

Электронный парамагнитный резонанс ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} в монокристаллах YAlO_3

© Г.Р. Асатрян, J. Rosa*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Institute of Physics Czech Academy of Sciences,
Division of Solid State Physics,
16200 Prague 6, Czech Republic

E-mail: Hike.Asatryan@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 12 июля 2001 г.)

Проведены исследования спектров ЭПР ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} в кристаллической решетке ортоалюмината иттрия YAlO_3 . Спектры ЭПР этих редкоземельных ионов описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии с эффективным спином $S = 1/2$. На основании анализа угловых зависимостей спектров ЭПР определены главные значения g -тензоров. Показано, что ориентации локальных магнитных осей парамагнитных центров относительно кристаллографических направлений YAlO_3 зависят от типа редкоземельного иона.

В спектрах ЭПР наблюдалась сверхтонкая структура от нечетных изотопов ^{167}Er , ^{143}Nd и ^{145}Nd , позволившая однозначно интерпретировать эти спектры. Найдены константы сверхтонкого взаимодействия для нечетных изотопов эрбия и неодима.

Монокристаллы ортоалюмината иттрия, YAlO_3 (называемого также иттрий-алюминиевым перовскитом (ИАП, YAP)), активированные примесями редкоземельных элементов, находят широкое применение в квантовой электронике [1,2]. За последние несколько лет интерес к этим объектам значительно возрос в связи с возможностью использования ИАП, активированных церием, в качестве эффективных и быстродействующих сцинтилляторов [3–7]. Так, кристаллы ортоалюмината лютеция, LuAlO_3 , активированные церием, являются наиболее эффективными сцинтилляторами для позитронной аннигиляции, что позволяет рассматривать перспективы применения позитронно-эмиссионной томографии в медицине [8]. Хотя метод ЭПР широко используется для изучения лазерных кристаллов, кристаллы ИАП остаются малоизученными. К настоящему времени в монокристаллах ортоалюмината иттрия методом ЭПР изучено несколько ионов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} и Ti^{3+}) [9–16].

В данной работе мы приводим результаты детального исследования спектров ЭПР трех редкоземельных ионов (Er^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+}) в ортоалюминате иттрия. Методом ЭПР эти ионы в YAlO_3 обнаружены и исследованы впервые, первое сообщение об этом опубликовано нами в работе [17].

1. Методика эксперимента

В проведенных экспериментах нами исследовались монокристаллы YAlO_3 , активированные ионами церия, эрбия и неодима вплоть до концентрации ~ 0.3 at.%. Кристаллы выращивались методами Чохральского и горизонтальной направленной кристаллизации в Preciosa Crytur, Ltd (г. Турнов, Чешская Республика) и во

ВНИИСИМС (г. Александров, Россия). Спектры ЭПР изучались в трехсантиметровом диапазоне длин волн в температурном интервале 4–50 К на стандартных радиоспектрометрах JEOL-JES-PE-3X и ERS-230. Образцы предварительно ориентировались рентгенодифракционным методом с точностью $\pm 0.5^\circ$ и вырезались в кристаллографических плоскостях $(a-b)$, $(a-c)$ и $(b-c)$ в виде прямоугольных параллелепипедов размером $1.5 \times 2 \times 5$ mm. Более точное ориентирование главных магнитных осей относительно внешнего магнитного поля производилось радиоспектроскопическим методом непосредственно в СВЧ-резонаторе по совмещению сигналов ЭПР от неэквивалентных позиций. Наряду со спектрами ЭПР ионов Er^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} в исследованных образцах наблюдались сигналы от неконтролируемых примесей, что значительно усложняло детальное исследование ориентационных зависимостей спектров и в особенности сверхтонкой структуры (СТС) от нечетных изотопов ^{167}Er , ^{143}Nd и ^{145}Nd . Следует отметить, что спектры ЭПР ионов Mo^{3+} в кристаллах ортоалюмината иттрия, выращенных в молибденовых контейнерах, обнаружены впервые и результаты подробного их исследования будут опубликованы.

2. Экспериментальные результаты

Кристаллическая структура ортоалюмината иттрия принадлежит к орторомбической пространственной группе $D_{2h}^{16} - P_{bnn}$ и подробно описана в ряде работ (например, в [18–20]). В орторомбической элементарной ячейке YAlO_3 имеются четыре искаженные перовскитовые псевдоячейки. Поэтому ионы Y^{3+} и Al^{3+} находятся в четырех структурно-неэквивалентных положениях. Ионы алюминия окружены шестью ионами кислорода,

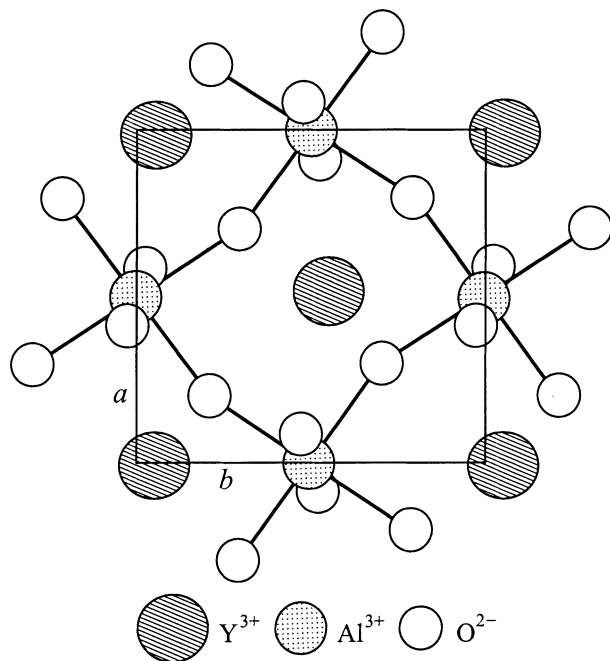


Рис. 1. Проекция структуры кристаллической решетки $YAlO_3$ на плоскость $(a-b)$.

