

08,05

Парамагнитный резонанс ионов Gd^{3+} в кристаллах $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$

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

Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики Уральского федерального университета, Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2012 г.)

В парамагнитном резонансе монокристаллов $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ зарегистрированы спектры, нехарактерные для кристаллов CaF_2 с примесью гадолиния, имеющие практически тетрагональную симметрию и, скорее всего, обусловленные ионами Gd^{3+} , локализованными в иттриевых кластерах. Также обнаружены малоинтенсивные спектры тетрагональных центров Gd^{3+} , параметры которых слабо отличаются от параметров кубического центра гадолиния, обусловленного одиночным ионом Gd^{3+} . Эти центры отнесены к отдельным ионам Gd^{3+} , локализованным вблизи октаэдрических редкоземельных кластеров или их ассоциаций.

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

1. Легирование щелочно-земельных фторидов MF_2 (M — Ca, Cd, Sr, Ba), имеющих структуру флюорита, трехзарядными ионами R (R — ионы редкоземельных элементов, иттрия и скандия) с концентрацией, превышающей 0.1 mol.%, ведет к формированию в кристалле наблюдаемых „редкоземельных“ кластеров, включающих группировки междоузельных ионов фтора и когерентно сопрягающихся с вмещающей их решеткой [1–2].

В твердых растворах MF_2-RF_3 наиболее известны два типа кластерных структур. В одном из них октаэдр, состоящий из шести R - и M -ионов в катионных позициях, содержит внутри себя кубооктаэдр из 12 анионов, расположенных на ребрах исходного „фторового“ куба [1–8], вследствие чего ближайшее окружение R (M)-иона представляет собой квадратную антипризму или томсоновский куб (рис. 1). Такой „октаэдрический“ кластер $[R_{6-x}M_xF_{36}]$ или кластер $[R_{6-x}M_xF_{37}]$, включающий в себя ион фтора, находящийся внутри анионного кубооктаэдра, замещает фрагмент $[M_6F_{32}]$ регулярной структуры флюорита, слабо искажая решетку. Наличие в редкоземельном октаэдре M -ионов обеспечивает электронейтральность кластера. Более крупные структурные элементы — суперкластеры $\{M_8[R_6F_{68}]\}$ и $\{M_8[R_6F_{69}]\}$, включающие указанные октаэдрические кластеры, — представляют собой минимальные объемы кристалла, содержащие все типы структурных дефектов и имеющие форму куба.

Другой наиболее известный тип кластера — „тетраэдрический“, он включает четыре R - и M -иона в катионных позициях, а также тетраэдр междоузельных ионов F^- вокруг вакансии центрального фтора (см. рис. 1 в [2]). Этот кластер описывается формулой $[M_{4-x}R_xF_{26}]$ и замещает фрагмент решетки $[M_4F_{23}]$ [9].

Образование октаэдрического либо тетраэдрического кластера в основном зависит от соотношения ионных радиусов изоморфно замещающихся разновалентных кати-

онов M^{2+} и R^{3+} : при $r(R^{3+})/r(M^{2+}) > 0.95$ наиболее вероятно формирование тетраэдрических кластеров [9–14].

В работах [5–8] в результате анализа спектров магнитного резонанса ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} в легированных иттрием или лютецием кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 установлена локализация парамагнитных редкоземельных ионов в иттриевых или лютециевых октаэдрических кластерах. При этом указанные парамагнитные ионы, имея спектры преимущественно тетрагональной симметрии, демонстрируют заметный разброс главных осей g -тензора.

