

08

Димерные парамагнитные центры в кристаллах германата свинца, легированных ионами железа и галогенов (Cl^- , Br^- , F^-)

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

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики
Уральского федерального университета,
Екатеринбург, Россия
E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2013 г.)

В кристаллах сегнетоэлектрического германата свинца, легированных железом и отожженных в хлор-, бром- и фторсодержащих атмосферах, методом парамагнитного резонанса исследованы димерные комплексы $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Br}^-$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Комплексы представляют собой ионы Fe^{3+} в тригональной позиции свинца и ассоциированные с ними анионы, локализованные в междоузельном канале структуры. На основе анализа параметров спинового гамильтониана и их температурного поведения обсуждаются положения зарядокомпенсирующих анионов в канале.

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурса молодых ученых Уральского федерального университета в рамках реализации программы развития УрФУ.

1. Парамагнитный резонанс тригональных центров Fe^{3+} (основное состояние ${}^6S_{5/2}$) в сегнетоэлектрическом германате свинца был исследован в работах [1–3]. В результате авторами был сделан вывод, что эти центры обусловлены одиночными ионами трехзарядного железа, локализованными в позиции Pb7 (обозначения [4]) сегнетоэлектрической фазы $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. В параэлектрической фазе локальная симметрия центра повышается: $C_3 \rightarrow C_{3h}$. В работе [5] было обнаружено, что отжиг указанных кристаллов в хлорсодержащей атмосфере приводит к появлению нескольких димерных комплексов $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$ триклинной симметрии, ионы хлора при этом располагаются в междоузлиях канала (рис. 1), формируемого Pb-треугольниками и проходящего вдоль C_3 [4,6]. Настоящая работа посвящена исследованию механизмов дефектообразования при легировании германата свинца различными ионами галогенов.

2. Для измерений использовались поли- и монокристаллы $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, выращенных методом Чохральского из шихты, полученной в процессе твердофазного синтеза, и легированных железом с концентрацией 0.01–0.2 mol.%. Сегнетоэлектрический переход второго рода $P3(C_3^1) \leftrightarrow P\bar{6}(C_{3h}^1)$ чистый германат свинца демонстрирует при температуре 450 К [7], его кристаллическая структура при комнатной температуре и 473 К получена авторами [4,6] в результате исследования дифракции нейтронов. С целью легирования кристаллов ионами галогенов проводился отжиг образцов в течение двух часов при 800 К в соответствующей атмосфере. Для создания в открытой ампуле с образцами хлорсодержащей атмосферы использовался ZnCl_2 , бромсодержащей — CsBr , фторсодержащей — политетрафторэтилен (тефлон). Монодоменизация образцов осуществлялась их охлаждением от 450 К в электрическом поле 150 В/мм.

Измерения проводились на спектрометре электронного парамагнитного резонанса трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker) в интервале температур 100–500 К.

3. На рис. 2 приведены ЭПР-спектры в области высокополевого перехода $5 \leftrightarrow 6$ (или $1/2 \leftrightarrow 3/2$, см. рис. 1 в [5]) тригонального центра Fe^{3+} в исходном и отожженных образцах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при комнатной температуре и $\mathbf{B} \parallel C_3$ (\mathbf{B} — индукция магнитного поля). Отжиг в присутствии хлорида цинка (спектр *b* на рис. 2) приводит к существенному росту интенсивности трех спутников (отмечены вертикальными стрелками). В работе [5] они отнесены к переходам димерных комплексов $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$. Следует отметить, что число неэквивалентных центров $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$ реально больше трех, о чем свидетельствует, например, рост ширины линий тригонального комплекса, но не все их удастся разрешить. Наличие этих центров в исходном кристалле объясняется небольшим загрязнением хлоридами диоксида германия, используемого при синтезе шихты.

Температурное поведение положений сигналов спектра *b* (рис. 2) показано на рис. 3. Измерение зависимостей для двух спутников во всем диапазоне оказалось невозможным вследствие их перекрытия и сильного (почти на порядок) уширения в области высоких температур. Излом температурных зависимостей в районе 435 К обусловлен сегнетоэлектрическим переходом, температура которого несколько ниже 450 К из-за присутствия в кристаллах примесей.

