

Параметры порядка в слаболегированном марганцем галлате лантана и парамагнитный резонанс

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

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 21 декабря 2009 г.)

В слаболегированном марганцем галлате лантана обнаружены центры Cr^{3+} , при комнатной температуре идентифицированы переходы и определены параметры спинового гамильтониана триклинных центров Cr^{3+} и Fe^{3+} . В результате нахождения главных осей тензора тонкой структуры четвертого ранга триклинных центров Fe^{3+} определены параметры порядка — углы поворота кислородных октаэдров галлата лантана относительно структуры перовскита. Проведена оценка параметра порядка в ромбоэдрической фазе.

Работа выполнена при поддержке гранта программы Рособразования и CRDF BRHE (Y4-P-05-01).

1. Магниторезонансные исследования манганита лантана с диамагнитным разбавлением марганца галлием в полном диапазоне концентраций проведены авторами [1–3]. В работах [4,5] методом парамагнитного резонанса подробно исследованы монокристаллы LaGaO_3 , легированные марганцем с концентрацией 0.5, 2.0 и 5.0 mol.%. В слаболегированных кристаллах обнаружены центры Gd^{3+} ($S = 7/2$), Fe^{3+} ($S = 5/2$) и Mn^{4+} ($S = 3/2$). Ионы Gd^{3+} замещают позицию лантана, ионы Fe^{3+} и Mn^{4+} — позицию галлия [4]. Увеличение в кристалле полной концентрации марганца до 2 mol.% приводит к появлению центров Mn^{2+} ($S = 5/2$). При концентрации 5 mol.% изолированные ионы Mn^{4+} не детектируются, тогда как количество центров Mn^{2+} существенно увеличивается. Определены концентрации и относительные энергии связи изолированных ионов Mn^{4+} , Mn^{3+} и Mn^{2+} [5]. Для тригональных центров Gd^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} в высокотемпературной фазе $R\bar{3}c(D_{3d}^5)$ и для моноклинного центра Gd^{3+} , а также триклинного Mn^{4+} в низкотемпературной фазе $Pbnm(D_{2h}^{16})$ определены параметры спиновых гамильтонианов H_{sp} . Обнаружено, что переход слаболегированного LaGaO_3 в ромбоэдрическую фазу происходит при 430 К, для кристаллов с 5 mol.% марганца температура структурного перехода повышается до 475 К [4,5].

Настоящая работа в основном посвящена определению по данным ЭПР искажений окружения парамагнитных дефектов в галлате лантана относительно структуры перовскита, т. е. оценке величин ротационных параметров порядка — углов разворота кислородных октаэдров в орторомбической и ромбоэдрической фазах.

2. Измерения проводились на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона EMX Plus фирмы Bruker. Погрешность измерения температуры составила ± 1 К. Как и в работах [4,5], исследовались монокристаллы LaGaO_3 с примесью диоксида марганца (концентрация в шихте 0.5 mol.%), выращенные Лутцем в Университете Норфолка (Вирджиния, США) методом Чохральского в слабо окислительной атмосфере.

В работе [5] указывалось, что определение ориентации окружающего магнитный ион кислородного октаэдра возможно путем нахождения главных осей тензора тонкой структуры четвертого ранга, которые присутствуют в H_{sp} центров Fe^{3+} , Mn^{2+} . В высокотемпературной фазе

