $A = \text{Ga}, \text{Al}$ впервые была исследована в работах [1, 2], где была установлена орторомбическая структура с пространственной группой $Pnma$, основным структурным элементом кристаллов этого семейства являются цепочки из соединенных ребрами кислородных октаэдров, в центрах которых расположены ионы A^{3+} . Магнитные свойства кристаллов этого семейства с $A = \text{Fe}, \text{Cr}$ и Mn были изучены в поликристаллическом состоянии той же группой авторов в работе [3] и была обнаружена интересная особенность этого семейства, заключающаяся в том, что тип магнитного

порядка зависит от парамагнитного иона A . Было установлено, что кристаллы с $A = \text{Fe}, \text{Cr}$ являются антиферромагнетиками с температурами Нееля соответственно 125 и 8.3 К. Соединение с $A = \text{Mn}$ было единственным в этом ряду, обладающим ферромагнитным порядком, что само по себе уникально, так как ферромагнитный порядок чрезвычайно редко встречается в оксидных соединениях. Исследования на монокристаллах дают гораздо более достоверную информацию, поскольку поликристаллические объекты могут содержать посторонние кристаллические фазы. Мы вырастили монокристаллы PbFeVO_4 с использованием спонтанной кристаллизации в раствор-расплаве, наши исследования показали [4], что магнитные свойства монокристаллов сильно отличаются от свойств поликристаллов. Температура Нееля по уточненным данным оказалась равной 114 К, а температурная зависимость магнитной восприимчивости соответствует, скорее, трехмерной модели магнитной структуры, нежели квазидномерной модели, следующей из поликристал-

* E-mail: sasa@iph.krasn.ru

** E-mail: pank@iph.krasn.ru

лических данных [3]. Были также обнаружены магнитодielekтрические аномалии в области установления магнитного порядка в кристалле PbFeVO_4 , свидетельствующие о взаимосвязи магнитной и dielectricкой подсистем кристалла. Исследования на монокристаллах обладают еще одним преимуществом, позволяя исследовать анизотропные свойства соединений. Исследования магнитных и резонансных свойств монокристаллов PbMnVO_4 , выращенных нами [5], показали, что это соединение ниже температуры Кюри $T_C = 30.3$ К является сильно-анизотропным ферромагнетиком. Было показано [5], что статический эффект Яна – Теллера является причиной формирования как ферромагнитной обменной связи в цепочках из октаэдров MnO_6 , так и сильной магнитной анизотропии кристалла. Значительные эффективные поля анизотропии PbMnVO_4 определяют экстремально большую для ферромагнетиков величину энергетической щели в спектре ФМР, достигающей 112 ГГц при $T = 4.2$ К. Было также обнаружено [6], что при нагревании кристалла в отсутствие внешнего магнитного поля заметный магнитный вклад в теплоемкость сохраняется вплоть до температур, вдвое превышающих T_C , а в сильных полях этот интервал становится еще шире. Этот факт, а также различие T_C и парамагнитной температуры Кюри $\Theta = 49$ К объяснены влиянием цепочечного характера магнитной структуры кристалла PbMnVO_4 . Важной структурной особенностью этого семейства кристаллов является искаженный кислородный октаэдр, окружающий ион A^{3+} . Эти искажения особенно велики в случае, когда в центре октаэдра находится ян-теллеровский ион Mn^{3+} , обуславливая сильную магнитную анизотропию кристалла PbMnVO_4 . Еще одна важная структурная особенность кристаллов PbAVO_4 заключается в неколлинеарности локальных осей искажения октаэдров, которая приводит к неколлинеарным осям одноионной магнитной анизотропии кристалла. Именно эта неколлинеарность приводит к новому эффекту — обнаруженному в кристалле PbMnVO_4 ориентационному переходу при намагничивании вдоль одной из ромбических осей [7–9]. Наличие искажений кислородного окружения парамагнитных ионов и неколлинеарности локальных осей искажений обуславливают важную роль одноионной магнитной анизотропии в кристаллах семейства PbAVO_4 . Учитывая тот факт, что кислородное окружение иона железа в PbFeVO_4 также испытывает заметные искажения, можно ожидать, что одноионная анизотропия и в этом кристалле может оказаться значительной. В частности, в ра-