В дополнение к результатам [5] были измерены угловые зависимости положений спутников в окрестности низкополевого перехода $5 \leftrightarrow 6$ (или $1/2 \leftrightarrow -1/2$, см. рис. 1 в [5]) в плоскостях ZX и ZY. Использовалась следующая система координат: Z \parallel C_3 , ось X ортогональна боковой грани кристалла, имеющего форму шестигран-

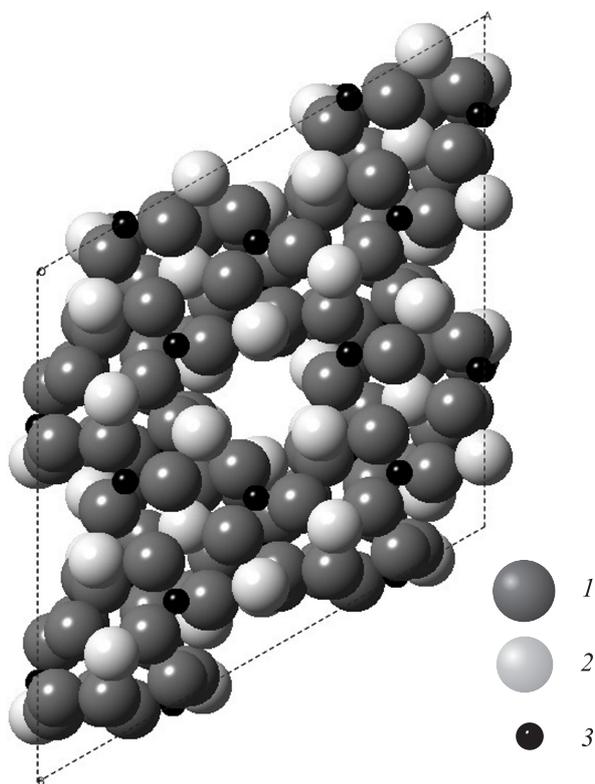


Рис. 1. Вид на структуру $Pb_5Ge_3O_{11}$ вдоль оси C_3 , междуузельный канал находится на стыке четырех элементарных ячеек. 1 — O^{2-} , 2 — Pb^{2+} , 3 — Ge^{4+} .

ной призмы. Использовался спиновый гамильтониан (в определении [8])

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3} \sum_m (b_{2m}O_{2m} + c_{2m}\Omega_{2m}) + \frac{1}{60} \sum_m (b_{4m}O_{4m} + c_{4m}\Omega_{4m}), \quad (1)$$

где g — g -тензор, β — магнетон Бора, \mathbf{B} — магнитная индукция, \mathbf{S} — электронный спиновый оператор, b_{nm} , c_{nm} — параметры тонкой структуры, O_{nm} , Ω_{nm} — косинусоидальные и синусоидальные спиновые операторы Стивенса. Оптимизация его параметров с учетом большего экспериментального материала в сравнении с [5] позволила установить, что ориентационное поведение спектров трех комплексов $Fe^{3+}-Cl^-$ можно с той же точностью описать без привлечения тензора тонкой структуры четвертого ранга (табл. 1).

Приведенная в табл. 1 величина b_{22max} определяет амплитуду азимутальной угловой зависимости положений переходов при $\mathbf{B} \perp C_3$ и представляет максимальное значение, которое параметр b_{22} достигает при вращении системы координат вокруг Z , при этом параметр c_{22} обращается в нуль. Введение параметра b_{22max} объясняется тем, что b_{22} и c_{22} для трех эквивалентных комплексов в единой системе координат, естественно, имеют

совершенно разные значения. Так, заметное различие параметров b_{22} и c_{22} комплекса $C(Cl)-2$ в табл. 1 и в работе [5] обусловлено переходом к другому эквивалентному центру, азимутальная зависимость которого