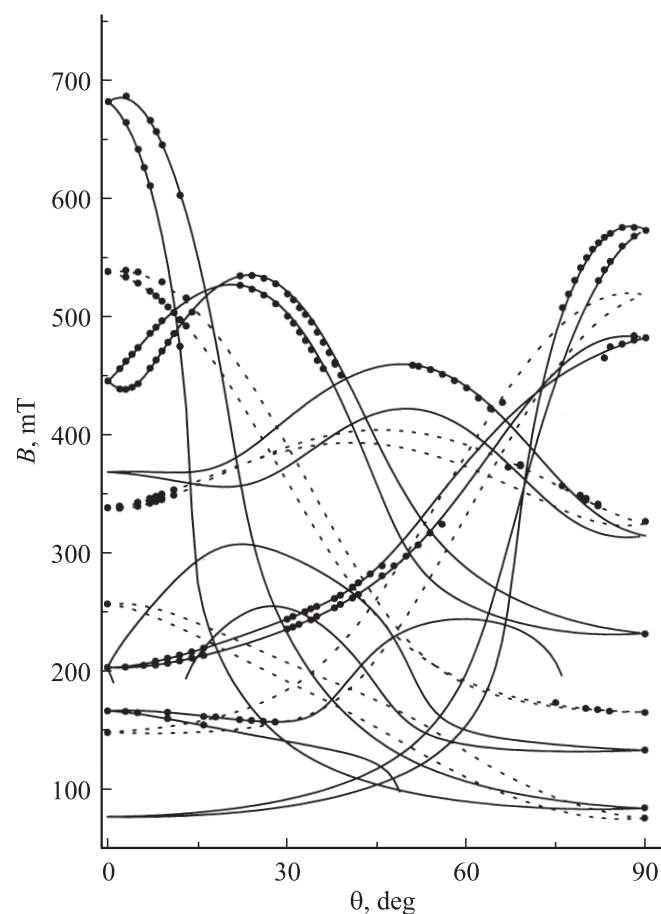


Рис. 1. Угловые зависимости резонансных положений центров Cr^{3+} и Fe^{3+} при комнатной температуре в плоскости zx . Точки — эксперимент, сплошные кривые — Fe^{3+} , штриховые — Cr^{3+} .

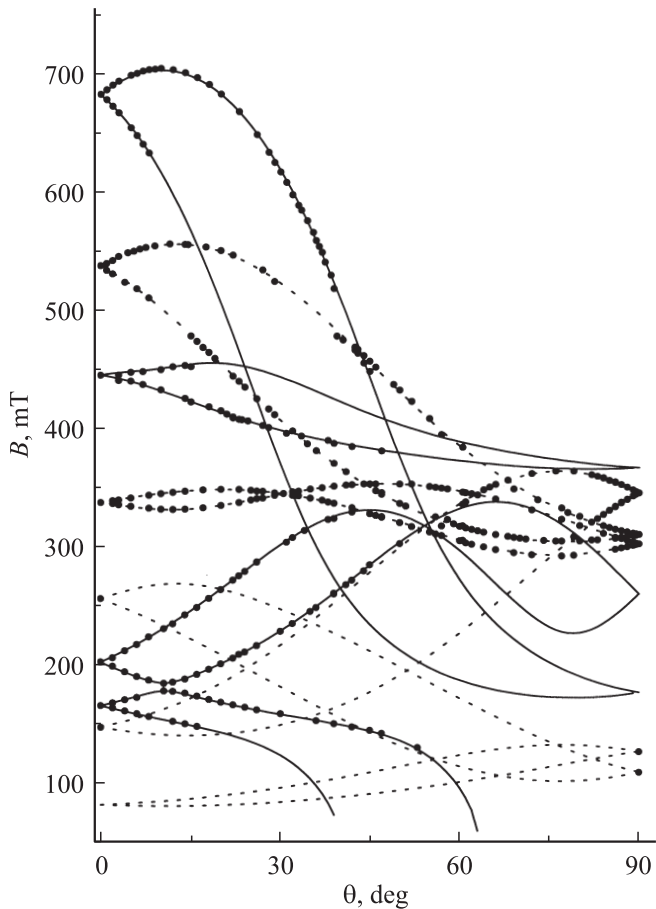


Рис. 2. Ориентационное поведение резонансных положений центров Cr³⁺ и Fe³⁺ в плоскости zy. Обозначения те же, что на рис. 1.

тригональные центры Fe³⁺, Mn⁴⁺, Mn²⁺ (группа позиции $\bar{3}(S_6)$) демонстрируют (в исследованных ориентациях) аксиальное поведение, что не позволяет определить углы поворота октаэдра.