боте [7] были изучены магнитоанизотропные свойства кристалла PbMnVO_4 при частичном замещении ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} . Мы ожидали, что магнитная анизотропия уменьшится при таком замещении, что было бы вполне логично для S -иона, каковым является Fe^{3+} . Однако такое замещение не только не привело к уменьшению магнитной анизотропии, но даже вызвало некоторое ее усиление и соответствующее увеличение щели в спектре ФМР. Таким образом, исследование одноионной магнитной анизотропии для ряда парамагнитных ионов в семействе PbAVO_4 является важной и интересной задачей. Одним из наиболее эффективных экспериментальных методов решения такой задачи является исследование монокристаллов диамагнитных аналогов этого семейства, содержащих малые добавки парамагнитных ионов в октаэдрических позициях кристалла. Изучение одноионных спектров ЭПР таких ионов и анализ этих данных в рамках спинового гамильтониана позволяют экспериментально измерить константы одноионной анизотропии для соответствующих парамагнитных ионов. Настоящая работа посвящена исследованию одноионного спектра ЭПР иона Fe^{3+} в диамагнитном кристалле PbGaVO_4 . Были выращены монокристаллы ортобората $\text{PbGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$, содержащие малую добавку ионов Fe^{3+} . Исследование одноионного спектра ЭПР позволило определить параметры спинового гамильтониана иона Fe^{3+} в монокристалле PbGaVO_4 . Обнаружено необычно большое для S -иона значение констант одноионной магнитной анизотропии для иона Fe^{3+} .

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Монокристаллы PbGaVO_4 , содержащие малые (менее 1 ат.%) добавки ионов Fe^{3+} , были выращены с помощью модифицированного метода псевдораствор-расплавной спонтанной кристаллизации. Для предотвращения возможности загрязнения кристалла посторонними примесями синтез монокристаллов проводился с использованием в качестве растворителей окислов PbO – V_2O_5 , входящих в химическую формулу синтезируемого соединения. Состав шихты для выращивания монокристаллов приведен в табл. 1.

Синтез монокристаллов проводился в соответствии со следующим технологическим режимом: плавный подъем за 5 ч до температуры 970 °С, последующей выдержкой в течение 4 ч и последую-

Таблица 1. Состав шихты для выращивания монокристалла $\text{PbGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$

	$\text{PbO}, \text{г}$	$\text{B}_2\text{O}_3, \text{г}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{г}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{г}$
$\text{PbGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ ($x = 0.005$)	79.4	17.2	0.007	14.0493

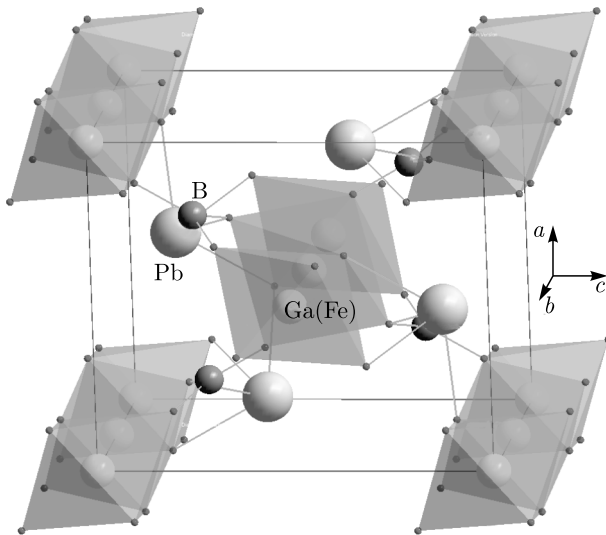


Рис. 1. Общий вид кристаллической структуры $\text{PbGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$

