

Ян-теллеровские ионы хрома в кристаллах CdF_2 и CaF_2 : изучение методом ЭПР в диапазоне частот 9.3–300 GHz

© М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук, 420029 Казань, Россия

E-mail: ulanov@dionis.kfti.kcn.ru

(Поступила в Редакцию 9 января 2002 г.)

В диапазоне частот 9.3–300 GHz методом ЭПР исследованы примесные центры двухвалентного хрома в кристаллах CdF_2 и CaF_2 . Установлено, что в этих кристаллах ионы Cr^{2+} стабилизируются в позициях катионов решеток и образуют кластер $[\text{CrF}_4\text{F}_4]^{6-}$, магнитные свойства которого при низких температурах имеют ромбическую симметрию. Определены параметры электронного зеемановского и лигандных взаимодействий с четырьмя ионами фтора ближайшего окружения Cr^{2+} . Измерены начальные расщепления в системе спиновых уровней энергии кластера.

Основному состоянию свободного иона Cr^{2+} соответствует 5D -терм. При внедрении в кристаллы структурного ряда флюорита (CdF_2 , CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) ионы двухвалентного хрома оказываются в позициях катионов решетки, координационным многогранником которых является правильный куб с ионами F^- в его вершинах. В таком случае, согласно теории кристаллического поля, пятикратно вырожденный основной 5D -терм иона хрома расщепляется на возбужденный орбитальный дублет 5E_g и основной триплет ${}^5T_{2g}$. По этой причине образующийся в кристалле примесный комплекс $[\text{CrF}_8]^{6-}$ интересен для изучения как объект с ян-теллеровскими свойствами.

Оптические исследования $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ [1], обнаружившие переходы между состояниями ${}^5T_{2g}$ и 5E_g , позволили оценить расщепление уровней основного триплета ${}^5T_{2g}$ величиной порядка 5000 cm^{-1} . Этот факт свидетельствует о значительных искажениях решетки кристалла вблизи парамагнитной примеси. Характерная температурная зависимость оптических спектров [1] указывает на ян-теллеровскую природу этих искажений. Необходимо отметить, что, согласно [2], вибронная связь орбитального триплета ${}^5T_{2g}$ с e_g -колебаниями должна была бы привести к тетрагональному искажению координационного куба примесного иона, а связь с t_{2g} -колебаниями — к тригональному искажению. Поскольку исследования авторов [1] обнаружили ромбическую анизотропию оптических свойств центров Cr^{2+} , в данном случае, очевидно, в равной степени эффективными являются взаимодействия с колебаниями как тетрагональной, так и тригональной симметрии.

Исследования методом ЭПР кристаллов $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ [3] подтвердили эти выводы. В работе [3] по результатам изучения лигандной сверхтонкой структуры спектров ЭПР была определена молекулярная структура примесного парамагнитного комплекса. Оказалось, что ион Cr^{2+} расположен в центре координационного многогранника, представляющего собой прямую ромбическую призму, в вершинах которой находятся восемь ионов F^- .

Такие же выводы относительно структуры комплексов Cr^{2+} были сделаны при изучении (методом ЭПР)

кристаллов $\text{CaF}_2 : \text{Cr}$ [4,5] и $\text{SrF}_2 : \text{Cr}$ [6]. В работе [6] эти исследования были проведены в широком диапазоне частот, что позволило определить с достаточно высокой точностью практически все параметры спинового гамильтониана (СГ). Что касается исследований в кристаллах $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ [3] и $\text{CaF}_2 : \text{Cr}$ [4,5], то они были выполнены на частотах 9.3 [3,4] и 34 GHz [5], поэтому параметры СГ определялись авторами на основании изучения угловых зависимостей ЭПР-переходов типа $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ и $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$. Поскольку на таких низких частотах наблюдение переходов $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ и $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ оказалось невозможным, большинство полученных в работах [3–5] параметров могло быть определено лишь весьма приблизительно. Так, в [5] расщепления между спиновыми уровнями $|0\rangle$, $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$ были оценены на основе изучения температурной зависимости населенностей спиновых уровней энергии примесного комплекса. При этом некоторые сомнения вызывали значения параметров СГ, полученные в [3]. Они отличались от результатов исследований [5,6] в несколько раз, что казалось маловероятным, если учитывать схожесть молекулярных структур комплексов в этих трех однотипных кристаллах-матрицах.