Центры марганца и железа, замещая ионы Ga³⁺, в низкотемпературной орторомбической фазе в пределах каждого ориентационного сегнетоэластического домена имеют магнитную кратность 4 (группа позиции $\bar{1}(C_i)$), переходя друг в друга при отражении в плоскостях, нормальных к осям **a**, **b**, **c** группы *Pbnm* (D_{2h}^{16}) [6]. Попытка идентификации сигналов, наблюдаемых при комнатной температуре, не имеющих разрешенной сверхтонкой структуры, а также демонстрирующих магнитную кратность 4 и поэтому отнесенных нами к переходам триклинных центров Fe³⁺, не привела к успеху. Ориентационное поведение этих сигналов в трех плоскостях представлено точками на рис. 1–3, отсутствие экспериментальных точек на некоторых зависимостях в широком диапазоне углов связано в первую очередь с наличием в этих областях интенсивных сигналов Mn⁴⁺ и Gd³⁺. Причина неудачи в расшифровке спектра центров Fe³⁺ при комнатной температуре стала очевидна, когда в

высокотемпературном спектре были обнаружены слабые сигналы центра со спином 3/2, параметры H_{sp} которого оказались следующими: $g = 1.977(2)$, $b_{20} = 5585$ МГц ($z \parallel C_3$, $T = 438$ К). Причиной появления центров хрома, вероятнее всего, является загрязнение диоксида марганца, используемого для легирования монокристаллов.

При комнатной температуре часть неидентифицированных сигналов была отнесена к центрам Cr³⁺. Эти сигналы в сравнении с переходами центров Fe³⁺ имеют меньшую ширину и обнаруживают признаки сверхтонкой структуры, характерной для ионов хрома. В результате нам удалось отождествить переходы как центров Cr³⁺, так и Fe³⁺ и с хорошей точностью описать поведение резонансных положений наблюдаемых спектров (рис. 1–3). Взаимное расположение системы координат парамагнитных центров Gd³⁺, Fe³⁺, Mn⁴⁺, Cr³⁺ и кристаллографических осей LaGaO₃ (при комнатной температуре), а также перовскита показано на рис. 4.

Спиновый гамильтониан триклинной симметрии для центров Fe³⁺ использовался в виде

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

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 [7]. Для центров Cr³⁺ слагаемое с членами четвертого ранга отсутствует. Численная минимизация среднеквадратичных отклонений расчетных и экспериментальных частот переходов (243 значений для Cr³⁺, 320 — для Fe³⁺) привела к параметрам H_{sp} , представленным в табл. 1. Знаки параметров приведены в предположении положительности b_{20} , методика оценки погрешностей описана в [5].

Таблица 1. Параметры триклинных спиновых гамильтонианов при комнатной температуре (среднеквадратичное отклонение F и параметры (кроме g_i) приведены в МГц)

Параметр	Cr ³⁺ (S=3/2)	Fe ³⁺ (S=5/2)
g_x	1.978(3)	2.003(2)
g_y	1.982(3)	2.006(2)
g_z	1.982(3)	2.003(2)
b_{20}	2879(8)	2430(6)
b_{21}, c_{21}	-988(63) 3067(37)	-693(18) 2165(17)
b_{22}, c_{22}	-2357(12) -1212(14)	-1729(9) 2332(8)
b_{40}		123(5)
b_{41}, c_{41}		628(25) -627(24)
b_{42}, c_{42}		-1633(17) 60(21)
b_{43}, c_{43}		-540(110) -3585(74)
b_{44}, c_{44}		-1336(21) -194(23)
F	19	28