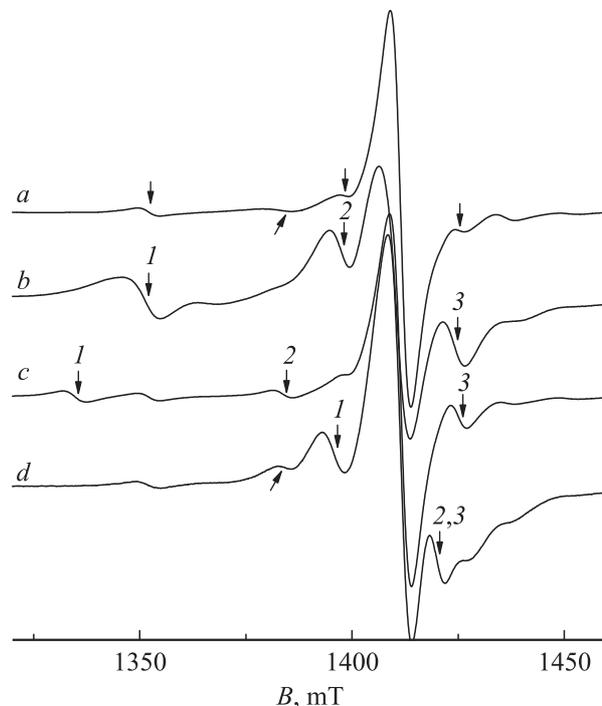


Рис. 2. ЭПР-спектр (производная сигнала поглощения) района высокополевого перехода $5 \leftrightarrow 6$ нелокально компенсированного иона Fe^{3+} (0.2 mol.%) при $\mathbf{B} \parallel C_3$ и комнатной температуре. *a* — исходный образец, *b* — после отжига с $ZnCl_2$, *c* — после отжига в бромсодержащей атмосфере, *d* — после отжига с тефлоном. Стрелками показаны обсуждаемые сигналы. Номера сигналов соответствуют номерам комплексов в табл. 1–3.

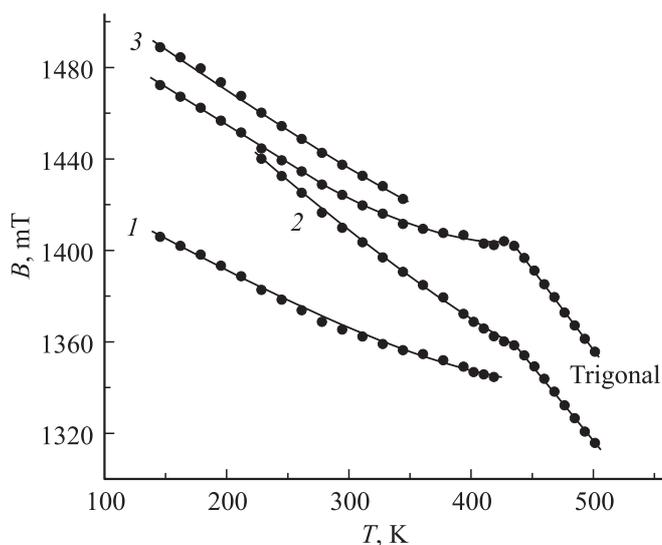


Рис. 3. Температурная зависимость положений перехода $5 \leftrightarrow 6$ тригонального центра и сателлитов (1–3), увеличивших интенсивность после отжига в хлорсодержащей атмосфере. $\mathbf{B} \parallel C_3$, частота 9450 MHz.

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана триклинных комплексов $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$ в германате свинца ($T = 170 \text{ K}$, среднеквадратичное отклонение S и параметры даны в МГц. Δb_{20} — разность параметров b_{20} триклинного и тригонального центров)

Параметр	Тригональный центр	$C(\text{Cl})-1$	$C(\text{Cl})-2$	$C(\text{Cl})-3$
b_{20}	-25320(11)	-24233(11)	-25142(15)	-25342(13)
Δb_{20}		1087	178	-22
b_{21}		-680(100)	210(100)	-500(100)
b_{22}		416(18)	1025(12)	1072(13)
c_{21}		-20(100)	-200(100)	30(100)
c_{22}		15(18)	-1053(12)	-21(13)
S	63	68	69	75
$b_{22 \text{ max}}$		416	1470	1072

Таблица 2. Диагональные параметры спинового гамильтониана триклинных центров $\text{Fe}^{3+}-\text{Br}^-$ в германате свинца ($T = 300 \text{ K}$, все параметры даны в МГц. Δb_{20} — разность параметров b_{20} триклинного и тригонального центров)

Параметр	Тригональный центр	$C(\text{Br})-1$	$C(\text{Br})-2$	$C(\text{Br})-3$
b_{20}	-24670(20)	-23560	-24240	-24805
Δb_{20}		1110	430	-135

сдвинута на 60° (рис. 7 в [5]), величина $b_{22 \text{ max}}$ при этом практически не изменилась: $1475 \rightarrow 1470 \text{ МГц}$. Следовательно, именно $b_{22 \text{ max}}$ является общей характеристикой трех эквивалентных центров. Разброс в десятки градусов положений экстремумов угловых зависимостей неэквивалентных центров (см. рис. 5 и 7 в [5]) делает невозможным отнесение наблюдаемых спектров к комплексам, имеющим зарядокомпенсирующий дефект в определенных каналах структуры.