Исследованию тетраэдрических редкоземельных кластеров в кристаллах фторида кадмия посвящены работы [10–14]. Авторы [10,11] в результате рентгеноструктурных исследований кристаллов $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ (R — Y, Er, Tm, Lu, Yb, Gd, Ho) установили, что в них преимущественно реализуются тетраэдрические кластеры $[R_2Cd_2F_{26}]$, а их избыточный отрицательный заряд компенсируется вакансиями фтора. Однако исследования проводимости в этих кристаллах привели авторов [12] к выводу, что ионный транспорт в $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ обус-

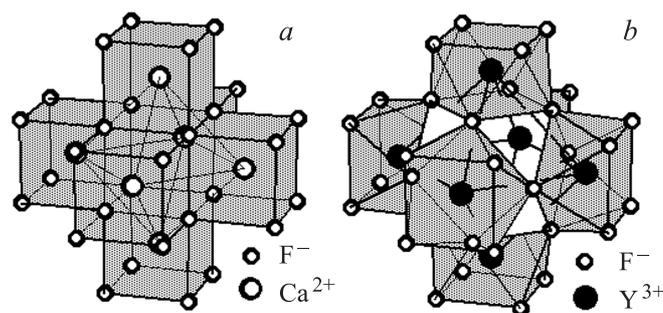


Рис. 1. Фрагмент решетки флюорита $[Ca_6F_{32}]$ (a) и структура октаэдрического кластера $[Y_6F_{37}]$ (b) [6].

ловлен междуузельными ионами фтора, находящимися вне кластеров. Этот результат свидетельствует в пользу большей вероятности образования кластеров типа $[R_4F_{26}]$. Авторам работ [13,14] удалось методом парамагнитного резонанса обнаружить три вида (C_{3V} и два C_S) высокоспиновых центров Gd^{3+} , локализованных в тетраэдрических иттрий-гадолиниевых кластерах.

В работе [15] обсуждается возможность образования в случае больших редкоземельных ионов обращенного октаэдрического суперкластера $\{R_8[M_6F_{69}]\}$ с кубооктаэдрической анионной группировкой.

Авторами [16] в результате исследований кристаллов $Ba_{0.75}Lu_{0.25}F_{2.25}$ предложен еще один комплекс дефектов — суперкластер $\{R_8[Ba_6F_{71}]\}$, близкий по структуре к фрагменту $[M_{14}F_{64}]$ и отличающийся от редкоземельного суперкластера $\{Ba_8[R_6F_{68,69}]\}$ тем, что его ядро формируется не редкоземельными, а щелочно-земельными ионами, образующими полиэдры $[BaF_{10}]$.

Кроме того, авторами [17,18] в $Ba_{1-x}La_xF_{2-x} : Yb^{3+}$ обнаружены линейные кластеры, ориентированные вдоль тригональной оси и состоящие из редкоземельных и междуузельных ионов фтора.

Настоящая работа посвящена исследованию методом парамагнитного резонанса высокоспиновых центров гадолиния в кристаллах фторида кальция, содержащих примесь немагнитных ионов иттрия.

2. Исследовались монокристаллы CaF_2 , содержащие 0.1 mol.% GdF_3 , часть образцов была легирована и трифторидом иттрия (3 mol.%). При таком соотношении концентраций примесных катионов (Gd^{3+} и Y^{3+}) наиболее вероятно существование иттриевых кластеров с одним ионом Gd^{3+} или вообще без него. Измерения проводились на спектрометре ЭПР трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker) и модернизированном

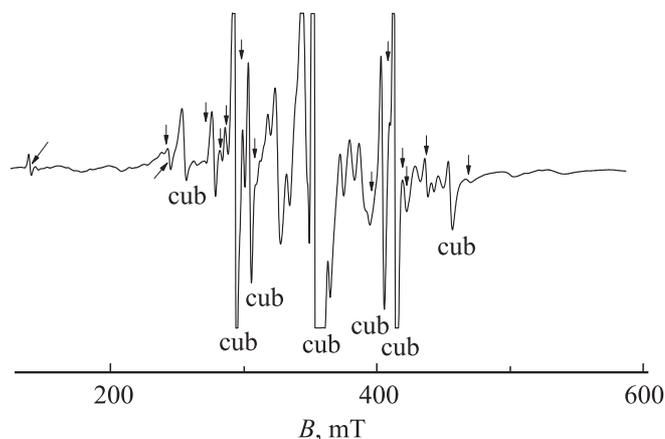


Рис. 2. ЭПР-спектр (первая производная сигналов поглощения) $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ при $\mathbf{B} \parallel C_4$ (\mathbf{B} — индукция магнитного поля) и $T = 300$ K на частоте 9.87 GHz. Вертикальными стрелками отмечены положения сателлитов сигналов кубического центра Gd^{3+} . Наклонными стрелками показаны сигналы тетрагональных димерных центров $Gd^{3+}-F_i^{-}$.

