

Гистерезис намагниченности магнитных нанокластеров V_{15} в переменном магнитном поле

© А.С. Мищенко, А.К. Звездин*, В. Barbara**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119889 Москва, Россия
E-mail: smischenko@yahoo.com

* Институт общей физики Российской академии наук,
119991 Москва, Россия
E-mail: zvezdin@nnet.org

** Laboratoire de Magnetisme Louis Neel, CNRS, BP 166,
38042-Grenoble, France
E-mail: barbara@labs.polycnrs-gre.fr

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2001 г.
В окончательной редакции 9 апреля 2002 г.)

Исследован механизм возникновения гистерезиса намагниченности суперпарамагнитных систем в нарастающем (спадающем) во времени магнитном поле. Используемая модель основана на рассмотрении неравновесных термодинамических свойств суперпарамагнитных систем, а именно на различии температур спиновой подсистемы и решетки, возникающем в переменном магнитном поле. Показано, что температура спиновой подсистемы, а следовательно, и намагниченность систематически „отстают“ от изменяющегося магнитного поля. Этот факт может быть причиной наблюдаемого гистерезиса намагниченности. Проводится сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными для магнитного нанокластера V_{15} .

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 01-02-17703, 99-02-17830), МНТП (проект № 97-471), INTAS (N 99-01839).

Высокоспиновые магнитные молекулы или магнитные нанокластеры привлекают к себе большое внимание [1–3]. К такого типа объектам относятся нанокластеры, содержащие d - или f -ионы ($Mn_{12}Ac$, Fe_6 , Fe_8 , Fe_{10} , V_{15} и т.д.) [3–21]. Подобные объекты интересны как для исследования фундаментальных проблем магнетизма, так и для прикладных областей физики, таких как квантовые вычисления или магнитная запись информации. В настоящей работе представлена модель, объясняющая явление гистерезиса суперпарамагнетика, образованного магнитными нанокластерами. Такой гистерезис наблюдался недавно в нанокластерах V_{15} [4,5]. Характерная особенность обнаруженного гистерезиса заключается в том, что он возникает в неравновесных условиях: в цикле измерения магнитное поле вначале возрастало пропорционально времени $B(t) = \dot{B}t$ от $-B_{max}$ до величины B_{max} и затем спадало по закону $B(t) = -\dot{B}t$ до $-B_{max}$. При этом характеристики гистерезиса существенно зависели от скорости изменения магнитного поля \dot{B} (рис. 1, 2). Нужно заметить, что в последние годы выявились и другие интересные эффекты в нанокластерах, индуцированные скоростью изменения магнитного поля \dot{B} (или, что эквивалентно, вихревым стационарным электрическим полем, существующим в измеряемом объекте во время изменения магнитного поля). Зависимость магнитного гистерезиса нанокластеров от скорости \dot{B} обнаружена в Mn_{12} и Fe_8 [6–8] в связи с исследованием эффекта макроскопического квантового туннелирования намагниченности [9] в этих объектах и теоретически объяснена в [10,11]. Новые

квантовые эффекты в нанокластерах и наноструктурах, обусловленные скоростью изменения магнитного поля \dot{B} , предсказаны в работах [12–14].

Как отмечалось выше, в работе [4,5] получены интересные экспериментальные результаты измерения динамических магнитных характеристик монокристалла, образованного молекулами V_{15} . В частности, зависимость намагниченности образца от магнитного поля при температурах $T \sim 0.1$ К имеет гистерезисный характер. На первый взгляд, наличие гистерезиса намагниченности представляется странным, так как изучаемая система магнитных молекул является суперпарамагнетиком. В [4,5] такое поведение намагниченности объяснено при помощи модели узкого фононного горла. Основная идея этой модели заключается в следующем. Спиновая подсистема в магнитном поле может обмениваться энергией только с резонансными фононами, имеющими энергию Δ_H (зеemanовское расщепление основного состояния молекулы V_{15} в магнитном поле). В условиях эксперимента фононная теплоемкость образца намного меньше спиновой, поэтому температура подсистемы резонансных фононов достаточно быстро выравнивается с температурой спиновой подсистемы, однако ввиду малости числа резонансных фононов по сравнению с количеством спинов в образце отток энергии по пути „спиновая подсистема–подсистема резонансных фононов–держатель образца“ затруднен. При таком подходе требуется знание деталей характеристик фононной системы образца и спин-фононного взаимодействия в нем. В [4,5] эта модель описывается двумя дифференциальными уравнениями по