Таким образом, основной целью настоящей работы явилось уточнение данных [3–5].

1. Эксперимент

Кристаллы $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ были выращены методом Бриджмена в атмосфере гелия с небольшими добавками фтора. В качестве материала тигля для расплава $\text{CdF}_2 : \text{Cr}$ использовался химически чистый графит. Примесь хрома вводилась в расплав в виде хорошо просушенного порошка трехфтористого хрома. Добавление фтора в атмосферу выращивания кристалла диктовалось необходимостью создания нестехиометрического расплава с избыточным содержанием фтора. Это способствовало повышению равновесной концентрации растворенных в расплаве ионов хрома. Как оказалось, именно присутствие в расплаве избыточных ионов фтора является

необходимым условием внедрения хрома в решетку растущего кристалла. Кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Cr}$ выращивались в подобных условиях, но поскольку упругость паров расплава фтористого кальция значительно ниже, чем у CdF_2 , в этом случае для выращивания кристаллов был использован метод Чохральского.

Изучение полученных кристаллов методом ЭПР показало, что в зависимости от условий выращивания в кристалле образуются или преимущественно центры двухвалентного хрома (градиент температуры вблизи фронта кристаллизации больше 50 deg/cm , скорость движения фронта больше 20 mm/h), или (в обратном случае) центры трехвалентного хрома тригональной симметрии, описанные в работе [7].

В некоторых образцах кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Cr}$ были обнаружены слабые сигналы ЭПР, угловые зависимости которых указывали на ромбическую симметрию соответствующих им центров. Повторная рекристаллизация этих образцов позволяла избавляться от присутствия таких центров. С другой стороны, добавление в атмосферу выращивания кристаллов небольшого количества кислорода приводило к увеличению их концентрации. Такого же типа кислородосодержащие центры были обнаружены и в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Cr}$; параметры их спектров ЭПР совпали с данными работы [5], полученными для примесных комплексов $[\text{CrF}_6\text{O}]^{6-}$.

Данное исследование выполнено методом ЭПР на образцах $\text{CdF}_2:\text{Cr}$ и $\text{CaF}_2:\text{Cr}$, содержащих в основном комплексы $[\text{CrF}_4\text{F}_4]^{6-}$. Измерения проводились на частотах 9.3 и 37 GHz (на спектрометре ЭПР E-12 фирмы „Varian“) и в диапазоне 65–300 GHz (на квазиоптическом спектрометре, описанном в работе [8]). Использование в субмиллиметровом диапазоне перестраиваемого по частоте спектрометра позволило прямым методом определить все начальные расщепления в системе спиновых уровней энергии примесного иона Cr^{2+} .

Поскольку относительно представленных в работе [3] величин параметров СГ возникли сомнения, кристаллы $\text{CdF}_2:\text{Cr}^{2+}$ были изучены наиболее тщательно и большая часть данной статьи посвящена результатам изучения именно этих кристаллов. На рис. 1 приведены графики зависимостей частот резонансных электронных переходов типа $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ и $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ от величины внешнего магнитного поля B_0 , построенные при исследовании образцов $\text{CdF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ в субмиллиметровом диапазоне. Точки соответствуют экспериментальным результатам, линии — расчетным значениям. На рисунке рядом с каждой кривой указан тип резонансного перехода, которому соответствует эта кривая. Для упрощения рисунков здесь изображены графики для переходов в системе спиновых уровней энергии лишь той части структурно-эквивалентных центров, ось Z которых параллельна вектору внешнего постоянного магнитного поля B_0 . В действительности наблюдаются также переходы между состояниями еще пяти магнитно-неэквивалентных центров, которые ориентированы относительно вектора B_0 иначе.