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана тетрагональных центров $Gd^{3+}-F_i^{-}$ (среднеквадратичное отклонение f и параметры b_{mm} даны в MHz)

Параметр	$CaF_2 : Gd^{3+}$ [20]	$CaF_2 : Gd^{3+}$ (наст. раб.)	$Y_xCa_{1-x}F_{2+x} : Gd^{3+}$ (наст. раб.)
g	1.992(1)	1.992	1.992
b_{20}	-4452(3)	-4443	-4435
b_{40}	-69.3(3)	-71	-75
b_{44}	-441(3)	-433	-415
b_{60}	-2.1(3)	-3	-6
b_{64}	16(1)	30	44
f		13	35

спектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре и 180 K.

3. Трансформация спектра ЭПР гадолиния в CaF_2 и CdF_2 в результате легирования кристаллов иттрием довольно подробно описана в [19]. В спектрах монокристаллов $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$, как и $Cd_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ [13–14], наблюдается интенсивный кубический центр Gd^{3+} (рис. 2), обусловленный одиночными ионами гадолиния, параметры спинового гамильтониана которых в пределах погрешности измерений не отличаются от параметров кубических центров в кристаллах, не содержащих иттрия [19].

В $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$, кроме того, детектируются сигналы (рис. 2) димерных тетрагональных центров $Gd^{3+}-F_i^{-}$ (F_i^{-} — междуузельный ион фтора), интенсивность которых относительно сигналов кубических центров существенно меньше, чем в CaF_2 . Влияние введения в кристалл примеси иттрия на параметры спинового гамильтониана димерных центров $Gd^{3+}-F_i^{-}$ практически отсутствует (табл. 1). Наличие в $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ таких кубических и димерных центров гадолиния убедительно свидетельствует о существовании в кристалле областей практически неискаженной флюоритовой структуры.

ЭПР спектр, возникающий в образцах $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$, имеет максимальную (~ 400 мТ) протяженность при $\mathbf{B} \parallel C_4$ (рис. 2).¹ Резонансные положения большинства сигналов спектра (в первую очередь периферийных) в этой ориентации имеют экстремальные значения. Такие особенности спектра характерны именно для центров преимущественно тетрагональной симметрии, что согласуется с результатами [5–8].

Сигналы, детектируемые в центральной части спектра, в большинстве случаев представляют собой суперпозицию нескольких переходов, что не позволяет получить адекватную информацию об ориентационном поведении отдельных сигналов. Большое число переходов в центральной части спектра можно объяснить существованием трех типов иттрий-гадолиниевых октаэдрических кластеров (табл. 2), в которых реализуется

¹ Подобный ЭПР-спектр в образцах $Ca_{1-y}Gd_yF_{2+y}$ отсутствует.

Таблица 2. Возможные типы кластеров, включающих ион гадолиния, группа симметрии, магнитная кратность и ориентация элементов симметрии магнитного иона относительно осей кристалла