В результате отжига кристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} : \text{Fe}^{3+}$ в атмосфере, содержащей бром, появляются новые спутники сравнимой интенсивности (на рис. 2, спектр c , они отмечены стрелками). Эти спутники, как и сигналы центров $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$, при отклонении от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ расщепляются на три компоненты. Логично считать их переходами трех димерных триклинных комплексов $\text{Fe}^{3+}-\text{Br}^-$, ионы брома которых располагаются в каналах, а парамагнитный ион находится в позиции $\text{Pb}7$. Величины аксиальных параметров начального расщепления второго ранга этих комплексов и их отличие от b_{20} тригонального центра приведены в табл. 2. Большие по сравнению с полученными для комплексов $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$ значения Δb_{20} объясняются заметным увеличением эффективного ионного радиуса зарядокомпенсирующего иона галогена.

После отжига германата в присутствии тефлона в окрестности перехода тригонального центра Fe^{3+} возник-

ает несколько сигналов (рис. 2, спектр d), положения двух из них при комнатной температуре практически совпадают (рис. 4). На рис. 2 спутник 2 в спектре b и спутник 1 в спектре d наблюдаются практически в одном поле, однако температурные измерения (рис. 3, 4) показывают, что эти сигналы принадлежат различным парамагнитным комплексам. Как и в случае центров $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$ наблюдается уменьшение температуры структурного перехода (рис. 4), а также сильное уширение всех ЭПР-сигналов с увеличением температуры. Следует заметить, что спутник, отмеченный наклонной стрелкой, увеличивающийся при отжиге образцов с тефлоном (рис. 2), в результате отжига с низким давлением кислорода заметно теряет интенсивность.

Естественно (из-за загрязнения шихты), в спектре образцов, легированных бромом и фтором, наблюдаются небольшие сигналы комплексов $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$. Кроме того во всех исследованных кристаллах (рис. 2, спектры $a-d$) можно заметить слабые сигналы (например, в поле 1436 мТ), интенсивность которых не зависит от типа проведенного отжига. Скорее всего, эти сигналы представляют переходы центров железа с иными механизмами локальной зарядовой компенсации (например, ассоциация с вакансией свинца).

Спектры интенсивных комплексов, переходы которых на рис. 2 (кривая d) отмечены вертикальными стрелками, были детально исследованы. Фрагменты азимутальной и полярной угловых зависимостей резонансных положений переходов, свидетельствующих о триклинной симметрии этих центров, приведены на рис. 5, 6. Результаты оптимизации параметров тонкой структуры только второго ранга (1) (в предположении изотропного $g = 2.00$) путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных частот переходов от экспери-

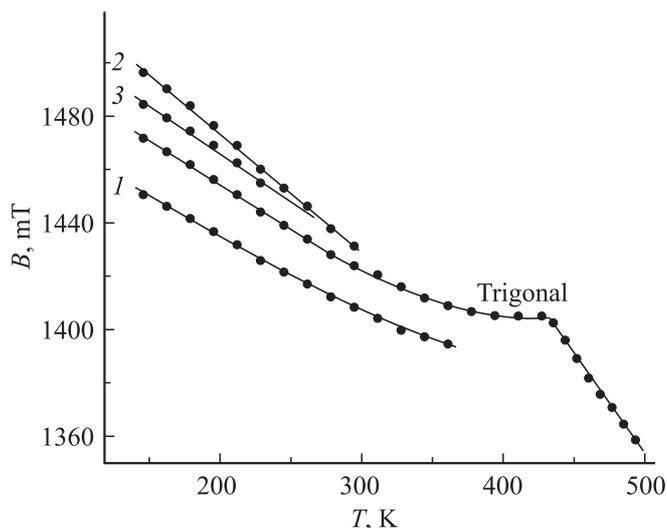


Рис. 4. Температурная зависимость резонансных положений перехода $5 \leftrightarrow 6$ тригонального центра Fe^{3+} и спутников (1–3), возникших после отжига образца с тефлоном. $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$, частота 9450 МГц .