щим медленным снижением температуры до 750°C со скоростью $3.20^\circ\text{C}/\text{ч}$. После выключения печи платиновый тигель оставался в печи до полного ее остывания. Монокристаллы извлекались из тигля механическим способом. Прозрачные кристаллы с оранжевой окраской представляют собой вытянутые иголки призматического вида с поперечным сечением в форме сплюснутого параллелограмма и размерами порядка $2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ мм}^3$. Рентгеновские исследования подтвердили орторомбическую пространственную группу $Pnma$, параметры решетки совпадают с данными [1]: $a = 6.9944(10) \text{ \AA}$, $b = 5.8925(8) \text{ \AA}$, $c = 8.2495(11) \text{ \AA}$, $V = 340.00(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. На рис. 1 показан общий вид кристаллической структуры $\text{PbGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$. Основным элементом структуры являются цепочки из связанных ребрами кислородных октаэдров, в центре которых находится ион Ga^{3+} или Fe^{3+} . Цепочки вытянуты вдоль ромбической оси b и связаны между собой через группы BO_3 и PbO_4 . По-видимому, обменное взаимодействие через группу PbO_4 является принципиально важным. Так, в работе [10] показано, что замена Pb на Sr приводит к тому, что ферромаг-

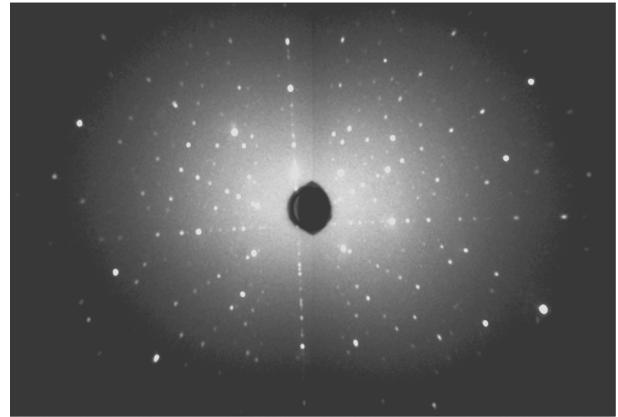


Рис. 2. Лауэграмма монокристалла $\text{PbGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ при отражении от плоскости (101)

нитное взаимодействие между цепочками становится антиферромагнитным.

Ориентация монокристаллов и их качество определялись с помощью Photonic Science Laue crystal orientation system. На рис. 2 представлена лауэграмма монокристалла $\text{PbGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$, полученная при отражении первичного пучка от одной из боковых граней кристалла, представляющей собой диагональную плоскость типа (101). Отсутствие двойных и кольцевых рефлексов подтверждают высокое качество монокристалла. Таким образом, по данным рентгенографических исследований ромбическая ось b совпадает с длинным направлением иголки, естественные боковые грани кристалла представляют собой диагональные плоскости типа (101). Ориентация кристалла в эксперименте осуществлялась по естественной огранке кристалла. Измерения электронного парамагнитного резонанса проводились на спектрометре Bruker Elexsys E-580 X-диапазона при комнатной температуре. Регистрировалась первая производная сигнала поглощения.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 показаны фрагменты спектров ЭПР для трех ориентаций магнитного поля относительно кристаллических осей. Экспериментальный спектр 1 (тонкая линия черного цвета) записан в магнитном поле, параллельном ромбической оси b . Он содержит две узкие линии разной интенсивности. Спектр 2 получен при ориентации магнитного поля, перпендикулярной оси b в некотором направлении в плоскости ac , при такой ориентации поля наблюдаются две группы по две узкие линии также разной интенсивности. Кроме того, для этой ориентации в об-

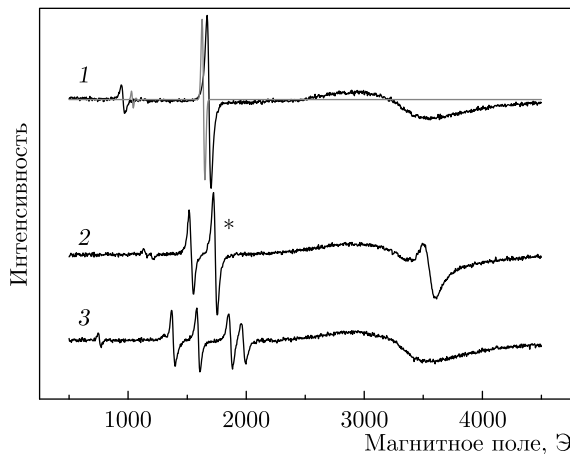


Рис. 3. Спектры ЭПР иона Fe^{3+} , записанные для трех различных ориентаций магнитного поля: 1 — $H \parallel b$, 2 — $H \perp b$, 3 — произвольная ориентация

ласти $H = 3500$ Э показана узкая линия, которую не удалось идентифицировать. Эта линия обладает сильной угловой зависимостью резонансного поля и может быть обусловлена неконтролируемой примесью другого парамагнитного иона или иона железа с другой валентностью. Спектр 3 записан при произвольной ориентации магнитного поля, в этом случае группа с максимальной интенсивностью сигнала содержит четыре линии. Кроме того, все три спектра 1–3 содержат широкую линию около $H = 3500$ Э, которая принадлежит держателю образца.