Тетраэдрические кластеры			Октаэдрические кластеры		
Тип кластера	Симметрия (кратность) центра	Ориентация элементов симметрии	Тип кластера	Симметрия (кратность) центра	Ориентация элементов симметрии
$[\text{GdY}_3\text{F}_{26}]^{1+}$	C_{3v} (4)		$[\text{GdY}_5\text{F}_{37}]^{1+}$	C_{4v} (3)	
$[\text{GdY}_2\text{MF}_{26}]^0$	C_s (12)	$\sigma \perp C_2$	$[\text{GdY}_4\text{MF}_{37}]^0$	C_{4v} (3)	$\sigma \perp C_4$
$[\text{GdYM}_2\text{F}_{26}]^{1-}$	C_s (12)	$\sigma \perp C_2$	$[\text{GdY}_3\text{M}_2\text{F}_{37}]^{1-}$	C_s (12)	$\sigma \parallel C_4$
				C_{2v} (6)	$\sigma \perp C_4$
				C_s (12)	$\sigma \perp C_2$
				C_s (12)	$\sigma \perp C_2$

σ — плоскость симметрии, верхний индекс — заряд кластера относительно заряда замещаемого фрагмента структуры.

шесть различных видов парамагнитных центров Gd^{3+} тетрагональной и более низкой (C_{2v} , C_s) симметрии. Различия в структуре и электрическом заряде разных типов кластеров (табл. 2) обусловлены количественным соотношением входящих в них R - и M -ионов [10,11]. Парамагнитный центр с указанной (табл. 2) локальной симметрией представляет собой ион Gd^{3+} в катионной позиции кластера с определенным взаимным расположением остальных катионов. Магнитная кратность — это число эквивалентных, но различно ориентированных парамагнитных центров.

Аналогичные данные приведены в табл. 2 для тетраэдрических редкоземельных кластеров, которые реализуются в кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$. Как видно, ситуация с многообразием парамагнитных центров Gd^{3+} в тетраэдрических кластерах $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ более простая. По-видимому, именно поэтому авторам [13,14] удалось идентифицировать переходы ЭПР-спектра этого кристалла и определить параметры двух моноклинных и одного тригонального центров гадолиния.

Определение ориентационного поведения ЭПР-спектра в $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ осложняется наличием магнитно-неэквивалентных низкосимметричных центров, спектры большинства которых совпадают при $\mathbf{B} \parallel C_4$, но различаются при произвольной ориентации. Поскольку понижение симметрии парамагнитных центров до C_{2v} и C_s реализуется за счет катионного (не ближайшего) окружения, следует ожидать, что отличие их параметров спинового гамильтониана и, следовательно, резонансных положений сигналов от таковых для тетрагональных центров будет невелико.

Именно существование аналогичных центров, скорее всего, обуславливает наблюдаемый в [5–8] разброс главных осей g -тензора ионов Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , т.е. спектральные линии представляют результат наложения переходов слабоискаженных тетрагональных центров с оригинальными угловыми зависимостями.

4. В результате тщательного исследования трансформации спектра в окрестностях переходов кубического центра Gd^{3+} в $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ при измене-

нии ориентации магнитного поля в плоскостях C_4-C_2 (рис. 3,4) и C_4-C_3 (рис. 5) было обнаружено наличие у этих сигналов слабых сателлитов, демонстрирующих ориентационное поведение вблизи $\mathbf{B} \parallel C_4$, аналогичное поведению сигналов кубического центра. Положения указанных сателлитов при $\mathbf{B} \parallel C_4$ приведены на рис. 2.