ментальных приведены в табл. 3. Большие величины среднеквадратичного отклонения и погрешностей параметров b_{21} и c_{21} комплекса $C(O)$ -3 обусловлены тем, что в значительной части ориентаций сигналы этого комплекса перекрыты интенсивными переходами тригонального или других триклинных центров (рис. 5, 6).

4. По аналогии с комплексами $Fe^{3+}-Cl^-$ и $Fe^{3+}-Br^-$ спектры, возникающие при отжиге в атмосфере фто-

Таблица 3. Параметры спинового гамильтониана триклинных комплексов Fe^{3+} в германате свинца, отожженном во фторсодержащей атмосфере ($T = 170$ К, среднеквадратичное отклонение S и параметры даны в МГц, n — число экспериментальных полей, учтенных в процедуре оптимизации, Δb_{20} — разность b_{20} триклинного и тригонального центров)

Параметр	$C(O)$ -1	$C(O)$ -2	$C(O)$ -3
b_{20}	-24983(20)	-25613(20)	-25460(20)
Δb_{20}	337	-293	-140
b_{21}	-210(250)	-40(300)	-200(900)
b_{22}	-1534(12)	2013(15)	1021(15)
c_{21}	400(200)	-1140(240)	150(650)
c_{22}	-364(15)	1389(12)	67(20)
n	101	113	52
S	70	90	98
$b_{22\ max}$	1577	2445	1023

ра, можно было бы связать с димерными центрами $Fe^{3+}-F^-$. Однако авторы [9] в результате рентгенографических и спектроскопических исследований кристаллов германата свинца, выращенных с примесью фтора, пришли к выводу, что ионы F^- замещают ионы O^{2-} с образованием необходимого количества дефектов по свинцу. В случае легирования образцов фтором из газовой фазы замещаемые ионы кислорода, скорее всего, будут попадать в пустые каналы структуры и частично ассоциироваться с трехзарядным ионом железа. Существование ионов кислорода в каналах даже чистого германата свинца допускается авторами [10].

Действительно, в германате свинца с гадолинием, отожженном во фторсодержащей атмосфере, обнаружены триклинные комплексы Gd^{3+} с большим начальным расщеплением и главной магнитной осью, перпендикулярной C_3 [11], отнесенные авторами к димерным центрам $Gd^{3+}-F^-$ с ионами фтора в позиции одного из ближайших ионов O^{2-} . В работе [12] в тех же кристаллах исследованы комплексы $Gd^{3+}-O^{2-}$, ионы кислорода которых локализованы в междоузлиях каналов. Характерной особенностью их ЭПР-спектров является существенное увеличение интенсивности после отжига на воздухе образцов, выращенных при низком давлении кислорода [12]. На наш взгляд, нет оснований предполагать, что присутствие в германате свинца трехзарядных ионов железа или гадолиния будет заметно влиять на характер дефектообразования при галогенном легировании.

Еще одним аргументом в пользу того, что отжиг кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$ с фтором приводит к появлению иных дефектов, чем отжиг в атмосфере, содержащей хлор или бром, является реакция на указанные отжиги ЭПР-спектра двухзарядной меди. Присутствие меди, а также марганца в образцах германата свинца обусловлено загрязнением используемого при синтезе оксида свинца. На рис. 7 представлен фрагмент ЭПР-спектра со слабыми сигналами триклинных комплексов