времени первого порядка для средних чисел заполнения спиновой подсистемы и подсистемы резонансных фононов. В настоящей работе предлагается качественное и количественное объяснение данного явления с несколько иной точки зрения, а именно предполагается, что в переменном магнитном поле происходит „отрыв“ температуры спиновой подсистемы от температуры решетки. Предложенная в данной работе модель не детализирует механизма передачи энергии от спиновой подсистемы к держателю образца, а только констатирует факт его наличия, что позволяет обойтись лишь одним уравнением переноса энергии. Достоинством этой модели является то, что она требует меньшего числа неопределенных микроскопических параметров, чем, например, упомянутая выше „модель узкого фононного горла“.

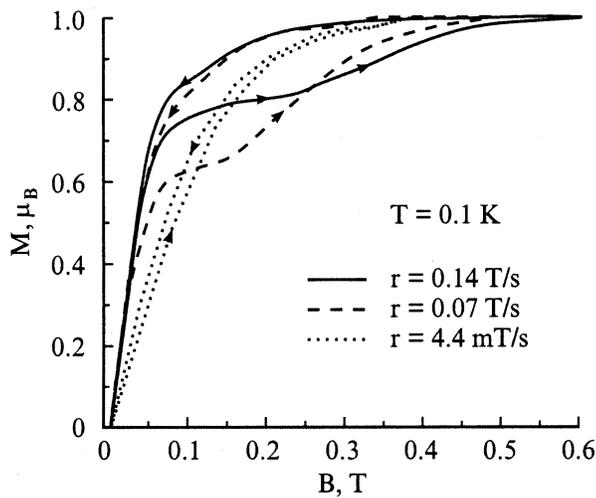


Рис. 1. Экспериментальные кривые зависимости намагниченности от магнитного поля при $T = 0.1$ K и различных скоростях изменения магнитного поля r .

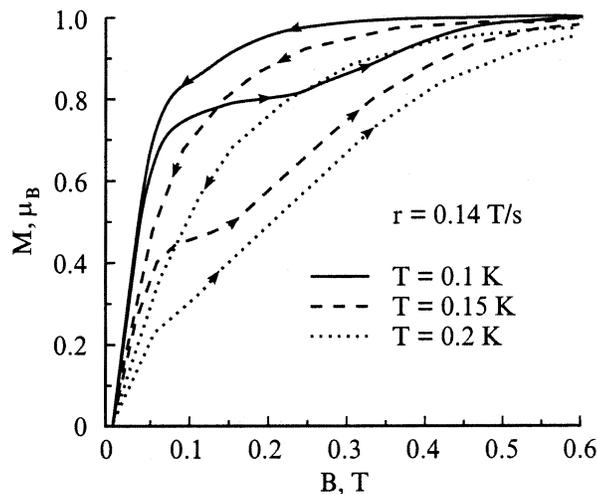


Рис. 2. Экспериментальные кривые зависимости намагниченности от магнитного поля при различных температурах и скорости изменения магнитного поля $\dot{B} = 0.14$ T/s.

