

08,04

Моноклинные центры редкоземельных S-ионов в кристаллах ортоалюмината иттрия

© В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, Г.Р. Асатрян², А.Г. Петросян³, К.Л. Ованесян³, А.В. Фокин¹

¹ Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

E-mail: Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2017 г.)

В кристаллах $YAlO_3$, легированных европием и цирконием, исследован спектр ЭПР моноклинных центров Gd^{3+} и Eu^{2+} , замещающих ионы иттрия. Определены параметры тонкой структуры указанных центров. Для центров с изотопом ^{151}Eu определены параметры сверхтонкого взаимодействия, обсуждается сверхтонкая структура центров с изотопом ^{153}Eu .

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ для Уральского федерального университета и гранта Госкомитета по науке Армении 15RF-003. Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования „Современные нанотехнологии“ Уральского федерального университета.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44852.052

1. Введение

Кристаллы ортоалюмината иттрия ($YAlO_3$), как и иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), активированные редкоземельными элементами, являются хорошими лазерными материалами и активно используются в квантовой электронике. Возможно одновременное легирование $YAlO_3$ редкоземельными ионами и ионами группы переходных металлов большой концентрации, заметно расширяющее свойства материала. Кроме того, кристаллы ортоалюмината иттрия, легированные ионами Ce^{3+} и Eu^{2+} , оказались замечательными материалами для сцинтилляторов, применяемых в качестве детекторов ионизирующих излучений в астрофизике, медицинской аппаратуре и физике высоких энергий. Для оптимизации параметров этих материалов необходима информация о природе и структуре дефектов в реальных кристаллах, которая может быть получена с помощью магнитного резонанса.

Энергетическая структура основного состояния примесных центров Cr^{3+} [1,2], Fe^{3+} [3], Gd^{3+} [3–5], Ce^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} [6], Tm^{3+} [7] в $YAlO_3$ и их атомная структура (в частности, локализация) уже были исследованы методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Настоящая работа представляет магниторезонансное исследование в кристаллах алюмината иттрия высокоспиновых центров редкоземельных S-ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} .

2. Методика эксперимента

В работе исследованы монокристаллы алюмината иттрия с европием ($YAlO_3 : Eu$), выращенные методом вер-

тикальной направленной кристаллизации [8,9] с использованием высокочистых исходных компонентов-оксидов и молибденовых контейнеров ($T_m[YAlO_3] = 1916^\circ C$). Для стабилизации в кристаллической решетке достаточных количеств центров Eu^{2+} в расплав дополнительно вводилась четырехвалентная примесь (Zr^{4+}) в виде оксида ZrO_2 , кристаллизация проводилась в сильно восстановительной атмосфере (Ar/H_2). Образец, отобранный для исследований, был получен из расплава, соответствующего по составу $Y_{1-x-y}Eu_xZr_yAlO_3$ ($x = 0.02$, $y = 0.002$), и имел желтоватый оттенок. В приближении участия всех ионов Zr^{4+} в стимулировании валентных переходов $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ концентрация Eu^{2+} в образце составляла около 0.2 at%. Как показали результаты исследований, изложенные далее, в образце в виде неконтролируемых примесей присутствовали также ионы Cr^{3+} и Gd^{3+} .

Измерения спектров ЭПР неориентированных образцов проводились при комнатной температуре на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker. Ориентация образцов в резонаторе спектрометра производилась с помощью штатного одноосного автоматического гониометра и приспособления, позволяющего вращать образец в вертикальной плоскости. Для достижения выделенных ориентаций ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b} , \mathbf{c} , где \mathbf{B} — индукция магнитного поля, \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — кристаллографические направления) использовались угловые зависимости положений переходов наблюдаемых в кристалле центров Cr^{3+} и Gd^{3+} , полученные авторами [1–3].

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Кристаллы $YAlO_3$ имеют структуру искаженного перовскита с пространственной группой $Pbnm$ (D_{2h}^{16}) и параметрами элементарной ячейки $a = 5.176 \text{ \AA}$, $b = 5.332 \text{ \AA}$, $c = 7.356 \text{ \AA}$. Четыре позиции иттрия попарно связаны операцией инверсии и отражением в плоскостях ca и cb . Примесные редкоземельные ионы Gd^{3+} и Eu^{2+} (электронные спины $S = 7/2$) в этом кристалле естественно замещают „квазиредкоземельные“ ионы иттрия в позициях, имеющих единственную операцию симметрии — отражение в плоскости ab (группа точечной симметрии C_s). В случае нелокальной зарядовой компенсации примесного иона будут существовать два магнитно-неэквивалентных центра Eu^{2+} (а также Gd^{3+}), которые становятся эквивалентными только в плоскостях ac и bc .