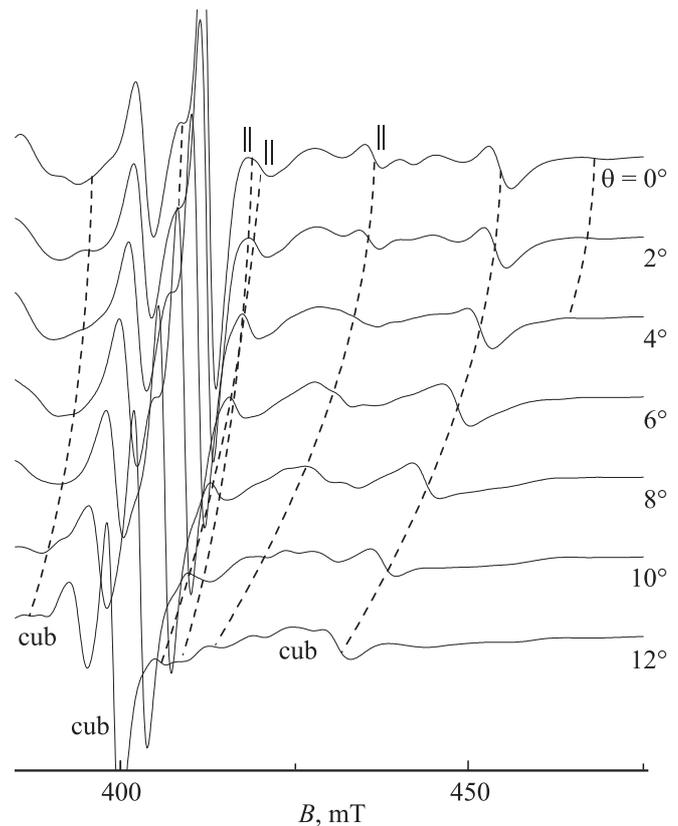


Рис. 3. Зависимость вида высокополевой части спектра (первая производная сигналов поглощения) от полярного угла в плоскости C_4-C_2 , $T = 300$ К, частота 9.83 GHz. Значки \parallel указывают на принадлежность сигнала к переходам квазикубических центров с осью $z \parallel \mathbf{B}$ при $\mathbf{B} \parallel C_4$. Штриховые линии показывают ориентационное поведение актуальных сигналов.

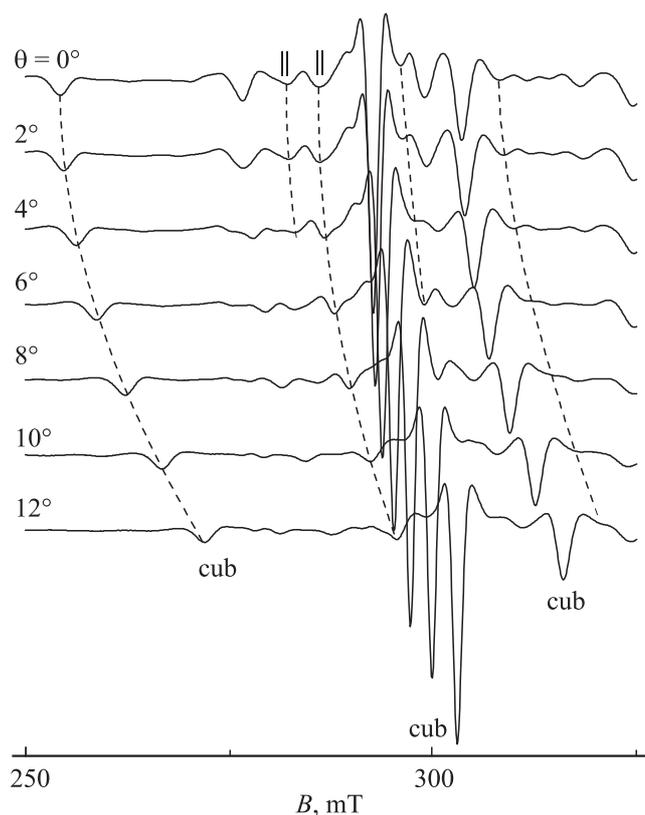


Рис. 4. Зависимость вида низкополевой части спектра (вторая производная сигналов поглощения) от полярного угла в плоскости C_4-C_2 . $T = 300$ К, частота 9.83 GHz.

Угловые зависимости измеренных положений переходов сателлитов кубического центра Gd^{3+} показаны соответствующими кривыми на рис. 3, 4. Экспериментальные точки на рис. 5, удаленные от кривых, соответствуют положениям интенсивных неидентифицированных сигналов (рис. 2), обсуждаемых в разделе 3. Многие из них в заметном интервале ориентаций существенно меняют форму, но практически сохраняют положение (рис. 5).