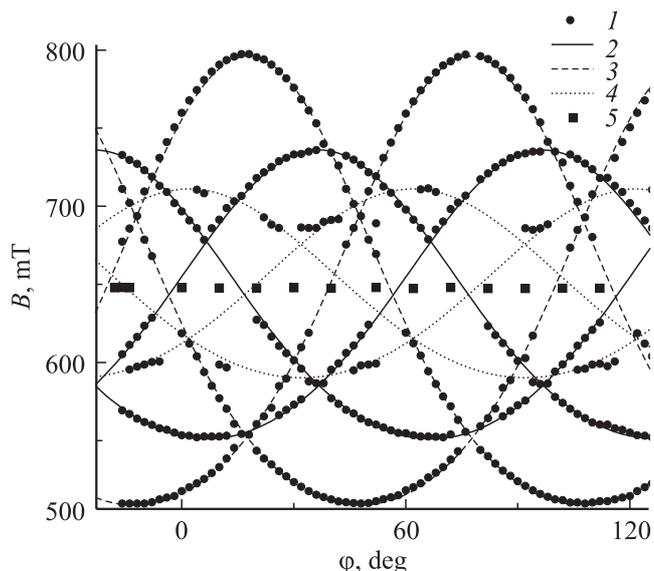


Рис. 5. Азимутальная угловая зависимость ($B \perp C_3$, 170 К) положений переходов $3 \leftrightarrow 4$ триклинных комплексов Fe^{3+} , возникших после отжига с тефлоном, на частоте 9447 МГц. 1 — эксперимент, 2 — расчет для $C(O)$ -1, 3 — расчет для $C(O)$ -2, 4 — для $C(O)$ -3. 5 — положения интенсивного сигнала тригонального центра в поле 648 мТ.

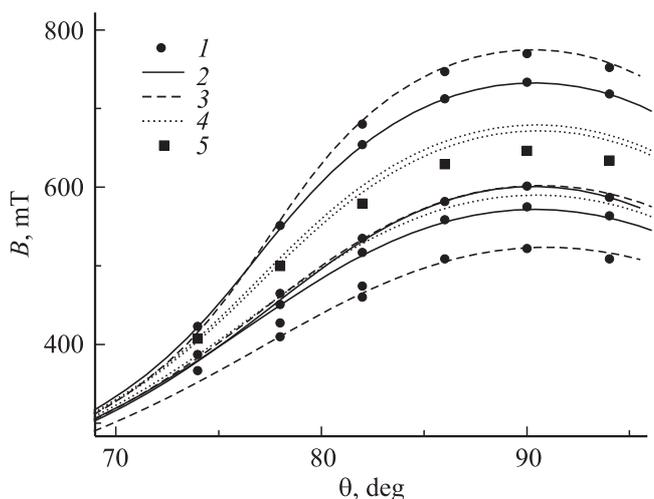


Рис. 6. Угловая зависимость (в плоскости ZY , 170 К) положений переходов $3 \leftrightarrow 4$ триклинных комплексов Fe^{3+} , возникших после отжига с тефлоном. 1 — эксперимент, 2 — расчет для $C(O)$ -1, 3 — расчет для $C(O)$ -2, 4 — для $C(O)$ -3. 5 — экспериментальные положения интенсивного сигнала тригонального центра.

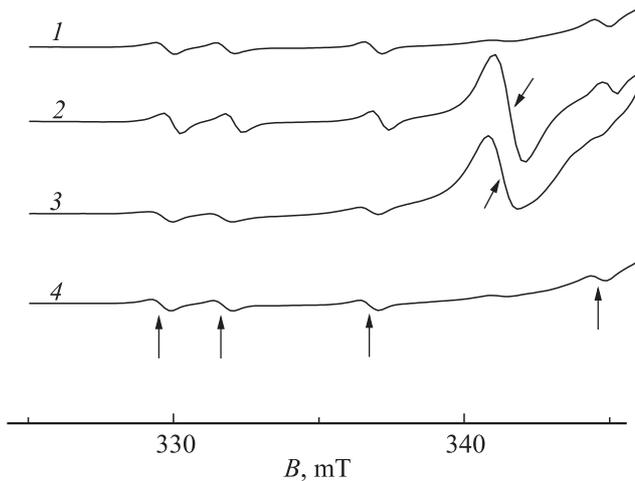


Рис. 7. Участок ЭПР-спектра с сигналами Mn^{2+} (вертикальные стрелки) и Cu^{2+} (наклонные стрелки) при $\mathbf{V} \parallel C_3$ и комнатной температуре на низкополевом крыле перехода $5 \leftrightarrow 6$ тригонального центра Fe^{3+} . 1 — исходный образец, 2 — после отжига в бромсодержащей атмосфере, 3 — после отжига с ZnCl_2 , 4 — после отжига с тефлоном.

Cu^{2+} [13,14] и тригонального центра Mn^{2+} [15] на низкополевом крыле интенсивного перехода Fe^{3+} . Неэквидистантность четырех низкополевых компонент (две высокополевые находятся под интенсивным сигналом Fe^{3+}) сверхтонкой структуры перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2 \text{ Mn}^{2+}$ обусловлена близостью пересечения электронных уровней $-1/2$ и $3/2$ [15]. Как видно (рис. 7), отжиг кристалла с хлоридом цинка или бромидом цезия приводит к появлению или сильному росту интенсивности сигнала Cu^{2+} , тогда как отжиг с тефлоном на ней не сказывается.