Как уже отмечалось выше, кроме переходов моноклинных центров Eu^{2+} в исследуемых образцах наблюдались сигналы центров Cr^{3+} и Gd^{3+} (рис. 1, 2). Добываясь путем вращения образца слияния сигналов от магнитно-неэквивалентных центров Cr^{3+} , Gd^{3+} и Eu^{2+} , мы получили спектры при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$. Для получения ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ необходимо было достичь наряду со слиянием неэквивалентных спектров еще и экстремальности положений сигналов. Кроме того, была измерена угловая зависимость вида спектра при вращении магнитного поля в плоскости, близкой к ab , с шагом 5° (рис. 3), а затем 2° .

3.1. $YAlO_3 : Gd^{3+}$. Для подтверждения адекватности соотношения полученных ориентаций и кристаллографических направлений была проведена оптимизация параметров спинового гамильтониана с учетом экспериментальных положений переходов центров Gd^{3+} . Моноклинный спиновый гамильтониан в определении [10] в системе координат $x \parallel \mathbf{a}$, $y \parallel \mathbf{b}$, $z \parallel \mathbf{c}$ имеет следующий вид:

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{22}O_{22} + c_{22}\Omega_{22}) + 1/60(b_{40}O_{40} + b_{42}O_{42} + c_{42}\Omega_{42} + b_{44}O_{44} + c_{44}\Omega_{44}) + 1/1260 \sum_m b_{6m}O_{6m}, \quad (1)$$

где g — g -фактор, β — магнетон Бора, O_{nm} и Ω_{nm} — косинусоидальные и синусоидальные спиновые операторы Стивенса [10], b_{nm} и c_{nm} — параметры тонкой структуры. В используемой системе координат параметры тонкой структуры двух магнитно-неэквивалентных центров Gd^{3+} отличаются знаками c_{nm} . Полученные нами величины параметров представлены в табл. 1, где также приведены результаты авторов [3–5]. Параметры шестого ранга (последнее слагаемое в выражении (1)) оказались очень малыми и поэтому не приводятся.

Отметим, что не приведенные в табл. 1 величины b_{4m} из [3] были на три порядка меньше значений b_{2m} , а система координат повернута вокруг оси z в плоскости ab

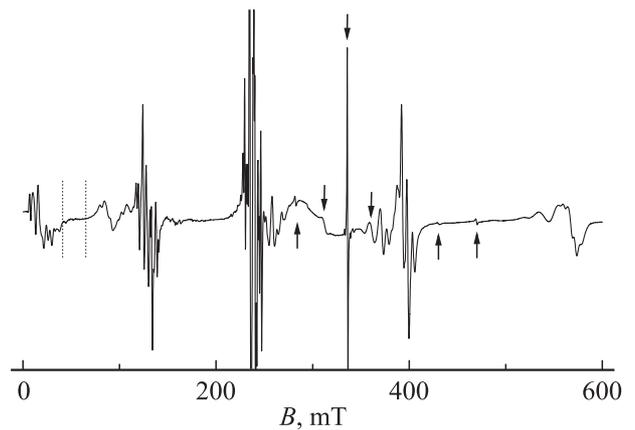


Рис. 1. Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) $YAlO_3 : Eu, Zr$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ на частоте 9448 МГц. Верхние стрелки показывают сигналы Cr^{3+} , нижние — Gd^{3+} . Область спектра, выделенная пунктирными линиями, приведена на рис. 7, b.

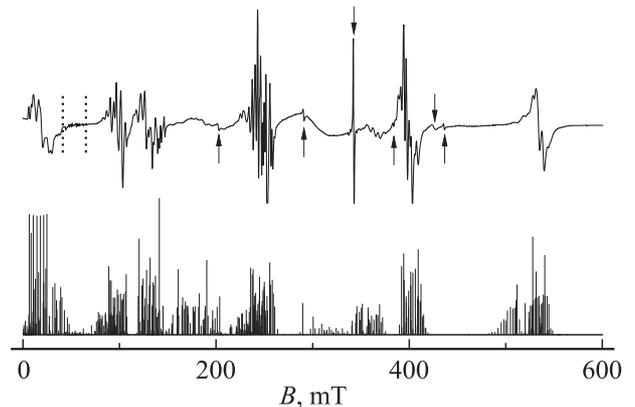


Рис. 2. Спектр ЭПР $YAlO_3 : Eu, Zr$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ на частоте 9449 МГц и расчетная сверхтонкая структура для изотопа ^{151}Eu . Верхние стрелки показывают сигналы Cr^{3+} , нижние — Gd^{3+} . Область спектра, выделенная вертикальными пунктирными линиями, приведена на рис. 7, a.