Угловые зависимости резонансных полей отдельных линий спектра ЭПР получены для двух различных плоскостей вращения магнитного поля относительно кристаллографических осей. На рис. 4 показаны угловые зависимости, измеренные при вращении магнитного поля от ромбической оси b к произвольному направлению в плоскости ac . Угловые зависимости при вращении магнитного поля в плоскости ac приведены на рис. 4б. На последнем рисунке светлыми и темными кружками показаны угловые зависимости для обеих линий большой интенсивности (см. спектр 2 на рис. 3), а синими треугольниками — для одной из линий малой интенсивности. На рис. 4а приведена угловая зависимость только для одной из линий большой интенсивности спектра 2 на рис. 3, помеченной звездочкой. Светлые и темные треугольники синего цвета на этом рисунке соответствуют линиям малой интенсивности.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обратимся к обсуждению кристаллической структуры PbGaVO_4 . Степень искажения кисло-

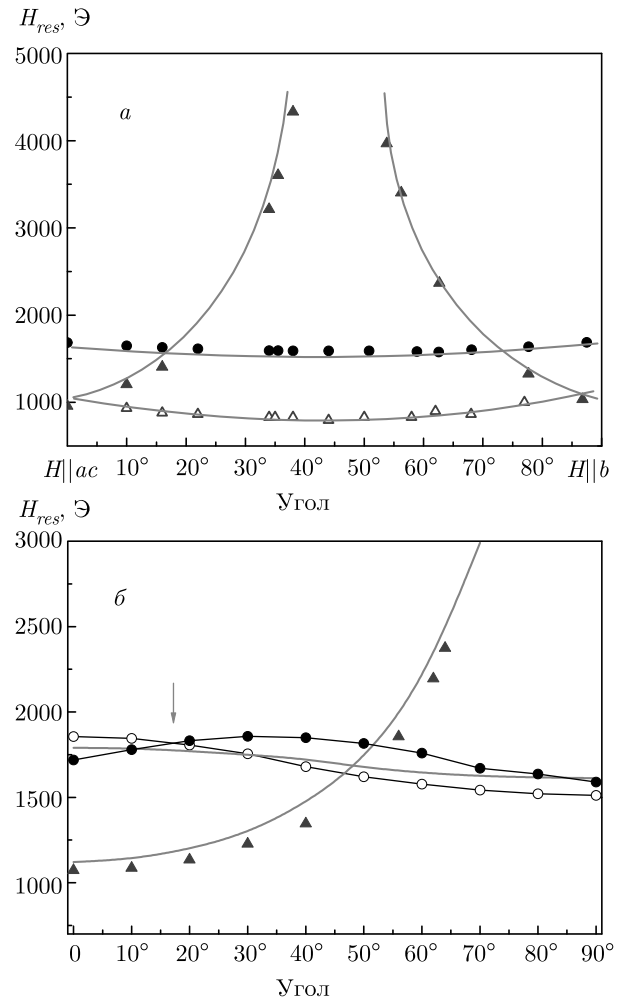


Рис. 4. Угловые зависимости резонансных полей, измеренные при вращении магнитного поля: а — от оси b к произвольному направлению в плоскости ac , б — в плоскости as . Точки — эксперимент, сплошные линии — подгонка с параметрами гамильтониана