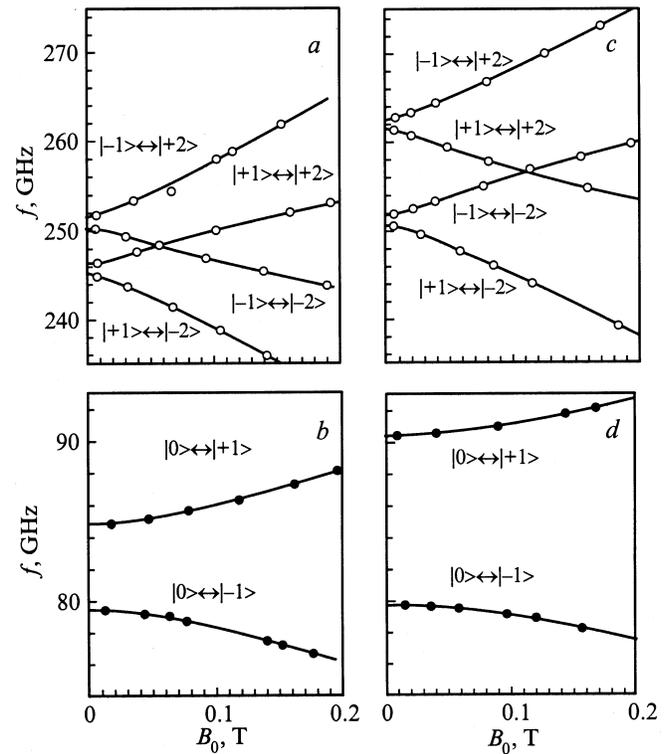


Рис. 1. Графики зависимостей частот резонансных переходов типа $|0\rangle \leftrightarrow |\pm 1\rangle$ и $|\pm 1\rangle \leftrightarrow |\pm 2\rangle$ от величины внешнего магнитного поля B_0 . a, b — $\text{CdF}_2:\text{Cr}^{2+}$, c, d — $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$.

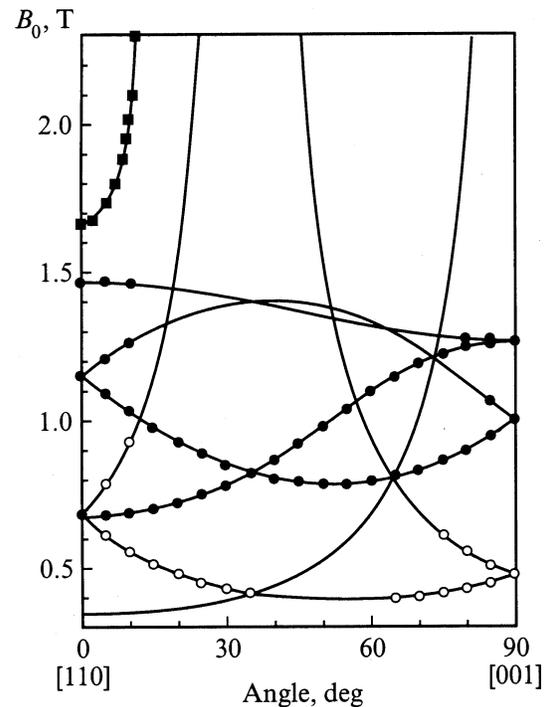


Рис. 2. Угловые зависимости резонансных значений внешнего магнитного поля, полученные при вращении вектора B_0 в плоскости $\langle 110 \rangle$ кристалла $\text{CdF}_2:\text{Cr}^{2+}$ ($T = 4.2 \text{ K}$, $f = 37 \text{ GHz}$). Темные кружки соответствуют электронным переходам $| +1 \rangle \leftrightarrow | -1 \rangle$, светлые кружки — $| +2 \rangle \leftrightarrow | -2 \rangle$, а темные квадраты — $| 0 \rangle \leftrightarrow | -1 \rangle$.