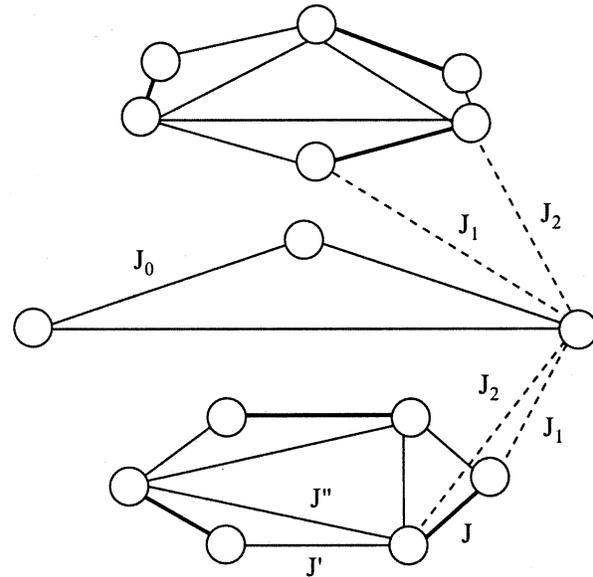


Рис. 3. Структура мезоскопического комплекса V_{15} .

1. Описание модели

Образованные молекулами полиоксиванадата ($K_6[V_{15}^{IV}As_6O_{42}(H_2O)] \cdot 8H_2O$) кристаллы обладают тригональной симметрией (пространственная группа $R3$ с $a = 14.029 \text{ \AA}$, $\alpha = 79.26^\circ$, $V = 2632 \text{ \AA}^3$). Основой комплекса V_{15} являются 15 ионов V^{IV} , спин каждого из которых в основном состоянии равен $S = 1/2$. В молекуле V_{15} атомы ванадия образуют квазисферическую трехслойную структуру [20]. В центральном слое находятся три атома ванадия, расположенных в форме равностороннего треугольника, в боковых слоях — по шесть атомов, расположенных в форме правильного шестиугольника (рис. 3). Каждый шестиугольник составляют три пары сильно взаимодействующих спинов ($J \approx -800$ K), каждый спин в вершине треугольника взаимодействует с двумя парами спинов (по одной паре из каждого шестиугольника, $J' \approx J_1 \approx -150$ K, $J'' \approx J_2 \approx -300$ K).¹ Обменное взаимодействие между спинами, расположенными в вершинах треугольника, весьма мало ($J_1 \approx -2.5$ K). В магнитных полях вплоть до 2.8 T полный спин молекулы равен $S = 1/2$, а в области более высоких полей происходит перестройка спиновой структуры, в результате чего спин становится равным $S = 3/2$ [4,5]. В мегагауссном диапазоне магнитных полей ферромагнитная структура молекулы меняется на ферромагнитную [19]. Элементарная ячейка содержит две молекулы V_{15} , однако они расположены достаточно далеко друг от друга и магнитным дипольным взаимодействием между их спинами можно пренебречь. Основное состояние

¹ В недавних работах [В.М. Платонов, О.М. Таценко, В.И. Плис, В. Barbara. ФТТ 44, 2010 (2002); В.В. Костюченко, А.К. Звездин. ФТТ, в печати] предложены несколько иные наборы обменных параметров с меньшими значениями обменных интегралов.

молекулы при отсутствии магнитного поля расщеплено на два энергетических дублета, разница энергий этих дублетов $\Delta_0 \sim 0.01$ К.

Экспериментальная зависимость намагниченности монокристалла V_{15} от стационарного магнитного поля в диапазонах полей до 5Т может быть хорошо описана гейзенберговским гамильтонианом для трех спинов $S = 1/2$ [4,5]

$$H = -J(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_1) - g\mu_B B(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3), \quad (1)$$

где $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$, $g = 2$ — фактор спектроскопического расщепления, $J = -2.5$ К — обменный интеграл антиферромагнитного взаимодействия в центральном слое, B — внешнее магнитное поле.