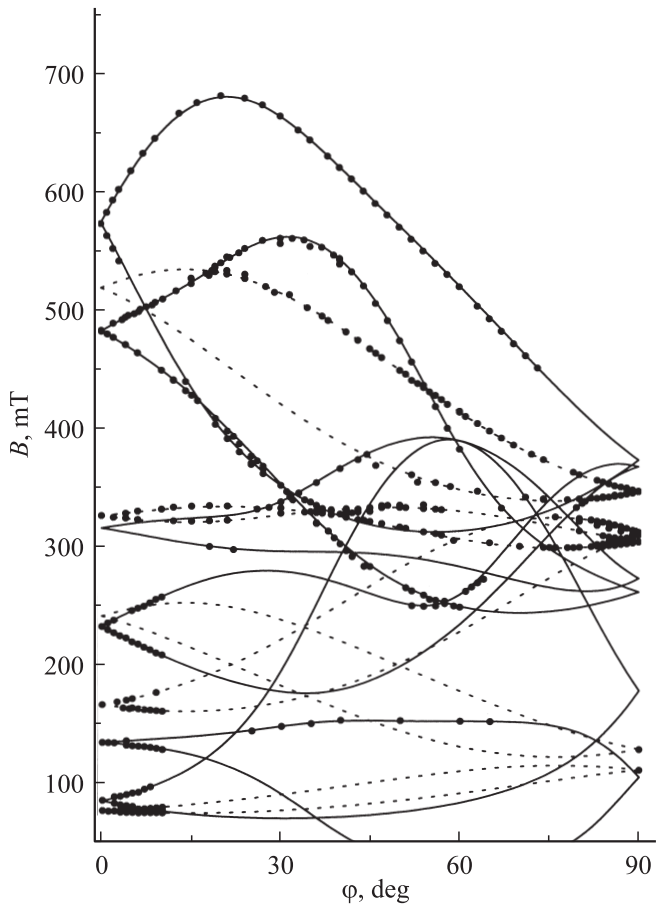


Рис. 3. Угловые зависимости резонансных положений центров Cr^{3+} и Fe^{3+} в плоскости xy . Обозначения те же, что на рис. 1.

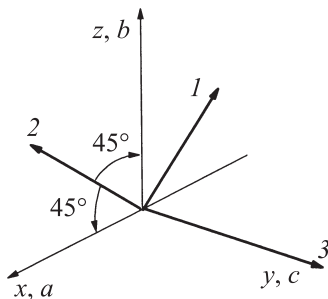


Рис. 4. Системы координат: a, b, c — галлата лантана ($Pbnm$); $1, 2, 3$ — перовскита; x, y, z — всех исследованных нами парамагнитных центров.

Параметры тонкой структуры для остальных магнитно-неэквивалентных центров получаются из приведенных в табл. 1 в результате изменения их знаков согласно правилам, суммированным в табл. 2 работы [5]. На рис. 5, 6 приведены экспериментальные и расчетные ЭПР-спектры центров Gd^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} в образце с 0.5 mol.% марганца при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ ($T = 433$ К) и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ ($T = 300$ К), соотношение расчетных интегральных интенсивностей справедливо только в пределах каждого

парамагнитного центра. При комнатной температуре и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ неэквивалентные в произвольной ориентации магнитного поля четыре центра ионов Fe^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} становится эквивалентными, и поэтому их сигналы (рис. 6) представляют сумму переходов четырех центров.

Малая интенсивность сигналов ионов Cr^{3+} в ромбоэдрической фазе стимулировала исследование температурного поведения спектра в диапазоне 300–500 К. Проведенные измерения показали, что отношение интегральных интенсивностей центров Cr^{3+} и Gd^{3+} с учетом вероятностей переходов остается во всем диапазоне неизменным. Слабость сигналов ионов Cr^{3+} в ромбоэдрической фазе обусловлена большей, чем у Gd^{3+} , шириной. Температурная зависимость параметров b_{20} в интервале 430–500 К практически линейная, величины

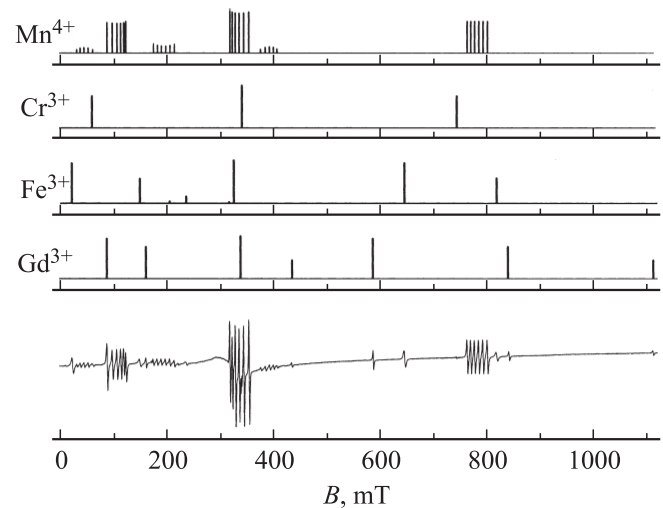


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные ЭПР-спектры центров Gd^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} в образце с примесью 0.5 mol.% марганца при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ ($T = 433$ К).