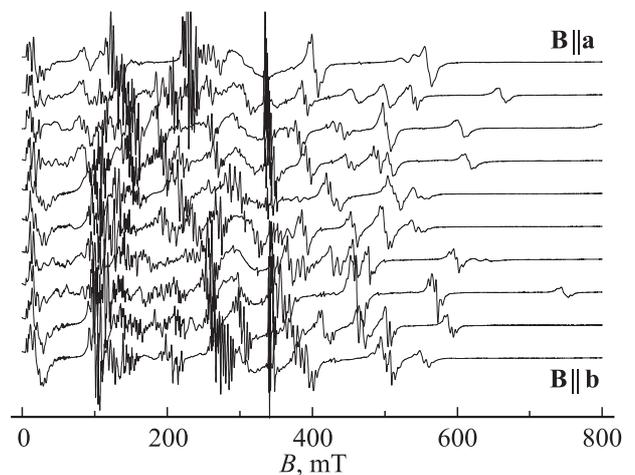


Рис. 3. Ориентационное поведение спектра $YAlO_3 : Eu, Zr$ при вращении магнитного поля в плоскости, близкой к ab .

на угол $\Delta\varphi = (1/2) \arctan(c_{22}/b_{22}) = 28^\circ$, в результате чего параметр c_{22} обращается в нуль, т.е. тензор второго ранга спинового гамильтониана приобретает более симметричную ромбическую структуру. Величины $\Delta\varphi$, соответствующие параметрам, полученным нами и авторами [4,5], также приведены в табл. 1.

Следует заметить, что при повороте системы координат на угол, обнуляющий значение c_{22} , параметры c_{4m} и c_{6m} не исчезают, и, следовательно, спиновый гамильтониан остается моноклинным. Величина $(b_{22}^2 + c_{22}^2)^{0.5}$ при поворотах системы координат вокруг оси z остается постоянной и в работах, упомянутых в табл. 1, практически не различается. Аналогичные отклонения магнитной оси низкоспиновых редкоземельных ионов от оси a в плоскости ab получены авторами [6,7]: 41.4° для Er^{3+} , 30.5° для Nd^{3+} , 31.8° для Ce^{3+} и 55° для Tm^{3+} .

На рис. 4 сплошными кривыми показано ориентационное поведение положений переходов одного из магнитно-неэквивалентных центров Gd^{3+} , соответствующее параметрам из табл. 1. Угловые зависимости для второго центра, параметры которого отличаются знаками c_{nm} , показаны штриховыми кривыми. Небольшое число экспериментальных точек на рис. 4 в ориентациях магнитного поля, отличных от $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$, обусловлено, как видно из рис. 1–3, сложностью регистрации слабых сигналов Gd^{3+} на фоне интенсивных сигналов Eu^{2+} .

Согласие полученных нами параметров и угловых зависимостей с результатами [4,5] свидетельствует о правильной идентификации спектров с направлениями в кристалле и, следовательно, о возможности использо-

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана центров Gd^{3+} в YAlO_3 в системе координат $x \parallel \mathbf{a}$, $y \parallel \mathbf{b}$, $z \parallel \mathbf{c}$ (среднеквадратичное отклонение расчетных частот от экспериментальных $F(N)$, где N — число использованных экспериментальных положений сигналов, и параметры b_{nm} , c_{nm} приведены в МГц, $\Delta\varphi$ — угол поворота системы координат, приводящего к обнулению c_{22})

Параметры	Лит. ссылка		
	[4,5]	[3]*	Наст. раб.
g	1.992		1.991
b_{20}	-334.8**	278.7	-245**
b_{22}	1621.4	-2926.0	1805
c_{22}	2432.2	0	2367
b_{40}	19.0		34
b_{42}	-69.0		-227
c_{42}	-170.1		-17
b_{44}	-123.3		-163
c_{44}	99.9		146
$(b_{22}^2 + c_{22}^2)^{0.5}$	2923	2926	2976
$F(N)$	5(100)		43(17)
$\Delta\varphi, \text{deg}$	28	28	26.5

Примечание. * Система координат повернута вокруг оси z на 28° . ** Знак b_{20} не определялся.