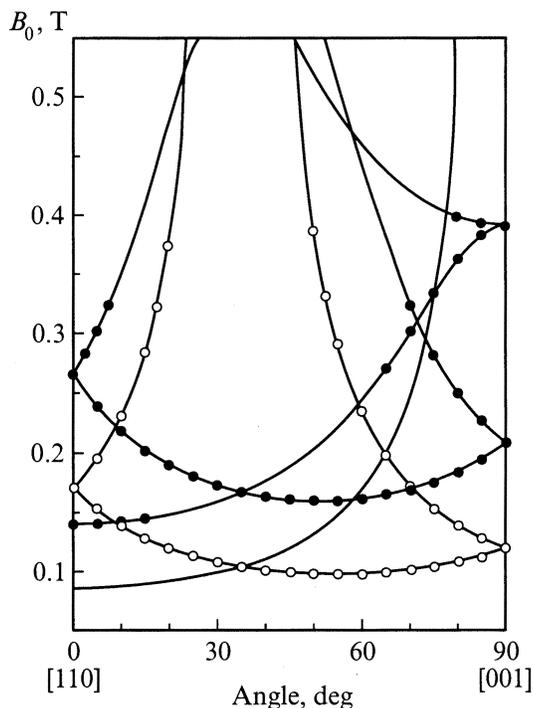


Рис. 3. Угловые зависимости резонансных значений внешнего магнитного поля B_0 , полученные при $T = 4.2$ К на частоте 9.3 GHz для плоскости $\langle 110 \rangle$ кристалла $\text{CdF}_2:\text{Cr}^{2+}$. Темные кружки соответствуют переходам $| + 1 \rangle \leftrightarrow | - 1 \rangle$, светлые — $| + 2 \rangle \leftrightarrow | - 2 \rangle$.

Угловые зависимости резонансных значений внешнего магнитного поля, полученные при вращении вектора \mathbf{B}_0 в плоскости кристалла $\langle 110 \rangle$ при $T = 4.2$ К на частоте 37 GHz, представлены на рис. 2. На этом рисунке показаны переходы как внутри пар спиновых уровней $|\pm 1\rangle$ и $|\pm 2\rangle$, так и между уровнями $|0\rangle$ и $|-1\rangle$. Переходы типа $|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle$ наблюдаются для всех шести магнитно-неэквивалентных центров. Переходы $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ имеют место лишь для одной группы таких центров, в которых вектор \mathbf{B}_0 ориентирован под небольшими углами ($\leq 12-15^\circ$) относительно оси Z . Это объясняется тем, что состояния $|0\rangle$ и $|\pm 1\rangle$ разделены значительным энергетическим интервалом, определяемым в основном величиной параметра начального расщепления b_2^0 (так как $3b_2^0 \gg \beta_e g B_0 \sim 6b_2^2$).

В тех случаях, когда вектор магнитной компоненты электромагнитного поля в резонаторе спектрометра \mathbf{B}_f ориентирован перпендикулярно оси квантования спиновых моментов исследуемых центров, переходы $|2\rangle \leftrightarrow |+2\rangle$ являются „запрещенными“. Однако, поскольку при вращении \mathbf{B}_0 в плоскости кристалла $\langle 110 \rangle$ вектор \mathbf{B}_f имеет ненулевую оставляющую вдоль осей квантования пяти (из шести) групп магнитно-неэквивалентных центров, существовала возможность зарегистрировать соответствующие этим переходам резонансные линии. В действительности это оказалось возможным лишь для

четырёх групп таких центров, для которых угол между осью Z и вектором \mathbf{B}_0 не превышал $50-60^\circ$.