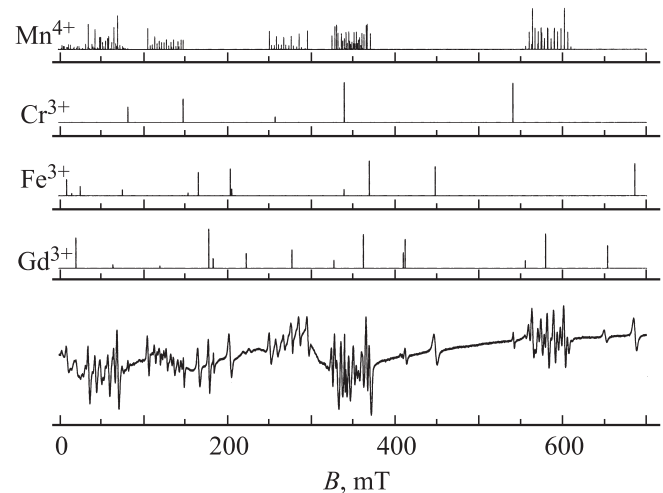


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные ЭПР-спектры центров Gd^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} в образце с примесью 0.5 mol.% марганца при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z} \parallel \mathbf{b}$ ($T = 300$ К).

$\Delta|b_{20}|/\Delta T$ отрицательны и имеют следующие значения: (в МГц/К): -1.1 для Gd^{3+} , -2.0 для Mn^{4+} , -1.77 для Cr^{3+} , -1.4 для Fe^{3+} .

3. Получив для центров Fe^{3+} тензор тонкой структуры четвертого ранга, перейдем к определению углов разворота кислородных октаэдров галлата лантана, имеющего структуру перовскита, искаженного в результате конденсации комбинаций ротационных мод $(\phi\phi\psi)$ при комнатной температуре и $(\phi\phi\phi)$ в ромбоэдрической фазе [8,9], где ψ, ϕ — компоненты мод M_3 и R_{25} в обозначениях [10]. Поскольку интересны повороты кислородных октаэдров вокруг осей C_4 перовскита, систему координат (СК) магнитного иона следует повернуть так, чтобы ее оси совпали с тетрагональными осями 1–3 (рис. 4). Для преобразования спинового гамильтониана при поворотах СК использовались результаты [11,12].

Для случая $Z \parallel 2$ (Z — ось квантования после поворота СК) компоненты тензора четвертого ранга Fe^{3+} равны (в МГц): $b_{40} = -344$, $b_{41} = -405$, $b_{42} = 98$, $b_{43} = 63$, $b_{44} = -1665$, $c_{41} = -1022$, $c_{42} = -140$, $c_{43} = -1199$, $c_{44} = 920$, при этом отношение $b_{44}/b_{40} = 4.8$ близко к величине, характерной для кубических центров. Как показано в работах [13,14], только параметр c_{44} линейно зависит от угла поворота октаэдра и обращается в нуль при повороте вокруг Z на угол $1/4 \cdot \arctg(c_{44}/b_{44}) = -7.2^\circ$, при этом b_{44} достигает максимального значения. Указанный поворот приводит к следующим параметрам (в МГц): $b_{40} = -344$, $b_{41} = -278$, $b_{42} = 130$, $b_{43} = 500$, $b_{44} = -1902$, $c_{41} = -1064$, $c_{42} = -111$, $c_{43} = -1091$, $c_{44} = 0$.

Таким образом, главные оси тензора тонкой структуры четвертого ранга исходного центра Fe^{3+} повернуты вокруг $Z \parallel 2$ от осей перовскита на -7.2° (для центров, связанных с исходным отражением в плоскости xu или yz , поворот будет положительным), и, следовательно, локальный (на центре Fe^{3+}) параметр порядка $\phi_y = 7.2^\circ$. Аналогичные процедуры дают для поворотов кислородных октаэдров вокруг осей 1, 3 (рис. 4) значения, приведенные в табл. 2. Как видно, эти значения хорошо согласуются с поворотами осей октаэдра, следующими из структур, полученных в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей [8] и нейтронов [15] на чистом $LaGaO_3$. Следовательно, примесный ион Fe^{3+} в минимальной степени влияет на величину параметров порядка в галлате лантана.