родных октаэдров в кристаллах семейства PbAVO_4 зависит от иона A^{3+} , некоторые параметры октаэдров приведены в табл. 2. Видно, что наиболее сильные искажения кислородного окружения наблюдаются в кристалле PbMnVO_4 , это обусловлено ян-теллеровским характером иона Mn^{3+} [3, 5]. Однако и в остальных кристаллах семейства PbAVO_4 кислородные октаэдры испытывают заметные искажения, обусловленные влиянием связывающих групп VO_3 и PbO_4 , причем в кристаллах PbFeVO_4 и PbGaVO_4 искажения октаэдров близки по величине. Во всех соединениях PbAVO_4 характер искажений таков, что наиболее вытянутой в октаэдрах является диагональ O3-A-O3 , которую можно рассматривать как локальную ось анизотропии для

Таблица 2. Кристаллические параметры кислородных октаэдров в PbABO_4

Расстояния и углы	PbFeBO_4	PbGaBO_4	PbMnBO_4
A-O1, Å	1.923(3)	1.888(2)	1.885(3)
A-O2, Å	2.035(4)	2.008(2)	1.990(3)
A-O3, Å	2.095(4)	2.074(2)	2.225(4)
A-O1-A	101.2(2)°	102.55(16)°	104.0(2)°
A-O3-A	90.2(2)°	90.51(14)°	83.8(2)°

парамагнитных ионов [5, 7, 8]. На рис.5 приведены фрагменты кристаллической структуры PbGaBO_4 , на которых показаны две соседние цепочки октаэдров, наиболее длинные диагонали октаэдров выделены толстыми линиями.

В каждой цепочке кристалла PbGaBO_4 локальные оси соседних октаэдров образуют между собой угол 90.51° . Следовательно, каждая локальная ось образует угол 44.7° с ромбической осью b (см. рис. 5а). Кроме того, локальные оси каждой цепочки образуют плоскость, при этом плоскости локальных осей соседних цепочек симметрично развернуты вокруг оси b на угол $\pm 31.3^\circ$ относительно оси a (рис. 5б).

Перечисленные особенности структуры позволяют объяснить вид экспериментальных спектров ЭПР при различных ориентациях магнитного поля. Если исходить из того, что для ионов Fe^{3+} , замещающих ионы Ga^{3+} в кислородных октаэдрах, локальными осями анизотропии являются наиболее длинные диагонали октаэдров, связывающие вершины с ионами O3, то вид спектра ЭПР зависит от ориентации магнитного поля относительно этой оси. Поэтому при произвольной ориентации поля в спектре ЭПР наблюдаются четыре наиболее интенсивные линии, соответствующие четырем неэквивалентным (по отношению к ориентации внешнего магнитного поля) позициям иона Fe^{3+} в кристалле (спектр 3 на рис. 3). Когда магнитное поле направлено вдоль ромбической оси b , локальные оси всех четырех неэквивалентных позиций иона Fe^{3+} ориентированы одинаково по отношению к полю (рис. 5а). В этом случае все четыре позиции вырождены и спектр ЭПР содержит единственную линию большой интенсивности (спектр 1 на рис. 3). При ориентации магнитного поля в ac -плоскости вырожденными оказывается каждая пара соседних октаэдров