При некоторых ориентациях вектора внешнего магнитного поля (\mathbf{B}_0) относительно главных осей кристаллов ($\text{CdF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{GaF}_2:\text{Cr}^{2+}$) в спектрах ЭПР наблюдалась лигандная сверхтонкая структура (ЛСТС). Лучшее разрешение имело место для переходов $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$; на переходах $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ ЛСТС наблюдалась только в образцах $\text{CdF}_2:\text{Cr}^{2+}$ в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel Y$; частично разрешенная ЛСТС найдена в образцах $\text{CdF}_2:\text{Cr}^{2+}$ на переходе $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel Z$. В большинстве случаев ЛСТС представляла собой пять резонансных линий, относительные интенсивности которых примерно соответствовали распределению $1:4:6:4:1$. Однако в обоих кристаллах-матрицах на переходах $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ наблюдалась также зависимость ширины линий лигандного сверхтонкого квинтета от направления вектора \mathbf{B}_0 .

На рис. 3 представлены угловые зависимости резонансных значений внешнего поля, полученные при $T = 4.2$ К на частоте 9.3 GHz для плоскости $\langle 110 \rangle$. Видно, что в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel \langle 001 \rangle$ в магнитном поле ≈ 0.4 Т должна быть линия, обусловленная переходами $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$. В работе [3] эту линию ошибочно приписали переходу $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1–3 теоретические положения резонансных линий определялись из условия равенства соответствующих разностей собственных значений СГ

$$H = \beta_e B_0 g S + b_2^0 O_2^0 + b_2^2 O_2^2 + b_4^0 O_4^0 + b_4^2 O_4^2 + b_4^4 O_4^4 \quad (1)$$

энергии квантов электромагнитного поля в резонаторе спектрометра. Здесь для кристалла CdF_2 $b_2^0 = -27700 \pm 50$, $|(b_2^2 - 4b_4^2)| = 900 \pm 30$, $b_4^0 \approx 5$, $|b_4^2| = 45 \pm 5$, $g_x = 1.978 \pm 0.005$, $g_y = 1.995 \pm 0.005$, $g_z = 1.946 \pm 0.005$; для кристалла CaF_2 $b_2^0 = -28400 \pm 100$, $|(b_2^2 - 4b_4^2)| = 1800 \pm 50$, $b_4^0 \approx 3$, $|b_4^2| = 25 \pm 10$, $g_x = 1.97 \pm 0.01$, $g_y = 1.98 \pm 0.01$, $g_z = 1.94 \pm 0.01$ (параметры b_n^m в МГц).

СГ (1) представлен в системе координат, оси которой ориентированы относительно главных осей кристалла следующим образом: $X \parallel \langle 001 \rangle$, $Y \parallel \langle 1-10 \rangle$, $Z \parallel \langle 110 \rangle$. При этом выбор оси Z был обусловлен требованием, чтобы модуль коэффициента b_2^0 перед спиновым оператором O_2^0 в гамильтониане (1) имел максимальное значение. Гамильтонианы для остальных пяти центров могут быть получены с помощью преобразований кубической группы симметрии.

В процессе выполнения расчетов возникли сомнения в возможности однозначного определения всех восьми параметров СГ (1). Для исследования этого вопроса была найдена приближенная система линейных уравнений, в которых параметры b_2^0 , b_2^2 , b_4^0 , b_4^2 , b_4^4 , g_x , g_y и g_z являются неизвестными, т.е. использован метод

наименьших квадратов, сформулированный в первом порядке теории возмущений. Для этого матрица СГ (1) определялась на собственных функциях „укороченного“ гамильтониана

$$H^{(0)} = \beta_e B_0 g^{(0)} S + (b_2^0)^{(0)} O_2^0 + (b_2^2)^{(0)} O_2^2, \quad (2)$$

где $(b_2^0)^{(0)}$ и $(b_2^2)^{(0)}$ — приближенные значения параметров b_2^0 и b_2^2 , которые можно определить, например, из расщеплений спиновых уровней энергии при $B_0 = 0$ (рис. 1). После этого (по спектрам ЭПР, зарегистрированным на частоте 37 GHz) находятся приближенные значения компонент g -тензора: $g_i^{(0)}$ ($i = x, y, z$). Затем для необходимого набора экспериментальных точек на угловых зависимостях B_0 (res) записываются исходные приближенные равенства, служащие основой для определения коэффициентов совместной системы уравнений в методе наименьших квадратов. В этих приближенных равенствах соответствующие разности диагональных матричных элементов СГ (1), представленного на собственных функциях СГ (2), приравниваются к энергии кванта электромагнитного колебания резонансной частоты.