В главных системах координат (при $Z \parallel 1, 2$ или 3 и $c_{44} = 0$) отношение b_{44}/b_{40} находится в диапазоне 5.5–5.8, что свидетельствует о достаточно слабой деформации окружающего кислородного октаэдра. Иная ситуация реализуется для моноклинных ($\sigma \perp y \parallel c$) центров Gd^{3+} , локализованных в позиции лантана. После нахождения главной СК, которая достигается поворотом вокруг $Z \parallel 3$ на угол -11.25° , компоненты тензора становятся равными (в МГц): $b_{40} = -21$, $b_{42} = 97$, $b_{44} = -153$, $c_{42} = 26$, $b_{41} = c_{41} = b_{43} = c_{43} = c_{44} = 0$. Как видно, отношение b_{44}/b_{40} становится равным ≈ 7.3 ,

Таблица 2. Повороты (deg) осей кислородного октаэдра относительно структуры перовскита в его системе координат (два значения для углов из работ [8,15] соответствуют поворотам двух осей октаэдра, приблизительно ортогональным оси поворота; $T = 295$ К)

Кристалл	Поворот вокруг осей			Литературная ссылка
	1	2	3	
$LaGaO_3$	8.6	8.5	4.7	[8]
	7.0	7.9	5.1	
$LaGaO_3$	8.1	8.0	4.5	[15]
	7.1	7.9	4.8	
$LaGa_{0.98}Mn_{0.02}O_3$	7.2(5)	8.2(5)	4.7(5)	Наст. раб.

Таблица 3. Углы Эйлера (deg) системы координат, в которой тензоры тонкой структуры второго ранга (1) триклинных центров Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} приобретают ромбический вид с приведенными здесь параметрами

Параметр	Cr^{3+}	Mn^{4+}	Fe^{3+}
α	106	87.4	86.7
β	14.1	11.6	10.9
γ	177.4	208.0	155.6
b_{20} , МГц	3081	3759	2532
b_{22} , МГц	2448	2302	2862

что свидетельствует о большом искажении двенадцатикратного окружения La^{3+} . В связи с этим полученный угол поворота СК нельзя связывать с поворотом кислородного окружения, что отмечалось и в работе [5].

Остальные ненулевые параметры, остающиеся в тензоре четвертого ранга после перехода в главную систему координат, обусловлены деформацией окружения, вызванной поворотами октаэдров вокруг трех ортогональных направлений, и поворотами СК не могут быть обнулены. Анализ тензоров тонкой структуры второго ранга центров Cr^{3+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} , обусловленных исключительно деформацией кислородного октаэдра, показал (табл. 3), что их главные оси (в предположении ромбической симметрии) локализованы вблизи оси z , т.е. оси [110] структуры перовскита (рис. 4).

4. В работах [12,13] развит метод построения спинового гамильтониана парамагнитного иона с синглетным основным состоянием и спином $\leq 5/2$ в низкосимметричных фазах кристалла, испытывающего структурные фазовые переходы. Получена явная связь параметров H_{sp} иона, локализованного в A - или B -позициях перовскита ABX_3 , с углами поворота октаэдров структуры для любой комбинации ротационных мод. Так, для вкладов в параметры тензора тонкой структуры второго ранга, обусловленных параметрами порядка, для иона в пози-