Одной из особенностей рассматриваемой мезоскопической системы является наличие у частиц внутренних спиновых степеней свободы, независимых от их трансляционного движения. Если релаксация спиновых степеней свободы к трансляционным происходит достаточно медленно, то для описания магнитных свойств всей системы можно ввести понятие температуры спиновой системы, которая в общем случае отличается от температуры, связанной с трансляционным движением частиц. Таким образом, мы рассматриваем две разные, но пространственно совмещенные термодинамические системы — систему „спиновых степеней свободы“ (далее „спиновая система“) и систему „трансляционного движения“ молекул, температура которой поддерживается термостатом и не меняется (далее „окружение“).

Понятие температуры спиновой системы поясним для простого случая двухуровневой системы. Пусть уровни спиновой системы разделены энергией $\hbar\omega$, тогда температуру спиновой системы T_S определим соотношением $n_a/n_b = \exp(\hbar\omega/kT_S)$, где n_a, n_b — средние числа заполнения нижнего и верхнего уровней соответственно. Для двухуровневых систем, к каковым относится V_{15} , такое определение спиновой температуры представляется вполне очевидным.

При несовпадении температуры спиновой системы с температурой окружения происходит процесс выравнивания температур. Скорость этого процесса определяется теплоемкостями спиновой системы и ее окружения соответственно, а также скоростью передачи энергии от спиновой системы к ее окружению. Если теплоемкость окружения много больше теплоемкости спиновой системы, то температура последней достигнет температуры окружения за время, определяемое только теплоемкостью спиновой системы и скоростью передачи энергии между системами, которая характеризуется временем спин-решеточной релаксации τ_b [22].

2. Основные уравнения

Итак, предположим, что температура спиновой подсистемы отличается от температуры окружения, что вполне оправдано характерной величиной времени спин-

решеточной релаксации $\tau_b \sim 0.01$ с при температурах порядка 0.1 К [23] по сравнению с временными масштабами изменения магнитного поля в эксперименте. Температура окружения остается постоянной и поддерживается термостатом. Уравнение для переноса энергии от спиновой подсистемы к окружению можно представить в следующем виде:

$$\frac{\delta Q}{dt} = -C \frac{T - T_0}{\tau_b}, \quad (2)$$

где $\delta Q/dt$ — количество энергии, отдаваемое спиновой подсистемой окружению в единицу времени, T, C — температура и теплоемкость спиновой подсистемы соответственно, $T_0 = \text{const}$ — температура окружения, τ_b — время спин-решеточной релаксации. На основании второго начала термодинамики имеем

$$\frac{\delta Q}{dt} = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T \frac{dB}{dt} \right], \quad (3)$$

где S — энтропия спиновой подсистемы. Подставляя (3) в (2) и учитывая, что $\left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$, после несложных преобразований получим дифференциальное уравнение первого порядка по времени для температуры спиновой системы

$$\frac{dT}{dt} = \left\{ -\frac{\partial M/\partial T}{\partial S/\partial T} \right\}_B \frac{dB}{dt} - \left\{ \frac{T - T_0}{\tau_b} \right\}, \quad (4)$$

где M — намагниченность спиновой подсистемы, dB/dt — заданная функция времени. Термодинамические функции $M(B, T)$ и $S(B, T)$ можно вычислить, исходя из энергетического спектра частиц системы в магнитном поле, который для V_{15} может быть получен из гамильтониана (1). В интересующем нас диапазоне магнитных полей (от 0 до 0.7Т) полный спин молекулы $S = S_1 + S_2 + S_3 = 1/2$ и энергетический спектр состоит из двух двукратно вырожденных уровней, между которыми, согласно экспериментальным данным [4,5], есть щель (вставка на рис. 7), природа возникновения которой еще не вполне ясна. На уравнение (4) можно посмотреть с другой стороны: изменение температуры спиновой подсистемы со временем обусловлено магнитокалорическим эффектом спиновой системы (первый член в правой части) и релаксацией температуры к ее равновесному значению T_0 (второй член в правой части). Но, в отличие от стандартного магнитокалорического эффекта, здесь речь идет о нагревании (или охлаждении) только спиновой системы, а не образца в целом. Подставив решение уравнения (4) с начальным условием $T(0) = T_0$ в выражение для намагниченности $M(T(t), B(t))$, получим зависимость намагниченности системы от времени.