Оказалось, что детерминант матрицы коэффициентов близок к нулю; это указывает на то, что наличие неизбежных экспериментальных ошибок не позволяет однозначно определить параметры СГ (1). В частности, найдена линейная зависимость между столбцами матрицы коэффициентов при неизвестных b_2^2 и b_4^2 . Эта линейная зависимость приближенно соответствует величине $(b_2^2 - 4b_4^2)$. Установлено также, что если набор экспериментальных точек ограничивается переходами $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ и $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$, то решения системы уравнений становятся чрезвычайно чувствительными к ошибкам эксперимента. В реальном случае такие расчеты позволяют определить с удовлетворительной точностью величины наиболее существенных параметров СГ (1): b_2^0 , $(b_2^2 - 4b_4^2)$, g_x , g_y и g_z ; остальные параметры могут быть получены со значительно меньшей относительной точностью.

Анализ расщеплений в ЛСТС спектров ЭПР позволил найти параметры гамильтониана лигандного сверхтонкого взаимодействия (ЛСТВ) электронного магнитного момента исследуемого центра с ядерными магнитными моментами ближайших к примесному хрому ионов фтора. В рассматриваемом случае этот гамильтониан имеет следующий вид:

$$H_{shfi} = \sum_i S A^{F(i)} I^{F(i)}, \quad (3)$$

где S — оператор электронного спинового момента; $A^{F(i)}$ — тензор ЛСТВ с ионами $F^-(i)$, $I^{F(i)}$ — оператор спинового момента ядра иона $F^-(i)$. Для описания лигандных сверхтонких расщеплений в спектре ЭПР гамильтониан (3) должен быть учтен одновременно с гамильтонианом ядерного зеемановского взаимодействия

(взаимодействия внешнего магнитного поля с магнитным моментом ядра иона $F^-(i)$)

$$H_{NZ} = - \sum_i g_N \beta_N B_0 I^{F(i)}, \quad (4)$$

где g_N и β_N — g -фактор и магнетон ядра этого иона.

Как следует из данных эксперимента, на каждом центре явно наблюдается взаимодействие лишь с четырьмя эквивалентными ионами фтора. Эти ионы лежат в одной плоскости с примесным ионом Cr^{2+} ; данная плоскость совпадает с координатной плоскостью XOY и параллельна одной из шести плоскостей $\langle 110 \rangle$ кристалла. Симметрия ЛСТВ с каждым из этих четырех ионов фтора соответствует группе C_s , а симметрия парамагнитного комплекса в целом — группе D_{2h} . Этот вывод подтверждается и угловыми зависимостями B (res), полученными на частотах 9.3, 37 GHz и в субмиллиметровом диапазоне. Известно (см., например, [5]), что в случаях больших начальных расщеплений спиновых уровней энергии лигандное сверхтонкое расщепление линий ЭПР на электронных переходах $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ определяется преимущественно тремя компонентами (A_{ZX} , A_{ZY} и A_{ZZ}) тензора $A^{F(i)}$ и очень слабо зависит от направления внешнего магнитного поля. Если лиганды лежат в плоскости XOY , то $A_{ZY} = A_{ZX} = 0$ и измеренные значения расщеплений в ЛСТС спектров ЭПР позволяют определить лишь одну компоненту тензора $A^{F(i)}$ (т. е. компоненту A_{ZZ} , которая соответствует перпендикулярной компоненте A_{\perp} этого же тензора $A^{F(i)}$, если его представить в „локальной“ системе координат с осью Z' вдоль связи $\text{Cr}^{2+}-\text{F}^-(i)$). Действительно, анализ лигандных расщеплений в спектрах ЭПР, полученных на частотах 9.3 и 37 GHz на переходе $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$, показал, что во всех экспериментальных точках наблюдается примерно одинаковое лигандное сверхтонкое расщепление ядерных уровней энергии. Величина этого расщепления на электронном уровне $|M\rangle$ определяется приближенным равенством