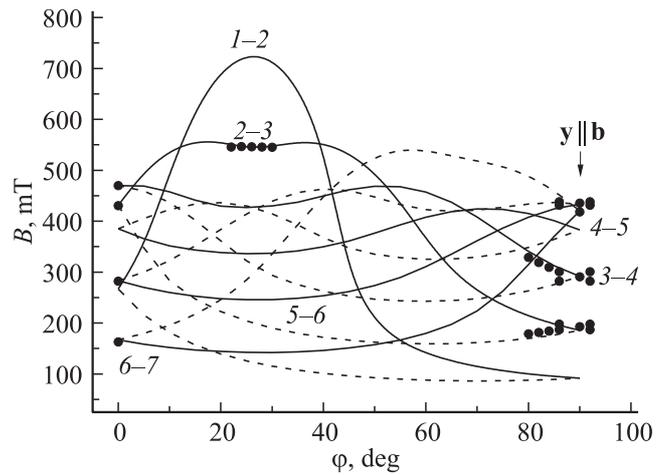


Рис. 4. Угловая зависимость положений переходов моноклинных центров Gd^{3+} вблизи плоскости ab . Сплошные кривые — расчет с параметрами из табл. 1, штриховые — расчет с c_{nm} , имеющими противоположные знаки, точки — эксперимент. Цифры около кривых — номера уровней, между которыми происходят соответствующие переходы (нумерация снизу).

вания экспериментальных спектров в ориентациях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ для определения параметров, описывающих неизвестный ранее центр Eu^{2+} в неориентированных кристаллах алюмината иттрия.

3.2. $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{2+}$. Как видно из рис. 1–3, сигналы центров Eu^{2+} (ядерные спины изотопов ^{151}Eu , ^{153}Eu равны $5/2$, естественная распространенность 48 и 52% соответственно) характеризуются различной формой линии. Среди них можно выделить сигналы с довольно разрешенной, но несимметричной сверхтонкой структурой (СТС), широкие и практически бесструктурные, а также сигналы промежуточной формы.

Похожая ситуация для центров Eu^{2+} имеет место в иттрий-алюминиевом [11] и лутеций-алюминиевом [12] гранатах. Представленный на рис. 2 оценочный расчет СТС для изотопа ^{151}Eu с константой сверхтонкого взаимодействия $A \approx -100 \text{ МГц}$ [11,12] и параметрами тонкой структуры, определенными далее, однозначно свидетельствует о том, что разная форма сигналов в спектре центров Eu^{2+} в YAlO_3 обусловлена в первую очередь различной сверхтонкой структурой (количество компонент, их интенсивности и взаимное расположение) на разных электронных переходах. Необходимость учета СТС от изотопа ^{153}Eu еще больше затрудняет возможность соотнесения расчетных и экспериментальных положений электронно-ядерных переходов и делает невозможным одновременное определение параметров спинового гамильтониана, описывающих тонкую и сверхтонкую структуры центров Eu^{2+} с использованием матрицы энергии 48 порядка $((2S + 1)(2I + 1))$.

В связи с этим параметры тонкой структуры определялись с использованием матрицы энергии восьмого порядка для гипотетического изотопа Eu^{2+} с нулевым

ядерным спином, за резонансные положения которого на разных электронных переходах брались значения магнитного поля, приближенно соответствующие центрам СТС. Для описания спектра использовалась система координат $X \parallel a, Y \parallel c, Z \parallel b$. В этой системе спиновый гамильтониан тонкой структуры имеет вид

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22}) + 1/60(b_{40}O_{40} + b_{41}O_{41} + b_{42}O_{42} + b_{43}O_{43} + b_{44}O_{44}) + 1/1260 \sum_m b_{6m}O_{6m}, \quad (2)$$

где обозначения величин такие же, как в (1), но параметры тонкой структуры двух магнитно-неэквивалентных центров Eu^{2+} различаются знаками b_{nm} с нечетными проекциями m . Результат оптимизации методом наименьших квадратов параметров (2) с использованием 22 резонансных положений при $\mathbf{V} \parallel a, \mathbf{V} \parallel b, \mathbf{V} \parallel c$ приведен в табл. 2. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных частот от расчетных $F = 45$ МГц, что довольно велико, но легко объясняется используемым способом определения резонансных магнитных полей для переходов гипотетического изотопа Eu^{2+} . Параметры шестого ранга погрешности определения и поэтому не приводятся.