Для получения адекватных результатов необходимо учесть зависимость времени спин-решеточной релаксации τ_b от магнитного поля и температуры. В [22] показано, что для двухуровневой системы время релаксации

можно представить в виде

$$\tau_b = \alpha \frac{\tan h^2(\Delta_B/2k_B T)}{\Delta_B^2}, \quad (5)$$

где Δ_B — разность энергий между двумя уровнями: $\Delta_B = 2\sqrt{(g\mu_B S_z)^2 + \Delta_0^2}$, α — константа. При этом предполагается, что рассматриваемая система находится вблизи от состояния равновесия, т.е. температура спиновой подсистемы достаточно слабо отличается от температуры окружения.

3. Решение уравнения и сравнение с экспериментом

Реализуем предложенную схему для расчета зависимости намагниченности образца V₁₅ от магнитного поля B .

Используя сведения об энергетическом спектре молекулы V₁₅ в магнитном поле, приведенные в разд. 1, можно вычислить намагниченность $M(B, T)$ и энтропию $\tilde{S}(B, T)$ системы молекул V₁₅ по стандартным формулам

$$M(B, T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T, \quad \tilde{S}(B, T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_B,$$

$$F = -k_B T \ln(Z(B, T))^N,$$

$$Z(B, T) = 4 \cos h\left(\frac{\sqrt{(g\mu_B S_z B_z)^2 + \Delta_0^2}}{kT}\right), \quad (6)$$

где $Z(B, T)$ — статистическая сумма для одной частицы V₁₅, N — количество частиц V₁₅ в системе, $F(B, T)$ — свободная энергия системы.² Подставляя результаты вычислений в (4), получим дифференциальное уравнение первого порядка по времени для температуры спиновой подсистемы, которое в безразмерных переменных имеет вид

$$\frac{da}{df} = \frac{ab}{(b^2 + (\Delta_0/J)^2)} \frac{db}{df} - \frac{a - a_0}{\tau}. \quad (7)$$

Здесь $a = k_B T/J$, $a_0 = k_B T_0/J$, $b = \mu_B B/J$, $f = t/\tau_{\text{field}}$, $\tau = \tau_b/\tau_{\text{field}}$, где J — обменный интеграл в эффективном гейзенберговском гамильтониане, приближенно описывающем поведение комплекса V₁₅ в магнитном поле ($J \cong -2.5$ К [4,5]), $2\tau_{\text{field}}$ — время, за которое магнитное поле от минимального значения $-B_{\text{max}}$ возрастает до максимального значения B_{max} . Зависимость магнитного поля от времени в терминах введенных выше безразмерных переменных имеет вид $b(f) = b_0(f - 1)$, где $b_0 = \mu_B B_0/J$. Для безразмерной намагниченности

² Такой вид спектра взят из работы [4], где он предложен в качестве оптимальной параметризации опытных данных. Авторы [4] полагают, что возникновение щели обусловлено сверхтонкими взаимодействиями. Однако, как отмечено выше, вопрос о возникновении щели остается открытым.

($m = M/\mu_B N$, N — количество молекул V₁₅ в образце) рассматриваемой спиновой подсистемы имеем

$$m(a, b) = \frac{b}{\sqrt{b^2 + (\Delta_0/J)^2}} \text{th}\left(\frac{\sqrt{b^2 + (\Delta_0/J)^2}}{a}\right). \quad (8)$$

Зависимость времени спин-решеточной релаксации (5) от магнитного поля при достаточно низких температурах можно аппроксимировать следующим образом:

$$\tau = \frac{\tau_0}{b^2 + (\Delta_0/J)^2}, \quad (9)$$

где τ_0 не зависит от T и B . Как показывают численные расчеты, использование более громоздкой формулы (5) вместо (9) приводит к аналогичным результатам, однако в таком случае не удается выписать явное решение дифференциального уравнения (7).