Таблица 3. Параметры спинового гамильтониана кубических и квазикубических (тетрагональных) центров Gd^{3+} в $Y_xCa_{1-x}F_{2+x}$ (среднеквадратичное отклонение f и параметры b_{nm} даны в MHz)

Параметр	Кубический центр (эксперимент [19])	Тетрагональный центр	
		Эксперимент	Расчет
g	1.991	1.991	
b_{20}	—	105(5)	59
b_{40}	-139.2	-146(2)	-126
b_{44}	-696	-692(10)	-638
b_{60}	-0.3	0(2)	
b_{64}	6	30(25)	
f	3.4	20	

В произвольной ориентации магнитного поля, а также при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_2$ разрешить сателлитную структуру переходов кубического центра Gd^{3+} не удалось. Уточнение поведения сателлитов проводилось путем анализа угловой зависимости второй производной спектра поглощения при комнатной температуре и 180 К. Штриховые линии на рис. 3, 4, показывающие ориентационное поведение положений сателлитов, проведены с учетом этого анализа.

Описать спектр одного набора из указанных сателлитов (нельзя исключить возможность существования и других сателлитных центров, менее интенсивных и хуже разрешенных) удалось спиновым гамильтонианом ($S = 7/2$) тетрагональной симметрии [21] в системе координат кубического центра

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3}b_{20}O_{20} + \frac{1}{60}(b_{40}O_{40} + b_{44}O_{44}) + \frac{1}{1260}(b_{60}O_{60} + b_{64}O_{64}),$$

где g — g -тензор, β — магнетон Бора, \mathbf{S} — спиновый оператор, b_{nm} — параметры тонкой структуры, O_{nm} — спиновые операторы Стивенса. Полученные параметры

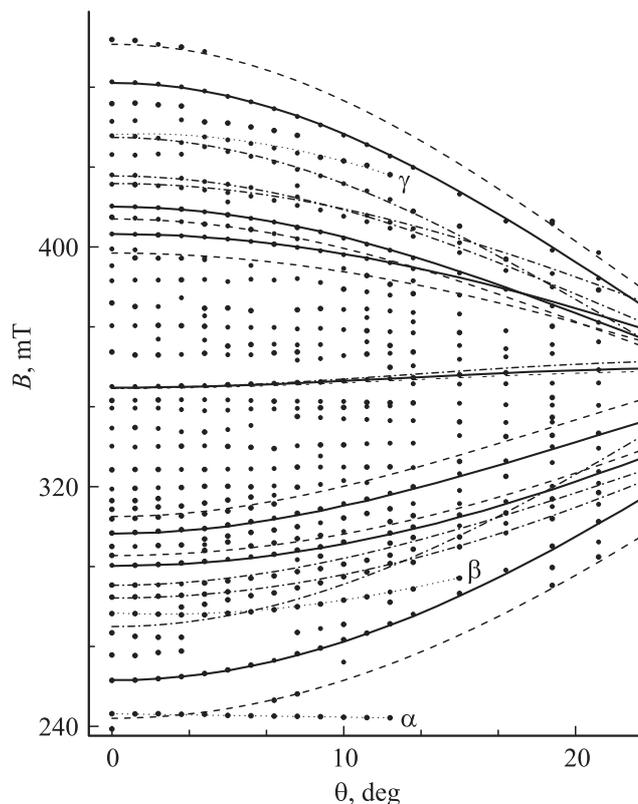


Рис. 5. Ориентационное поведение спектра $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ в плоскости C_4-C_3 . $T = 300$ К, частота 9.87 GHz. Точки — эксперимент, кривые — расчет: сплошные — кубические центры, штриховые — квазикубические с осью $z \perp \mathbf{B}$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_4$, штрихпунктирные — квазикубические с осью $z \parallel \mathbf{B}$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_4$.