ции B получены следующие выражения:

$$\begin{aligned}
 \Delta b_{20} &= a_1(2\psi_z^2 - \psi_x^2 - \psi_y^2) + a_2(2\varphi_z^2 - \varphi_x^2 - \varphi_y^2) \\
 &+ a_3(2\varphi_z\psi_z - \varphi_x\psi_x - \varphi_y\psi_y) + a_4(\psi_x\varphi_y\varphi_z - \psi_y\varphi_x\varphi_z) \\
 &+ a_5(\varphi_x\psi_y\psi_z - \varphi_y\psi_x\psi_z), \\
 \Delta b_{22} &= 3a_1(\psi_x^2 - \psi_y^2) + 3a_2(\varphi_x^2 - \varphi_y^2) \\
 &+ 3a_3(\varphi_x\psi_x - \varphi_y\psi_y) \\
 &+ a_4(-2\psi_z\psi_x\varphi_y + \psi_x\varphi_y\varphi_z + \psi_y\varphi_x\varphi_z) \\
 &+ a_5(-2\varphi_z\varphi_x\psi_y + \varphi_x\psi_y\psi_z + \varphi_y\psi_x\psi_z), \\
 \Delta b_{21} &= a_6\psi_z\psi_x + a_7\varphi_z\varphi_x + a_8(\psi_z\varphi_x + \psi_x\varphi_z) \\
 &+ a_9\psi_y(\psi_z^2 - \psi_x^2) + a_{10}\varphi_y(\varphi_z^2 - \varphi_x^2) \\
 &+ a_{11}\psi_y(\varphi_z^2 - \varphi_x^2) + a_{12}\varphi_y(\psi_z^2 - \psi_x^2) \\
 &+ a_{13}\psi_y(\varphi_z\psi_z - \varphi_x\psi_x) + a_{14}\varphi_y(\varphi_z\psi_z - \varphi_x\psi_x), \\
 \Delta c_{21} &= a_6\psi_y\psi_z + a_7\varphi_y\varphi_z + a_8(\psi_y\varphi_z + \psi_z\varphi_y) \\
 &+ a_9\psi_x(\psi_y^2 - \psi_z^2) + a_{10}\varphi_x(\varphi_y^2 - \varphi_z^2) \\
 &+ a_{11}\psi_x(\varphi_y^2 - \varphi_z^2) + a_{12}\varphi_x(\psi_y^2 - \psi_z^2) \\
 &+ a_{13}\psi_x(\varphi_y\psi_y - \varphi_z\psi_z) + a_{14}\varphi_x(\varphi_y\psi_y - \varphi_z\psi_z), \\
 \Delta c_{22} &= 1/2[a_6\psi_x\psi_y + a_7\varphi_x\varphi_y + a_8(\psi_x\varphi_y + \psi_y\varphi_x) \\
 &+ a_9\psi_z(\psi_x^2 - \psi_y^2) + a_{10}\varphi_z(\varphi_x^2 - \varphi_y^2) \\
 &+ a_{11}\psi_z(\varphi_x^2 - \varphi_y^2) + a_{12}\varphi_z(\psi_x^2 - \psi_y^2) \\
 &+ a_{13}\psi_z(\varphi_x\psi_x - \varphi_y\psi_y) + a_{14}\varphi_z(\varphi_x\psi_x - \varphi_y\psi_y)], \quad (2)
 \end{aligned}$$

где a_i — феноменологические спин-ротационные параметры, оси координат совпадают с осями четвертого порядка перовскита.

Воспользуемся приведенными выражениями. Согласно (2), для высокотемпературной фазы ($\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$) в системе координат перовскита, учитывая, что $\varphi_x = \varphi_y = \varphi_z = \varphi$, получаем

$$\Delta b_{20} = \Delta b_{22} = 0,$$

$$\Delta b_{21} = \Delta c_{21} = 2\Delta c_{22} = a_7\varphi^2. \quad (3)$$

Поскольку в фазе перовскита тензор тонкой структуры второго ранга отсутствует, $\Delta b_{2m} = b_{2m}$, $\Delta c_{2m} = c_{2m}$. В результате поворота СК ($z \parallel C_3$) тригонального центра Fe^{3+} в кубическую СК перовскита имеем следующий набор параметров:

$$b_{20} = b_{22} = 0, \quad b_{21} = c_{21} = 2c_{22} = 7328 \text{ МГц}, \quad (4)$$

структура которого идентична структуре (3), предсказываемой формулами (2).