Дифференциальное уравнение (7) с начальным условием $a|_{f=0} = a_0$ имеет решение следующего вида:

$$a(f) = a_0 \exp\left(-\frac{1}{3} \frac{\rho(f)}{\tau}\right) \times \left\{ \frac{1}{\tau} \int_0^f \sqrt{[(b(u))^2 + (\Delta_0/J)^2][b_0^2 + (\Delta_0/J)^2]} \times \exp\left(\frac{1}{3} \frac{\rho(u)}{\tau}\right) du + 1 \right\} \frac{\sqrt{(b(f))^2 + (\Delta_0/J)^2}}{\sqrt{b_0^2 + (\Delta_0/J)^2}}, \quad (10)$$

где

$$\rho(x) = x(b_0^2 x^2 - 3b_0^2 x + 3b_0^2 + 3(\Delta_0/J)^2).$$

Подставив выражение (10) для $a(f)$ в формулу (7) для $m(a, b)$, получим зависимость намагниченности образца $m(a(f), b(f))$ в виде функции времени (или магнитного

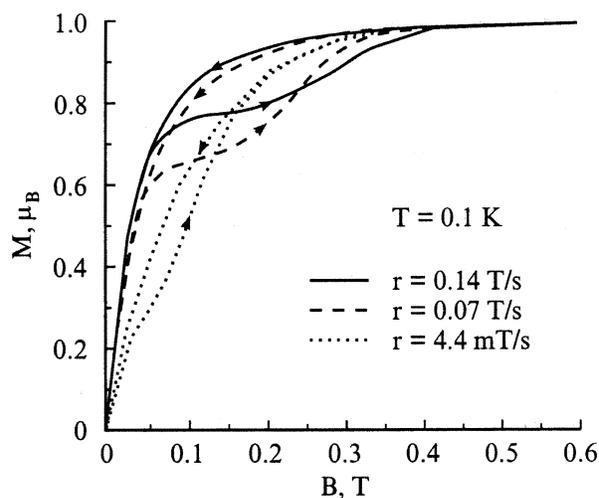


Рис. 4. Теоретические кривые зависимости намагниченности от магнитного поля при $T = 0.1$ К и различных скоростях изменения магнитного поля r .

поля $-m(a(b), b)$, что то же, так как магнитное поле и время здесь связаны линейно). Результаты вычислений по предложенной схеме представлены на рис. 4, 5. Время спин-решеточной релаксации τ_b и расщепление в нулевом поле Δ_0 подобраны так, чтобы минимизировать отклонение теоретических кривых от эксперимента. Оптимальные значения $\tau_0 = 0.016$ s, $\Delta_0 = 0.028$ K получены в результате нахождения минимума среднеквадратичного отклонения теоретической кривой $m(a(b), b)$ от экспериментальной как функции двух переменных — τ_0 и Δ_0 . Данные значения параметров хорошо согласуются со значениями, полученными в [4,5] при объяснении петли гистерезиса с использованием модели узкого фонованного горла ($\tau_0 = 0.01$ s, $\Delta_0 = 0.05$ K). График зависимости температуры спиновой подсистемы от времени представлен на рис. 6. Данная кривая симметрична относительно оси ординат, поэтому приведена только ее часть при $B > 0$.