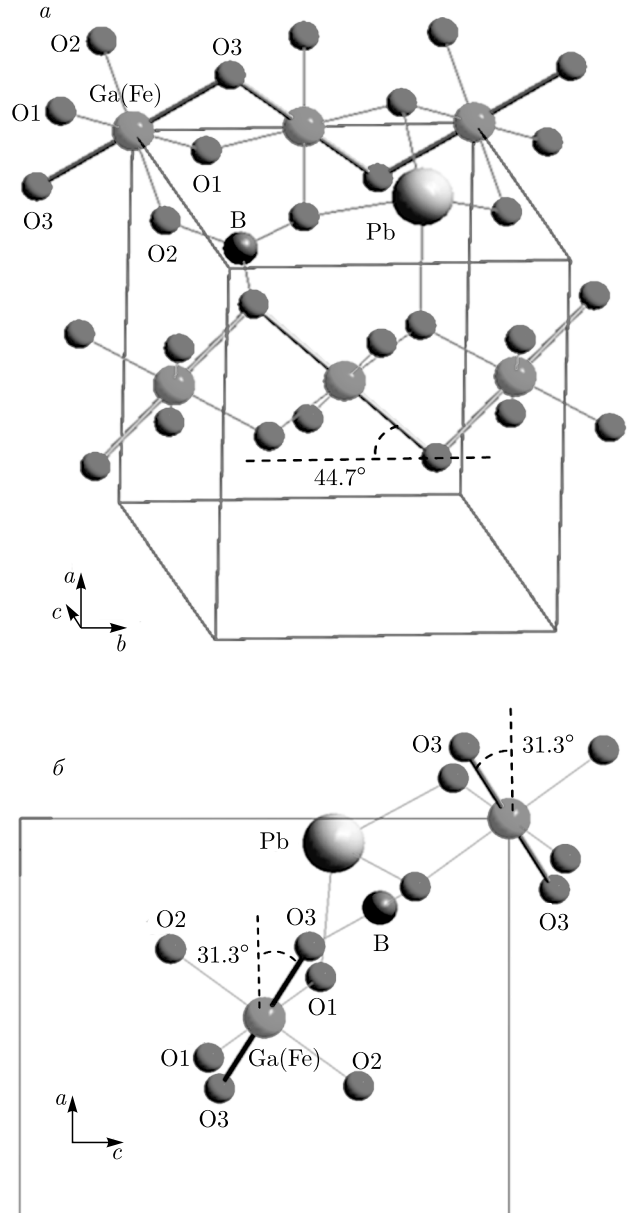


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры PbGaBO_4 , содержащий две соседние цепочки октаэдров, a — общий вид, b — вид вдоль ромбической оси b

в цепочке. В то же время плоскости локальных осей соседних цепочек развернуты между собой на угол 62.6° , поэтому при произвольной ориентации поля в ac -плоскости в спектре присутствуют две линии большой интенсивности, каждая из которых отвечает ионам Fe^{3+} одной из цепочек (спектр 3 на рис. 3). При ориентации поля вдоль ромбических осей a или c такой спектр вырождается в одиночную линию, одна из таких ориентаций отмечена красной стрелкой на рис. 4б. Такое объяснение подтверждается

Таблица 3. Значения подгоночных параметров спинового гамильтониана (1)

g_x	g_y	g_z	$D, \text{см}^{-1}$	$E, \text{см}^{-1}$	$B_4^0, \text{см}^{-1}$	$B_4^2, \text{см}^{-1}$	$B_4^4, \text{см}^{-1}$
1.8(1)	2.0(1)	1.9(1)	-2.57(5)	0.95(5)	0.41(4)	1.30(8)	0.94(3)

сравнением интенсивностей линий ЭПР для разных ориентаций магнитного поля: максимальная интенсивность одиночной линии ЭПР наблюдается при $H \parallel b$, когда все четыре позиции иона Fe^{3+} вырождены (спектр 1 на рис. 3), а минимальные интенсивности линий соответствуют произвольной ориентации магнитного поля (спектр 3 на рис. 3). Анализ спектров ЭПР проводился с помощью программы XSophe [11] и спинового гамильтониана, записанного в приближении локальной орторомбической симметрии парамагнитного центра:

$$\hat{H} = -\hat{g}\beta SH + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + [B_4^0 O_4^0 + B_4^2 O_4^2 + B_4^4 O_4^4] / 60, \quad (1)$$

где \hat{g} — тензор g -фактора, β — магнетон Бора. Вид спиновых операторов O_4^0 , O_4^2 и O_4^4 приведен в работе [12]. Второй, третий и четвертый члены в (1) описывают одноионную магнитную анизотропию ромбической симметрии и обуславливают «тонкую» структуру спектра ЭПР для спина S . Анализ показывает, что наиболее интенсивные линии в спектре ЭПР вызваны переходами между уровнями энергии с $m = \pm 3/2$. Использованное здесь обозначение m вместо S отражает тот факт, что в результате действия орторомбической одноионной анизотропии к исходным «чистым» волновым функциям двукратно вырожденного уровня с $S = \pm 3/2$ с разными весовыми коэффициентами примешиваются волновые функции остальных уровней с $S = \pm 1/2$ и $S = \pm 5/2$. В результате переходы между уровнями $m = \pm 3/2$ и $m = \pm 5/2$ становятся разрешенными. Линии малой интенсивности принадлежат переходам с $m = \pm 1/2$ и $m = \pm 5/2$. Наилучшая подгонка экспериментальных спектров ЭПР и их угловых зависимостей с помощью программы XSophe дает значения параметров, приведенных в табл. 3.