Основываясь на представленных выше результатах, можно прийти к выводу, что триклинные комплексы $C(\text{O})-1$, $C(\text{O})-2$, $C(\text{O})-3$ являются димерами $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$, ионы кислорода которых располагаются в междоузельных каналах структуры, а ион Fe^{3+} локализован в позиции Pб7. Последнее утверждение основывается на близости диагональных параметров тонкой структуры тригонального и триклинных центров.

Температурное поведение резонансного положения $V_{\text{res}}(T)$ перехода $5 \leftrightarrow 6$ ($1/2 \leftrightarrow 3/2$) тригонального центра Fe^{3+} (рис. 3, 4) в параэлектрической фазе при $\mathbf{V} \parallel C_3$ обусловлено линейной зависимостью от температуры параметра начального расщепления b_{20} . Механизмами этой зависимости являются термическое расширение кристалла и спин-фононное взаимодействие [16], скорее всего мало изменяющиеся при фазовом переходе второго рода. Положения переходов триклинных комплексов Fe^{3+} содержат при $\mathbf{V} \parallel C_3$ также небольшие квадратичные по параметрам b_{22} , c_{22} , b_{21} и c_{21} вклады, которые можно не учитывать.

В сегнетоэлектрической фазе в b_{20} появляется вклад $\Delta b_{20}(P)$, связанный со спонтанной поляризацией. Разлагая $\Delta b_{20}(P)$ в ряд по степеням P для парамагнит-

ного центра, имеющего в парафазе плоскость симметрии $\sigma_h \perp C_3$, получим

$$\Delta b_{20}(P) = mP^2 + nP^4 + \dots \quad (2)$$

Нелинейность в сегнетоэлектрической фазе температурной зависимости $V_{\text{res}}(T)$, а следовательно, и $b_{20}(T)$ тригонального центра обусловлена заметной величиной второго слагаемого в (2) и отклонением поведения параметра порядка в германате свинца [17,18] от зависимости

$$P^2 \sim (T_0 - T) \quad (3)$$

(T_0 — температура структурного перехода), характерной для фазовых переходов второго рода. Для центров, не имеющих в параэлектрической фазе плоскости симметрии $\sigma_h \perp C_3$, вклад $\Delta b_{20}(P)$ будет содержать как четные, так и нечетные степени P ; следовательно, эти комплексы должны иметь иную зависимость $V_{\text{res}}(T)$. При этом в сегнетофазе будет существовать два неэквивалентных центра (разные знаки при нечетных степенях P), спектры которых при $\mathbf{V} \parallel C_3$ в парафазе совпадают. В случае возможности движения компенсирующего иона по каналу интенсивности этих спектров в сегнетофазе могут заметно различаться.

Учитывая сказанное выше, триклинные комплексы $C(\text{Cl})-1$, $C(\text{Cl})-3$, $C(\text{O})-1$, $C(\text{O})-3$, демонстрирующие температурное поведение, аналогичное поведению тригонального центра, следует отнести к практически моноклинным центрам с зарядокompенсирующим ионом, расположенным в канале вблизи плоскости отражения парафазы. А центры $C(\text{Cl})-2$, $C(\text{O})-2$ следует считать комплексами, у которых компенсирующий дефект заметно смещен от зеркальной плоскости.

В то же время, учитывая, что величина $b_{22\text{max}}$ триклинных центров зависит от координат зарядокompенсирующего дефекта как $3 \sin^2 \theta \cos 2\varphi$ [19], и предполагая, что ионы галогенов и кислорода исследуемых комплексов находятся только в ближайшем канале (расстояние 0.59 nm), именно дипольные комплексы $C(\text{Cl})-2$, $C(\text{O})-2$, имеющие максимальные значения $b_{22\text{max}}$, следует считать расположенными наиболее близко к плоскости отражения парафазы. Очевидно, что это заключение противоречит выводам, полученным на основе температурного поведения триклинных спектров.