представлены в табл. 3, там же для сравнения приводятся параметры кубических центров. Как видно (табл. 3), основное отличие тетрагональных (квазикубических) центров от кубических заключается в наличии у них аксиального параметра b_{20} . Не очень хорошее согласие расчетных кривых с экспериментальными точками на рис. 5 обусловлено в первую очередь погрешностями в резонансных положениях из-за перекрытия сигналов. Например, спутник с положением 437 мТ при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$ на рис. 3 очевидно перекрыт неизвестным сигналом (γ на рис. 5). Аккуратное измерение ориентационного поведения переходов с расчетными положениями 242.7 и 273.3 мТ при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_4$ оказалось невозможным из-за интенсивных сигналов (α и β на рис. 5), изменение положений которых и сигнала γ на рис. 5 показано пунктиром. Как отмечено на рис. 2, сигнал α является переходом тетрагонального димерного центра Gd^{3+} .

Можно предположить, что обнаруженные центры обусловлены одиночными ионами Gd^{3+} , находящимися вблизи октаэдрических редкоземельных кластеров или их ассоциаций. Из-за различия размеров редкоземельного суперкластера и замещаемого фрагмента структуры флюорита ближайшее анионное окружение таких центров с большой вероятностью должно приобретать вид усеченной квадратной пирамиды. Согласно [2], объем редкоземельного октаэдрического суперкластера $\{\text{Ca}_8[\text{Y}_6\text{F}_{69}]\}$ составляет $\sim 0.59 \text{ nm}^3$, а матричного $[\text{Ca}_{14}\text{F}_{64}]$ — $\sim 0.57 \text{ nm}^3$. Следовательно, размеры квадратных граней указанной выше пирамиды будут ~ 0.280 и $\sim 0.276 \text{ nm}$.

Авторами [22,23] в результате исследования влияния одноосного давления на спектр ЭПР центров Gd^{3+} в кристаллах CaF_2 предложена следующая связь между параметрами спинового гамильтониана и координатами ближайших лигандов, получившая название суперпозиционной модели:

$$b_{nm} = \sum_d K_{nm}(\theta_d, \phi_d) \bar{b}_n(R_d), \quad (1)$$

$$\bar{b}_n(R_d) = \bar{b}_n(R_0)(R_0/R_d)^{t_n}, \quad (2)$$

где $K_{nm}(\theta_d, \phi_d)$ — угловой структурный фактор, R_d, θ_d, ϕ_d — сферические координаты лигандов, $R_0 = 0.237 \text{ nm}$ — сумма ионных радиусов примесного иона и лиганда, $\bar{b}_2(R_0) = -600 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $t_2 = -1.2$, $\bar{b}_4(R_0) = 14.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $t_4 = 7.2$ — эмпирические параметры модели.

Используя приведенные выражения и константы, можно оценить величину параметров спинового гамильтониана гипотетического тетрагонального (квазикубического) центра. Будем считать, что сферические координаты лигандов ($\mathbf{z} \parallel \mathbf{C}_4$), расположенных на дальней от редкоземельного суперкластера грани, такие же, как в чистом CaF_2 ($R = 0.239 \text{ nm}$, $\theta = 54.7^\circ$), тогда как лиганды, находящиеся на противоположной грани, имеют в соответствии с [2] большие параметры: $R_d = 0.241 \text{ nm}$ и $\theta_d = 55.1^\circ$.

Результаты вычислений параметров b_{20} , b_{40} и b_{44} с использованием этих координат и выражений (1), (2) приведены в табл. 3. Учитывая приближенность суперпозиционной модели, хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений можно считать веским аргументом в пользу сделанного нами предположения о происхождении квазикубических (тетрагональных) центров.

Следует отметить, что многие переходы димерных тетрагональных центров $\text{Gd}^{3+}-\text{F}_i^-$ также сопровождаются спутниками (рис. 2) с похожим ориентационным поведением. Скорее всего, эти сигналы-спутники обусловлены димерными тетрагональными центрами $\text{Gd}^{3+}-\text{F}_i^-$, расположенными вблизи кластерных образований.

В отличие от $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ в спектре кристаллов фторида кадмия, легированного иттрием и гадолинием, спутников сигналов кубических центров Gd^{3+} , аналогичных обсуждаемым, не наблюдается. Одной из причин этого, по-видимому, является иной способ формирования ассоциаций тетраэдрических кластеров.