Красной линией на рис. 3 для спектра 1 показан теоретический одноионный спектр ЭПР, построенный с учетом найденных параметров спинового гамильтониана (1). Сплошными линиями красного цвета на рис. 4 показаны теоретические угловые зависимости резонансных полей одноионного спектра ЭПР, вычисленные с учетом параметров табл. 3. Во всех случаях наблюдается хорошее совпадение с экс-

периментальными результатами. На рис. 4б теоретические угловые зависимости (линии красного цвета) показаны только для одной из цепочек. Из анализа кристаллической структуры (рис. 5б) следует, что аналогичные угловые зависимости для другой цепочки должны быть сдвинуты на угол 62.6° относительно первой цепочки. В эксперименте этот угол оказался равным примерно 40° . Сравнение с экспериментальной угловой зависимостью для одной из линий большой интенсивности (светлые кружки) также показывает, что зависимости качественно совпадают, но амплитуда экспериментальной зависимости приблизительно в полтора раза превышает амплитуду теоретической зависимости. Возможно, эти расхождения объясняются неточностью ориентации образца. Полученные значения констант одноионной анизотропии нетипично высоки для иона Fe^{3+} , который в свободном состоянии является S -ионом. В подавляющем большинстве кристаллов величина константы D для этого иона не превышает $0.1\text{--}0.2 \text{ см}^{-1}$. Например, для Fe^{3+} в диамагнитном кристалле CaCO_3 , ближайшее окружение которого составляет кислородный октаэдр со слабыми тригональными искажениями, константа одноионной анизотропии равна $D = (0.0922 \pm 0.0003) \text{ см}^{-1}$ [13, 14]. В то же время сильные искажения кислородного окружения, включая кислородные вакансии, приводят к значительным величинам констант одноионной анизотропии D для этого иона, которые для ряда диамагнитных кристаллов варьируются в пределах $0.67\text{--}4.38 \text{ см}^{-1}$ [15–18]. Таким образом, сильная одноионная магнитная анизотропия иона Fe^{3+} в кристалле PbGaVO_4 также является следствием сильных искажений кислородного окружения иона в этом кристалле. Оценка одноионного вклада в энергию суммарной магнитной анизотропии магнитоконцентрированного кристалла может быть проведена в приближении классического коллинеарного магнетика с моментами, ориентированными вдоль орторомбических осей решетки PbFeVO_4 . При использовании значений параметров одноионной анизотропии, найденных из спектров ЭПР (табл. 3), получаем энергию на спин с точностью до аддитивной константы $E_a \approx -1.44 \cdot S^2 \text{ см}^{-1}$, $E_b \approx -1.19 \cdot S^2 \text{ см}^{-1}$, $E_c \approx -0.86 \cdot S^2 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, значения полученных параметров одноионной анизотропии определяют орторомбическую ось a как общую легкую ось, а ось c является наиболее трудной. Именно такие направления легкой и наиболее трудной осей формируются в ферромагнетике PbMnVO_4 [5]. В антиферромагнетике PbCrVO_4 ось a также является осью легкого намагничивания [3]. В то же время данные нейтронных и магнитных измерений [3, 4] показывают, что легкой осью анизотропии магнитоконцентрированного PbFeVO_4 является орторомбическая ось c . В работе [19] при описании спин-волнового спектра PbFeVO_4 учитывается магнитная анизотропия кристалла с макроскопической легкой осью анизотропии, также совпадающей с орторомбической осью c . Причиной такого несовпадения экспериментально установленной ориентации легкой оси анизотропии в PbFeVO_4 с направлением легкой оси для одноионного механизма может быть конкуренция с доминирующими двухионными механизмами анизотропии Fe–Fe-взаимодействий, которые определяют ось c как эффективную легкую ось в кристалле. Вполне вероятно, что в качестве такого двухионного доминирующего механизма может выступать анизотропное обменное взаимодействие, на такую возможность указывает анизотропия парамагнитной температуры Кюри в PbFeVO_4 [4].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выращены кристаллы диамагнитного аналога PbGaVO_4 , содержащие малое количество (около 0.5 ат.%) ионов Fe^{3+} , оптимальное для регистрации одноионного спектра ЭПР. Спектры ЭПР проанализированы с учетом кристаллической структуры, подтверждено существование четырех неэквивалентных по отношению к ориентации внешнего магнитного поля позиций ионов Fe^{3+} с различными направлениями локальных осей анизотропии. Вид спектров ЭПР и угловые зависимости резонансных полей определяются направлениями магнитного поля относительно локальных осей анизотропии, совпадающих с наиболее длинными диагоналями октаэдров из ионов кислорода, окружающих ионы Fe^{3+} . Показано, что наиболее интенсивные линии спектра ЭПР обусловлены переходами между уровнями с $m = \pm 3/2$, а линии малой интенсивности принадлежат переходам с $m = \pm 1/2$ и $m = \pm 5/2$. Экспериментальные данные проанализированы в рамках спинового гамильтониана, записанного в приближении локальной орторомбической симмет-