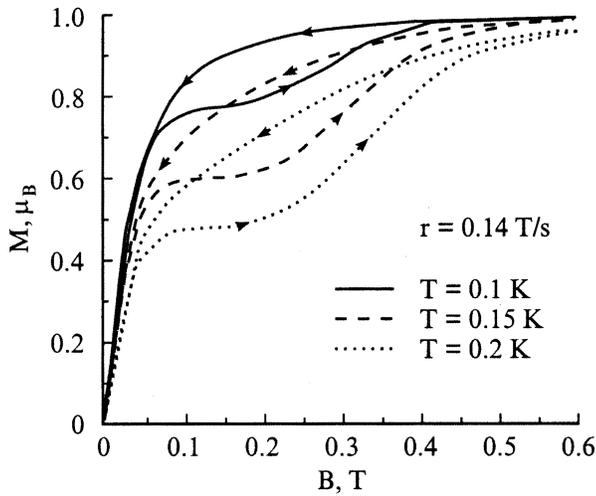


Рис. 5. Теоретические кривые зависимости намагниченности от магнитного поля при различных температурах и скорости изменения магнитного поля $\dot{B} = 0.14$ T/s.

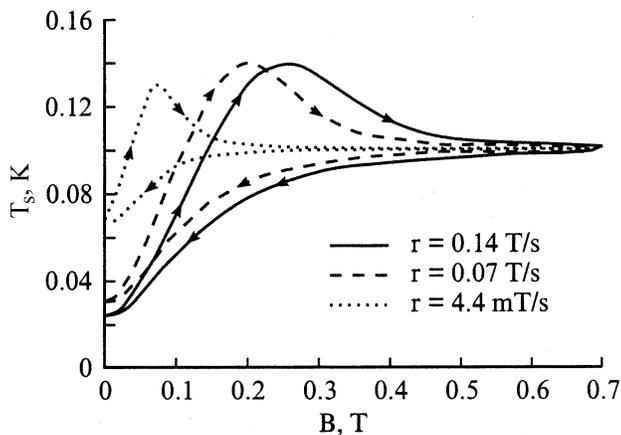


Рис. 6. Теоретическая зависимость температуры спиновой подсистемы от магнитного поля для различных скоростей изменения магнитного поля r .

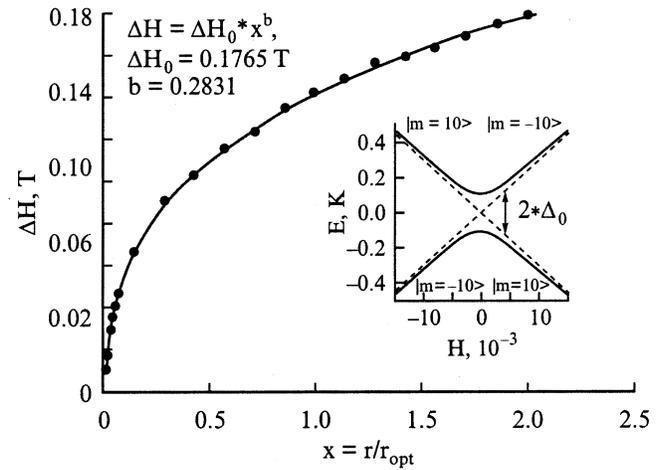


Рис. 7. Характерная толщина петли гистерезиса в зависимости от относительной скорости нарастания магнитного поля r/r_{opt} ($r_{opt} = 0.14$ T/s). Расчетные точки аппроксимированы кривой $\Delta H = \Delta H_0 x^b$. На вставке показано расщепление основного состояния молекулы V_{15} в магнитном поле при учете отталкивания уровней.

Предложенная модель использована для расчета зависимости характерной „толщины“ петли гистерезиса образца V_{15} от скорости нарастания магнитного поля \dot{B} (рис. 7). Толщина петли рассчитывалась в точке перегиба функции $M(B)$ при „прямом“ ходе поля. Полученная зависимость хорошо аппроксимируется функцией $\Delta B = \Delta B_0 x^b$, где $\Delta B_0 = 0.1765$ T, $b = 0.2831$, $x = r/r_{opt}$, $r_{opt} = 0.14$ T/s — скорость нарастания магнитного поля, при которой наблюдается наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических кривых.