Для подтверждения адекватности параметров гамильтониана (2) проведено сравнение экспериментальных угловых зависимостей положений переходов гипотетического изотопа Eu^{2+} с расчетными (рис. 5). Обнаружено, что спектры при $\mathbf{V} \parallel b$ хорошо согласуются, тогда как при $\mathbf{V} \parallel a$ они могут быть объяснены лишь при допущении, что экспериментальная угловая зависимость на рис. 5 получена при $\varphi \approx 15^\circ$. В связи с этим полярная зависимость положений переходов (сплошные кривые на рис. 5) была рассчитана с параметрами из табл. 2 при $\varphi = 15^\circ$.

Поворот системы координат на угол $\Delta\theta = 20.6^\circ$ вокруг оси Y приводит к обращению в нуль параметра

Таблица 2. Параметры спинового гамильтониана моноклинных центров Eu^{2+} (b_{nm} в МГц) в двух системах координат (вторая повернута вокруг Y на угол 20.6°).

Параметры	$X \parallel a, Y \parallel c, Z \parallel b$	$\Delta\theta = 20.6^\circ$
g	1.9905	1.9905
b_{20}	1592*	2147
b_{21}	5908	0
b_{22}	-1974	2529
b_{40}	1	-58
b_{41}	-324	-229
b_{42}	-178	-54
b_{43}	-384	-236
b_{44}	-125	-73

Примечание. * Предполагается, что $b_{20} > 0$.

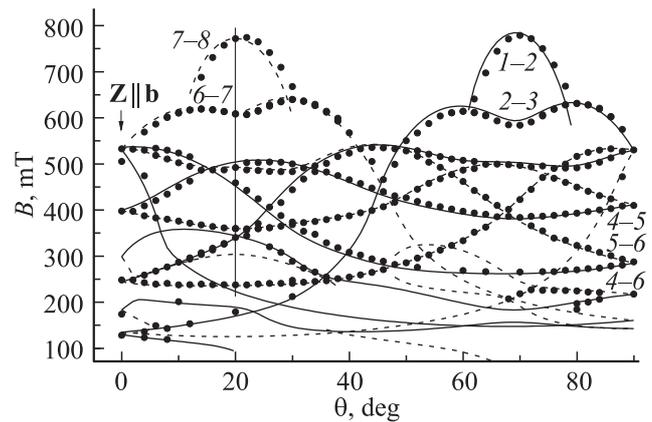


Рис. 5. Полярная зависимость положений переходов моноклинных центров Eu^{2+} при $\varphi = 15^\circ$. Сплошные кривые — расчет с параметрами из табл. 2, штриховые — расчет с b_{nm} противоположного знака (при нечетном m), точки — эксперимент.

тонкой структуры b_{21} , отвечающего за отличие моноклинного тензора второго ранга от ромбического; величины остальных параметров после поворота приведены в табл. 2. На рис. 5 указанный поворот соответствует сдвигу оси Z в позицию, помеченную вертикальной прямой. Как видно, даже для высокополевых переходов угловые зависимости не совсем симметричны относительно новой оси Z , для низкополевых переходов асимметрия еще больше. Следовательно, центры Eu^{2+} после поворота остаются моноклинными, при этом их отличие от ромбической симметрии заметно больше, чем у центров Gd^{3+} . Следует заметить, что определенные здесь и в работах [3–7] величины поворота системы координат, приводящего к уменьшению числа параметров тонкой структуры, невозможно просто связать со структурой окружения редкоземельного иона [3].