рии парамагнитного центра. Из подгонки экспериментальных спектров ЭПР и их угловых зависимостей определены параметры спинового гамильтониана. Величины найденных параметров одноионной анизотропии нетипично велики для иона Fe^{3+} и обусловлены сильными искажениями кислородного окружения ионов в решетке PbGaVO_4 . Оценка одноионного вклада в энергию суммарной магнитной анизотропии для магнитоконцентрированного антиферромагнетика PbFeVO_4 определяет орторомбическую ось a как общую легкую ось, а ось c является наиболее трудной. В то же время по экспериментальным данным установлено, что магнитная анизотропия этого кристалла характеризуется легкой осью, совпадающей с орторомбической осью c . Причиной такого несовпадения легких осей может быть конкуренция с доминирующими двухионными механизмами анизотропии Fe–Fe-взаимодействий, которые определяют ось c как эффективную легкую ось в кристалле.

Благодарности. Авторы благодарны М. С. Павловскому за измерение лауэграмм кристалла PbGaVO_4 .

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Красноярского края, Красноярского Краевого фонда науки (грант № 20-42-240006 «Синтез и исследование Pb^{2+} и Bi^{3+} , содержащих оксидных монокристаллов с частичным замещением по одной из подсистем: магнитные структуры и магнитодиэлектрический эффект»).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Park and J. Barbier, *Acta Crystallogr. E* **57**, i82 (2001).
2. H. Park, J. Barbier, and R. P. Hammond, *Sol. State Sci.* **5**, 565 (2003).
3. H. Park, R. Lam, J. E. Greedan, and J. Barbier, *Chem. Mater.* **15**, 1703 (2003).
4. A. Pankrats, K. Sablina, D. Velikanov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **353**, 23 (2014).
5. A. Pankrats, K. Sablina, M. Eremin et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **414**, 82 (2016).
6. A. Pankrats, M. Kolkov, S. Martynov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **471**, 416 (2019).
7. A. Pankrats, M. Kolkov, A. Balaev et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, 165997 (2020).

8. С. Н. Мартынов, ФТТ **62**, 1036 (2020).
9. С. Н. Мартынов, ФТТ **63**, 1090 (2021).
10. J. Head, P. Manuel, F. Orlandi et al., Chem. Mater. **32**, 10184 (2020).
11. M. Griffin, A. Muys, C. Noble et al., Mol. Phys. Rep. **26**, 60 (1999).
12. А. Абрагам, В. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Т. 2, Мир, Москва (1973).
13. J. Wakabayashi, J. Chem. Phys. **130**, 144 (1963).
14. В. А. Ацаркин, В. Г. Лушников, Л. П. Сорокина, ФТТ **7**, 2367 (1965).
15. D. L. Carter and A. Okaya, Phys. Rev. **118**, 1485 (1960).
16. H. Unoki and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jpn. **23**, 546 (1967).
17. E. S. Kirkpatrick, K. A. Muller, and R. S. Rubins, Phys. Rev. **135**, A86 (1964).
18. P. Eisenberger and P. S. Pershan, J. Chem. Phys. **45**, 2832 (1966).
19. M. A. Prosnikov, Phys. Rev. B **103**, 094443 (2021).