$$\delta E_M \cong \{(\langle S_Z \rangle^2 A_{\perp}^2 + f_L^2) - 2A_{\perp} f_L \langle S_Z \rangle_M \cos \alpha\}^{-1/2}, \quad (5)$$

где $\langle S_Z \rangle_M$ — среднее значение электронного оператора S_Z в состоянии $|M\rangle$, соответствующем одному из двух электронных уровней, между которыми наблюдается резонансный переход ($M = +2$ или -2); $f_L = g_N \beta_N B_0$ (res) — частота ларморовской прецессии ядер фтора во внешнем магнитном поле; α — угол между осью Z и направлением вектора внешнего магнитного поля; $A_{\perp} \langle S_Z \rangle_M \gg f_L$.

Равенство (5) с высокой точностью удовлетворяется в слабом внешнем магнитном поле (ЭПР на частоте 9.3 GHz) и, как показали расчеты, в данном случае может быть использовано также при анализе ЛСТС спектров ЭПР на частоте 37 GHz. С его помощью найдено, что в кристаллах $\text{CdF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ $|A_{\perp}| = 40 \pm 4$ MHz, в $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ $|A_{\perp}| = 42 \pm 5$ MHz (последнее совпадает с данными работы [5]). Компонента тензора ЛСТВ

$A'_{ZZ} \approx A_{\parallel}$ (штрих означает локальную систему координат) для кристалла $\text{CdF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ была определена из ЛСТС спектра ЭПР, соответствующего электронному переходу $|+1\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ в ориентации $\mathbf{B}_0 \parallel Y$. Оказалось, что $|A_{\parallel}| = 20 \pm 8$ МГц. В кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Cr}^{2+}$ величину этого параметра определить не удалось, поскольку здесь ЛСТС наблюдалась лишь на переходах $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$.

Что касается взаимодействия с остальными четырьмя ближайшими лигандами, то их влияние на вид спектров ЭПР было обнаружено на переходах $|+2\rangle \leftrightarrow |-2\rangle$ в виде угловой зависимости ширины линий ЛСТС спектров ЭПР.

Исходя из изложенных выше фактов, можно утверждать, что модели изученных центров в кристаллах CdF_2 и CaF_2 совпадают с моделью комплекса примесного двухвалентного хрома в кристалле SrF_2 [6]. Значительные отличия в величинах параметров тонкой структуры спектров ЭПР в кристаллах CdF_2 , определенных в настоящей работе и в [3], могут быть объяснены ошибочной интерпретацией авторами [3] наблюдавшихся ими спектров. По-видимому, это произошло из-за отсутствия у авторов [3] необходимого набора экспериментальных данных.

Список литературы

- [1] W. Ulrici. Phys. Stat. Sol. (b) **84**, K155 (1977).
- [2] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. Наука, М. (1983).
- [3] R. Jablonski, M. Domanska, B. Krukowska-Fulde. Mat. Res. Bull. **8**, 749 (1973).
- [4] J.M. Baker, W. Hayes, D.A. Jones. Proc. Phys. Soc. **73**, 942 (1959).
- [5] P.V. Oliete, V.M. Orera, P.J. Alonso. Phys. Rev. **B53**, 6, 3047 (1996).
- [6] М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров, М.Л. Попов. ФТТ **37**, 3, 806 (1995).
- [7] R. Alcala, P.J. Alonso, V.M. Orera, H.V. den Hartog. Phys. Rev. **B32**, 6, 4158 (1985).
- [8] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov. Appl. Magn. Res. **2**, 3, 571 (1991).