5. В ЭПР монокристаллов фторида кальция, легированного иттрием и гадолинием, обнаружен интенсивный спектр, качественный анализ которого позволил отнести его к переходам ионов Gd^{3+} , локализованных в октаэдрических кластерах.

Также зарегистрировано наличие у сигналов кубического центра Gd^{3+} слабых спутников, демонстрирующих ориентационное поведение, характерное для кубических центров. Спектр указанных спутников описан спиновым гамильтонианом тетрагональной симметрии с параметрами, слабо отличающимися от параметров кубического центра. Проведенные в суперпозиционном приближении оценки параметров спинового гамильтониана для слегка деформированного ближайшего окружения отдельного иона Gd^{3+} привели к выводу, что указанные тетрагональные (квазикубические) центры обусловлены ионами гадолиния, расположенными вблизи иттриевых октаэдрических кластеров или их ассоциаций.

Список литературы

- [1] В.Р. Соболев. The rare-earth trifluorides. Institut d'Estudis Catalans, Barselona (2001). Pt 2. 460 p.
- [2] Б.П. Соболев, А.М. Голубев, П. Эрреро. Кристаллография **48**, 148 (2003).
- [3] O. Greiss, J.M. Hashke. In: Handbook on the physics and the chemistry of rare earths / Ed. K.A. Gschneidner, L.R. Eiring. North Holland, Amsterdam (1982). P. 387.
- [4] D.J.M. Bevan, J. Strahle, O. Greis. J. Solid State Chem. **44**, 75 (1982).
- [5] С.А. Казанский. ЖЭТФ **89**, 1258 (1985).
- [6] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **44**, 1356 (2002).
- [7] А.Е. Никифоров, А.Ю. Захаров, М.Ю. Угрюмов, С.А. Казанский, А.И. Рыскин, Г.С. Шакуров. ФТТ **47**, 1381 (2005).
- [8] S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A.Yu. Zaharov, M.Yu. Ougrumov, G.S. Shakurov. Phys. Rev. B **72**, 014 127 (2005).

- [9] Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, В.И. Симонов. Координац. химия **12**, 1398 (1986).
- [10] Е.А. Сульянова, А.П. Щербаков, В.Н. Молчанов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **50**, 235 (2005).
- [11] Е.А. Рыжова, В.Н. Молчанов, А.А. Артюхов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **49**, 1 (2004).
- [12] Н.И. Сорокин, Е.А. Сульянова, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев. Кристаллография **50**, 750 (2005).
- [13] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, В.А. Чернышев, С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **48**, 644 (2006).
- [14] В.А. Важенин, В.А. Чернышев, В.Б. Гусева, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов. ФТТ **50**, 411 (2008).
- [15] Е.А. Сульянова, В.Н. Молчанов, Б.П. Соболев. Кристаллография **53**, 605 (2008).
- [16] Б.П. Соболев, А.М. Голубев, Л.П. Отрощенко, В.Н. Молчанов, Р.М. Заколюкин, Е.А. Рыжова, П. Эрреро. Кристаллография **48**, 1012 (2003).
- [17] L.K. Aminov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, I.N. Kurkin, S.P. Kurzin, A.G. Ziganshin, S.B. Orlinskii. Appl. Magn. Rev. **29**, 561 (2005).
- [18] Л.К. Аминов, И.Н. Куркин. ФТТ **51**, 700 (2009).
- [19] В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.Д. Горлов, А.Е. Никифоров, С.А. Казанский, А.И. Рыскин. ФТТ **47**, 1398 (2005).
- [20] K. Zdansky, A. Edgar. Phys. Rev. B **3**, 2133 (1971).
- [21] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). С. 121.
- [22] D.J. Newman, W. Urban. J. Phys. C **5**, 3101 (1972).
- [23] A. Edgar, D.J. Newman. J. Phys. C **8**, 4023 (1975).