Сложная СТС, наблюдаемая даже в ориентациях магнитного поля вдоль кристаллографических осей a, b, c (рис. 1–3), очень затрудняет определение параметров, описывающих сверхтонкую структуру изотопов ^{151}Eu и ^{153}Eu . Наиболее простая структура (шесть эквидистантных линий примерно равной интенсивности) для изотопов европия может наблюдаться на переходах между практически чистыми состояниями. Как показали оценочные расчеты СТС для изотопа ^{151}Eu (рис. 2), таких переходов в ориентации $\mathbf{V} \parallel b$ всего два. На рис. 6, где показаны все переходы для гипотетического изотопа Eu , они выделены жирными отрезками. Но переход в уровнях 5–7 (нумерация снизу) практически совпадает по полю с переходом в уровнях 4–6, в связи с чем идентификация электронно-ядерных переходов и оценка величины сверхтонкого взаимодействия изотопа $^{151}Eu^{2+}$ при $\mathbf{V} \parallel b \parallel Z$ оказались возможными лишь на переходе 7–8 в поле ~ 530 мТ (рис. 6). Переход 7–8 — это сильно запрещенный переход (с $\Delta M \approx 7$, где M — проекция электронного спина), поэтому его интенсивность много

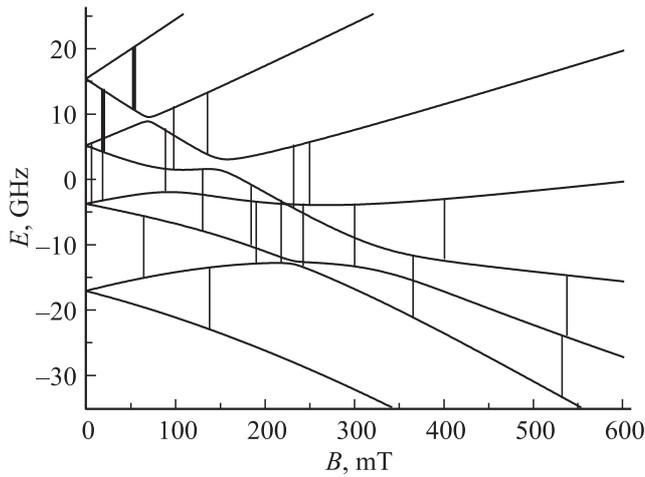


Рис. 6. Уровни энергии и ЭПР-переходы для гипотетического изотопа Eu с нулевым ядерным спином при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{Z}$ на частоте 9449 МГц.

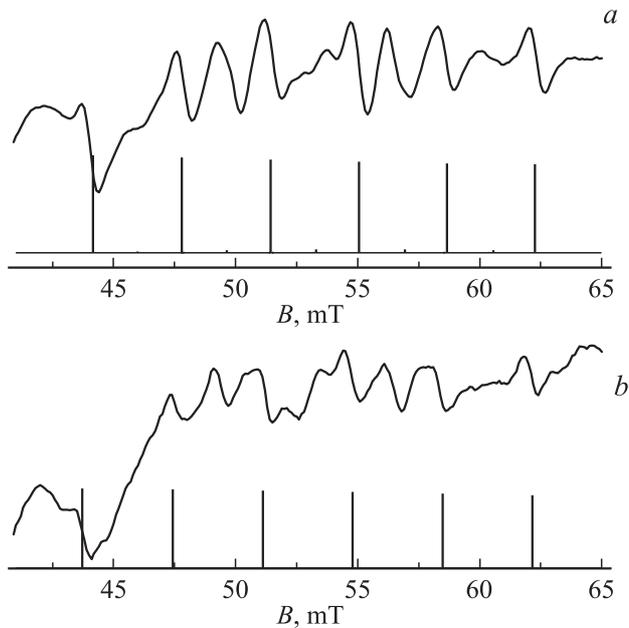


Рис. 7. Экспериментальная и расчетная СТС для изотопа ^{151}Eu . *a* — для перехода 7–8 при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ ($\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) на частоте 9449 МГц, *b* — для перехода 1–2 при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) на частоте 9448 МГц.

меньше (рис. 2), чем у большинства других переходов в этой ориентации. Выделенная пунктирными линиями область спектра рис. 2 показана на рис. 7, *a*.

При $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ ($\theta = 90^\circ$, $\varphi = 0^\circ$) идентификация электронно-ядерных переходов ^{151}Eu оказалась возможной тоже только на одном электронном переходе. Это также запрещенный переход с $\Delta M \approx 7$ еще меньшей интенсивности, но только в уровнях 1–2, регистрируемый в том же магнитном поле (выделенная область спектра на рис. 1), что и переход в уровнях 7–8 при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$ ($\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$). Близость резонансных положений переходов

1–2 и 7–8 в двух ориентациях обусловлена тем, что в случае $b_{22} \approx b_{20}$ при повороте магнитного поля на 90° происходит опрокидывание системы уровней энергии. Такой эффект наблюдался в [11]. Сверхтонкая структура перехода 1–2 при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ представлена на рис. 7, *b*.