В низкотемпературной фазе ($\varphi_x\varphi_y\psi_z$), согласно (2), феноменологический параметр a_7 (СК перовскита) присутствует только в выражении для c_{22}

$$c_{22} = 1/2[a_7\varphi_y\varphi_x + a_{11}\psi_z(\varphi_x^2 - \varphi_y^2)]. \quad (5)$$

Второе слагаемое в квадратных скобках обращается в нуль, поскольку для кристалла с пространственной группой $Pbnm$ $\varphi_x = \varphi_y$, различие экспериментальных значений φ_x и φ_y в табл. 2, по-видимому, обусловлено погрешностями. В системе координат перовскита тензор тонкой структуры триклинных центров Fe^{3+} (табл. 1) будет иметь следующий вид (в МГц):

$$b_{20} = -350.5, \quad b_{21} = -1767, \quad b_{22} = 346.5,$$

$$c_{21} = 4828.8, \quad c_{22} = 4509.5.$$

Подставляя значение c_{22} , а также экспериментальные величины φ_y и φ_x из табл. 2 в формулу (5), получим $a_7 = 152.7 \text{ МГц/deg}^2$. Приравнявая выражения (3), (4) и подставляя a_7 , находим $\varphi = 6.9^\circ$. В результате векторного сложения равных поворотов вокруг тетрагональных осей $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ для поворота кислородного октаэдра вокруг C_3 при $T = 438 \text{ К}$ получим значение $= 12.0^\circ$. Авторами [9] в результате экспериментов по рассеянию нейтронов для угла поворота октаэдра вокруг тригональной оси вблизи структурного перехода получена величина 11° . Таким образом, и в ромбоэдрической фазе парамагнитный зонд Fe^{3+} дает для параметра порядка значение, близкое к величине для чистого кристалла.

Аналогичные расчеты для тензоров тонкой структуры второго ранга центров Mn^{4+} и Cr^{3+} в предположении, что развороты октаэдров этих ионов при комнатной температуре равны разворотам, полученным на центрах Fe^{3+} , для углов вращения октаэдра вокруг C_3 дают 13.3 и 13.4° соответственно. Этот результат является весомым аргументом в пользу того, что центры Mn^{4+} и Cr^{3+} также оказывают достаточно слабое влияние на величину поворотов кислородных октаэдров при фазовых переходах в $LaGaO_3$.

Авторы благодарят Г.Б. Лутца и В.А. Ацаркина за образцы легированного марганцем галлата лантана, М.В. Черницкого за предоставление зависимостей $b_{nm}(\varphi, \psi)$ и $c_{nm}(\varphi, \psi)$, Г.С. Шакурова за помощь в обработке результатов.

Список литературы

- [1] В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, Д.Г. Готовцев, Н.Е. Ногинова, Д. Байток, Р. Бах. ЖЭТФ **126**, 229 (2004).
- [2] N. Noginova, E. Arthur, T. Weaver, G.B. Loutts, V.A. Atsarkin, D.G. Gotovtsev. Phys. Rev. B **69**, 024406 (2004).
- [3] N. Noginova, R. Bah, D. Bitok, V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, S.V. Gudenko, J. Phys.: Cond. Matter **17**, 1259 (2005).
- [4] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ **51**, 869 (2009).

- [5] В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б. Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ **52**, 480 (2010).
- [6] М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. Атомиздат, М. (1977). С. 210.
- [7] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [8] M.L. Sanjuan, V.M. Orera, R.I. Merino, J. Blasco. J. Phys.: Cond. Matter **10**, 11 687 (1998).
- [9] C.J. Howard, V.J. Kennedy. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 3229 (1999).
- [10] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 . Наука, Новосибирск (1981). С. 85.
- [11] J.M. Baker, F.I.B. Williams. Proc. Phys. Soc. **78**, 1340 (1961).
- [12] М.В. Черницкий. Автореф. канд. дис. Урал. гос. ун-т, Свердловск (1989). 23 с.
- [13] М.В. Черницкий, В.А. Важенин, А.Е. Никифоров, А.Е. Усачев, А.И. Кроткий, М.Ю. Артемов. ФТТ **33**, 3577 (1991).
- [14] В.А. Важенин, М.Ю. Артемов. ФТТ **39**, 370 (1997).
- [15] W. Marti, P. Fischer, F. Altofer, H.J. Scheel, M. Tadin. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 127 (1994).