Особенностью комплексов $C(\text{Cl})-1$ и $C(\text{Br})-1$ является большое отличие их значений b_{20} от соответствующей величины для тригонального центра. Максимальную величину $|\Delta b_{20}|$ следует ожидать для комплексов, компенсирующий дефект которых находится в зеркальной плоскости ($\theta = 90^\circ$). Знак этого сдвига в суперпозиционной модели зависит от знака внутреннего параметра $\bar{b}_2(R_0)$ в выражении [19]

$$b_{20} = \sum_d K_{20}(\theta_d) \cdot \bar{b}_2(R_0)(R_0/R_d)^t, \quad (4)$$

где $K_{20}(\theta_d) = (1/2) \cdot (3 \cos^2 \theta_d - 1)$ — угловой структурный фактор, R_d , θ_d — сферические координаты лигандов.

Для иона Fe^{3+} в Cl- или Vg-окружении значений внутренних параметров ($\bar{b}_2(R_0)$ и t) в литературе найти не удалось. В ряде исследованных оксидных и фторидных соединений параметр $\bar{b}_2(R_0)$ отрицателен, а показатель степени $t \approx 8$ [19]. Используя структурные данные для германата свинца в пара- и сегнетоэлектрической фазах [4,6], а также соответствующие им значения b_{20} тригонального центра Fe^{3+} , мы получили следующие внутренние параметры модели для шестикратного кислородного окружения: $\bar{b}_2(R_0) \approx -2.34 \text{ cm}^{-1}$, $t \approx 9$, $R_0 = 2.101 \text{ \AA}$. Предполагая, что в хлоридах и бромидов знак $\bar{b}_2(R_0)$ тоже отрицательный, приходим к выводу: максимальную положительную величину Δb_{20} будет иметь парамагнитный комплекс с компенсатором в плоскости симметрии парафазы. В случае с центром C(Cl)-1 это заключение противоречит предыдущему, основанному на сравнении величин $b_{22 \text{ max}}$.

Следует заметить, что все приведенные выше данные, касающиеся локализации зарядокомпенсирующих анионов, предполагают доминирование прямого взаимодействия парамагнитного иона с компенсирующим дефектом и пренебрегают взаимодействием с ближайшим окружением, релаксировавшим вследствие появления этого дефекта. Хотя очевидно, что свойства парамагнитного центра, в том числе и симметричные, в основном определяются ближайшими лигандами. Учет релаксации решетки за счет как парамагнитного, так и зарядокомпенсирующего дефектов будет предметом изучения следующей работы.

Список литературы

- [1] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, К.М. Золотарева, А.П. Потапов, А.И. Рокеах, Ю.А. Шерстков. ФТТ **21**, 264 (1979).
- [2] A.A. Mirzakhanyan, A.K. Petrosyan, H.R. Asatryan. Phys. Statud Solifi B **105**, K55 (1981).
- [3] Г.Р. Асатрян, В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.А. Мирзаханян, А.П. Потапов. ФТТ **23**, 2463 (1981).
- [4] Y. Iwata, H. Koizumi, N. Koyano, I. Shibuya, N. Niizeki. J. Phys. Soc. Jap. **35**, 314 (1973).
- [5] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. ФТТ **54**, 2321 (2012).
- [6] Y.J. Iwata. J. Phys. Soc. Jap. **43**, 961 (1977).
- [7] H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. J. Appl. Phys. **43**, 4907 (1972).
- [8] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. 1972, С. 121.
- [9] А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы **17**, 302 (1981).
- [10] В.М. Дуда, А.И. Баранов, А.С. Ермаков, Р.С.Т. Слэйд. ФТТ **48**, 59 (2006).
- [11] В.А. Важенин, А.Н. Ивачев, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов. ФТТ **53**, 1980 (2011).
- [12] В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **29**, 2530 (1987).
- [13] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий, А.П. Потапов, К.М. Стариченко. ФТТ **31**, 187 (1989).
- [14] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, А.Д. Горлов. ФТТ **49**, 627 (2007).
- [15] В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.П. Потапов. ФТТ **28**, 2043 (1986).
- [16] R. Biederbick, A. Hofstaetter, A. Sharmann. Phys. Status Solidi B **84**, 449 (1978).
- [17] В.А. Важенин, В.Б. Гусева, В.Я. Шур, Е.В. Николаева, М.Ю. Артёмов. ФТТ **43**, 1875 (2001).
- [18] M.P. Trubitsyn, S. Waplak, Yu.D. Krokhmal. Phase Transitions **80**, 155 (2007).
- [19] Crystal field handbook / Eds. D.J. Newman, Betty Ng. Cambridge University Press (2000). 290 p.