В общем случае для описания СТС изотопов Eu^{2+} необходимо кроме сверхтонкого учесть еще и квадрупольное взаимодействие, описываемое параметром Q . Его влияние заключается в нарушении эквидистантности интенсивных линий СТС и появлении слабых компонент в промежутках между основными. Сходство СТС ионов ^{151}Eu (рис. 7, *a* и *b*) на указанных выше переходах в ориентациях $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b} \parallel \mathbf{Z}$ и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a} \parallel \mathbf{X}$ (шесть эквидистантных линий) дает основание утверждать, что константа Q для ^{151}Eu много меньше константы сверхтонкого взаимодействия и может не учитываться. Численной минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных частот от экспериментальных для двенадцати значений магнитного поля (рис. 7, *a, b*) с использованием матрицы энергии 48 порядка получена величина $A = -95(3)$ МГц. Знак константы A выбран по аналогии с [11,12]. Влияние константы квадрупольного взаимодействия Q на СТС переходов, использованных для оценки константы A , должно проявляться начиная со значения $\pm(20-30)$ МГц.

У изотопа ^{153}Eu ядерный магнитный момент примерно в 2,2 раза меньше, чем у ^{151}Eu , поэтому в простейших случаях шесть линий СТС ^{153}Eu должны располагаться между четырьмя средними компонентами СТС ^{151}Eu . Зато квадрупольный момент ^{153}Eu в ~ 2.5 раза больше, чем у ^{151}Eu . С учетом оценочных значений константы квадрупольного взаимодействия для ^{151}Eu получаем величину отношения $A/Q \approx 1$ для ^{153}Eu в YAlO_3 . При таком соотношении расчетная структура должна состоять из полутора десятков неэквидистантных и соизмеримых по интенсивности компонент, которые частично перекрываются с переходами СТС ^{151}Eu , что делает практически невозможным ее соотнесение с экспериментальным спектром (рис. 7, *a, b*).

По-видимому, точное определение параметров, описывающих СТС Eu^{2+} в алюминате иттрия, будет возможно только в кристаллах YAlO_3 , обогащенных изотопами ^{153}Eu или ^{151}Eu .

4. Заключение

В неориентированных монокристаллах алюмината иттрия, легированного европием и цирконием, при комнатной температуре исследован спектр парамагнитного резонанса моноклинные центры Gd^{3+} (неконтролируемая примесь) и Eu^{2+} , замещающих ионы иттрия с симметрией C_s . Путем сравнения наблюдаемых спектров Gd^{3+} с результатами коллег из Казанского университета установлены кристаллические оси образцов. Определены параметры тонкой структуры центров Gd^{3+} и Eu^{2+} ,

для центров Eu^{2+} осуществляется нелокальная компенсация заряда. Для центров европия с изотопом ^{151}Eu определены параметры сверхтонкого взаимодействия, обсуждается СТС центров с изотопом ^{153}Eu .

Список литературы

- [1] A. Pinto, N.Z. Sherman. *J. Magn. Res.* **6**, 422 (1972).
- [2] M. Yamaga, H. Takeuchi, T.P.J. Han, B. Henderson. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 8097 (1993).
- [3] R.L. White, G.F. Herrmann, J.W. Carson, M. Mandel. *Phys. Rev. A* **136**, 231 (1964).
- [4] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, А.А. Галеев, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, В.А. Аккерман, Г.А. Ермаков. *Кристаллография* **34**, 893 (1989).
- [5] Н.М. Хасанова, Н.М. Низамутдинов, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, В.А. Аккерман, Г.А. Ермаков, А.А. Маркелов. *Физика минералов и их синтетических аналогов*. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1988). С. 73.
- [6] Г.Р. Асатрян, J. Rosa. *ФТТ* **44**, 830 (2002).
- [7] Г.Р. Асатрян, А.П. Скворцов, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **55**, 958 (2013).
- [8] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. *Современная кристаллография*. Наука, М. (1980). 337 с.
- [9] A.G. Petrosyan, G.O. Shirinyan, K.L. Ovanesyan, C. Pedrini, C. Dujardin. *J. Cryst. Growth* **198/199**, 492 (1999).
- [10] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, М. (1972). С. 121.
- [11] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян, А.В. Фокин, Г.С. Шакуров. *ФТТ* **58**, 2406 (2016).
- [12] В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* **59**, 1323 (2017).