Наметим возможные пути усовершенствования нашей модели. Во-первых, подстановка в (9) более точной формулы (или, возможно, экспериментальных данных) для $\tau_0(B, T)$ приведет к улучшению окончательных результатов, но при сложной зависимости не удастся решить уравнение (7) в явном виде и получить формулу, аналогичную (10). Во-вторых, можно попытаться рассмотреть механизм спин-фононной релаксации, введя помимо температуры спиновой подсистемы T_S температуру подсистемы резонансных фононов T_{ph} . Однако при таком подходе вместо одного уравнения сохранения энергии (1) необходимо использовать систему из двух связанных друг с другом уравнений (см. [23]).

Итак, полученные в рамках модели результаты хорошо описывают эксперимент для комплекса V_{15} . Получена явная квадратичная формула для зависимости температурной формулы для зависимости температуры монокристаллического образца V_{15} от внешнего магнитного поля. Наша модель использует меньше информации для описания явления, чем модель с привлечением узкого фонованного горла, однако полученные в рамках обеих моделей результаты одинаково хорошо описывают экспериментальные данные. Предложенную в настоящей работе модель не следует рассматривать как альтернативу той, которая содержится в [4,5]. Скорее,

они дополняют друг друга; вместе они дают более глубокое представление о возможных механизмах формирования гистерезиса мезоскопических наноманитов в переменном магнитном поле.

Ввиду достаточной общности предположений о структуре материала и взаимодействия в нем возможно обобщение используемой здесь модели на более широкий спектр систем мезоскопических магнитов (и это подтверждается предварительными оценками).

Список литературы

- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, H.A. Novak. *Nature* **356**, 1054 (1993).
- [2] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli. **356**, 1054 (1993).
- [3] А.К. Звездин. *Магнитные молекулы и квантовая механика. Природа* **12**, 11 (2000).
- [4] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Mueller, H. Boegge, B. Barbara. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3454 (2000).
- [5] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Mueller, H. Boegge, B. Barbara. *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 103 (2000).
- [6] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- [7] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara. *Nature* **383**, 145 (1996).
- [8] R. Grössinger, A. Caneschi, M. Dörr, D. Eckert, F. Fischer, A. Handstein, D. Hinz, R. Kratz, H. Krug, K.H. Müller, M.A. Novak, H. Siegel, P. Verges. *J. Magn. Magn. Mater.* **294–295**, 307 (2001).
- [9] E.M. Chudnovsky, J. Tjada. *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*. Cambridge University Press (1998).
- [10] V.V. Dobrovitski, A.K. Zvezdin. *Europhys. Lett.* **38**, 377 (1997).
- [11] L. Gunther. *Europhys. Lett.* **39**, 1 (1997).
- [12] А.К. Звездин. *Cond-mat/0004074; Краткие сообщения по физике ФИАН* **12**, 13 (1999).
- [13] А.К. Звездин. *Краткие сообщения по физике ФИАН* **11**, 3 (2000).
- [14] А.К. Звездин. *Cond-mat/0102198; Краткие сообщения по физике ФИАН* **3**, 37 (2001).
- [15] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5872 (1991).
- [16] R. Sessoli, Hin-Lien Tsai, A.R. Shake et al. *Am. Chem. Soc.* **115**, 1804 (1993).
- [17] А.К. Звездин, А.И. Попов. *ЖЭТФ* **109**, 2115 (1996).
- [18] A.L. Barra, P. Debrunner, G. Gatteschi, C.H.E. Schultz, R. Sessoli. *Europhys. Lett.* **35**, 133 (1996).
- [19] А.К. Звездин, В.И. Плис, А.И. Попов, B. Barbara. *ФТТ* **43**, 1, 177 (2001).
- [20] D. Gatteschi, L. Pardi, A.L. Barra, A. Mueller, J. Doering. *Nature* **354**, 465 (1991).
- [21] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu, A. Sulpice. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 167 (1999).
- [22] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, М. (1972).
- [23] A. Abragam, B. Bleaney. *Electronic Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford (1970). Ch. 10.