образующими слабо искаженный октаэдр (локальная симметрия C_i). Ближайшее окружение ионов Y^{3+} более сложное и искажено сильнее (локальная симметрия C_s). На рис. 1 приведена структура ортоалюмината иттрия с указанием позиций ионов Y^{3+} (заштрихованные большие кружки), которые замещаются ионами Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} . В отличие от позиций ионов алюминия все ионы кислорода и иттрия смещены на несколько десятых ангстрем относительно идеальных перовскитовых положений. Узлы алюминия имеют только симметрию инверсии, а положения иттрия имеют зеркальную плоскость симметрии в плоскости, перпендикулярной c -оси кристалла.

Для парамагнитных ионов, находящихся в узлах Y^{3+} , одна из главных осей g -тензора должна совпадать с осью c кристалла, а две другие оси находятся в плоскости $(a-b)$. Кроме того, положения Y^{3+} соединены парами посредством операции инверсии через положения алюминия так, что имеется только два магнитно-неэквивалентных положения для произвольной ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{B} , а также для \mathbf{B} , вращающегося в плоскости $(a-b)$. При вращении внешнего магнитного поля \mathbf{B} в плоскостях $(b-c)$ и $(a-c)$ картина упрощается вследствие того, что все четыре положения магнитно-эквивалентны и в спектре ЭПР наблюдается только одна линия (без учета СТС). Таким образом, одна линия ЭПР имеется также в том случае, когда внешнее поле параллельно главным осям кристалла.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР, зарегистрированные в трех главных ориентациях магнитного поля ($\mathbf{B} \parallel a$, $\mathbf{B} \parallel b$ и $\mathbf{B} \parallel c$) при температуре 12 К и

частоте 9.24 GHz. В спектрах ЭПР могут быть выделены четыре типа спектров, которые, как будет показано далее, принадлежат редкоземельным ионам Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} , а также переходному элементу Mo^{3+} . Эрбий, неодим и молибден имеют нечетные изотопы, обладающие ядерным магнитным моментом, и их спектры ЭПР могут быть однозначно интерпретированы по СТС.

1) Ионы эрбия. Ион Er^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^{11}$, основное состояние $^4I_{15/2}$. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} в монокристаллах $YAlO_3$ изучалась в работах [1,2]. Основной мультиплет $^4I_{15/2}$ расщепляется кристаллическим полем на ряд штарковских компонентов, на нижнем из которых наблюдается ЭПР-переход в трехсантиметровом диапазоне. Из-за большого расщепления между основным и следующим штарковским уровнем (51 cm^{-1}) возбужденное состояние в спектрах ЭПР не удастся зарегистрировать. Природный эрбий кроме четных изотопов с нулевым ядерным спиновым моментом содержит нечетный изотоп ^{167}Er с ядерным спином $I = 7/2$ при естественной распространенности 22.94%. Спектр, зарегистрированный в $YAlO_3$ (рис. 2), полностью соответствует ожидаемому для ионов Er^{3+} . Наблюдаются восемь неэквидистантных линий, представляющих собой компоненты магнитной СТС от нечетного изотопа, а центральная интенсивная линия принадлежит четным изотопам. Соотношение интенсивностей линий соответствует природной распространенности изотопов эрбия. Спектр ЭПР ионов Er^{3+} в $YAlO_3$ анизотропный; с изменением ориентации внешнего магнитного поля относительно направлений кристаллографических осей кристалла линии ЭПР сдвигаются в магнитном поле, изменяется также расстояние между компонентами СТС, однако при этом неэквидистантность между ними сохраняется. На рис. 3 и 4 кружками показаны экспериментальные значения, соответствующие положениям интенсивной линии Er^{3+} , принадлежащей четному изотопу эрбия, при вращении кристалла в магнитном поле в плоскостях $(a-b)$ и $(b-c)$.

Приведенные экспериментальные ориентационные зависимости описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии вида

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}, \quad (1)$$

где эффективный спин $s = 1/2$, \mathbf{g} и \mathbf{A} — тензоры g -фактора и сверхтонкого взаимодействия соответственно, β — магнетон Бора. На рис. 3 и 4 сплошными линиями показаны теоретические зависимости, полученные путем прямой диагонализации спинового гамильтониана (1) с помощью программы „R-Spectr“ [21]. Использовались следующие значения параметров g -тензора: $g_x = 8.98 \pm 0.01$, $g_y = 8.13 \pm 0.01$ и $g_z = 2.73 \pm 0.01$. При этом главные направления локальных магнитных осей иона Er^{3+} в ортоалюминате иттрия ориентированы таким образом, что оси x направлены вдоль оси c кристалла, а оси y и z расположены в плоскости $(a-b)$. На основании экспериментальных результатов

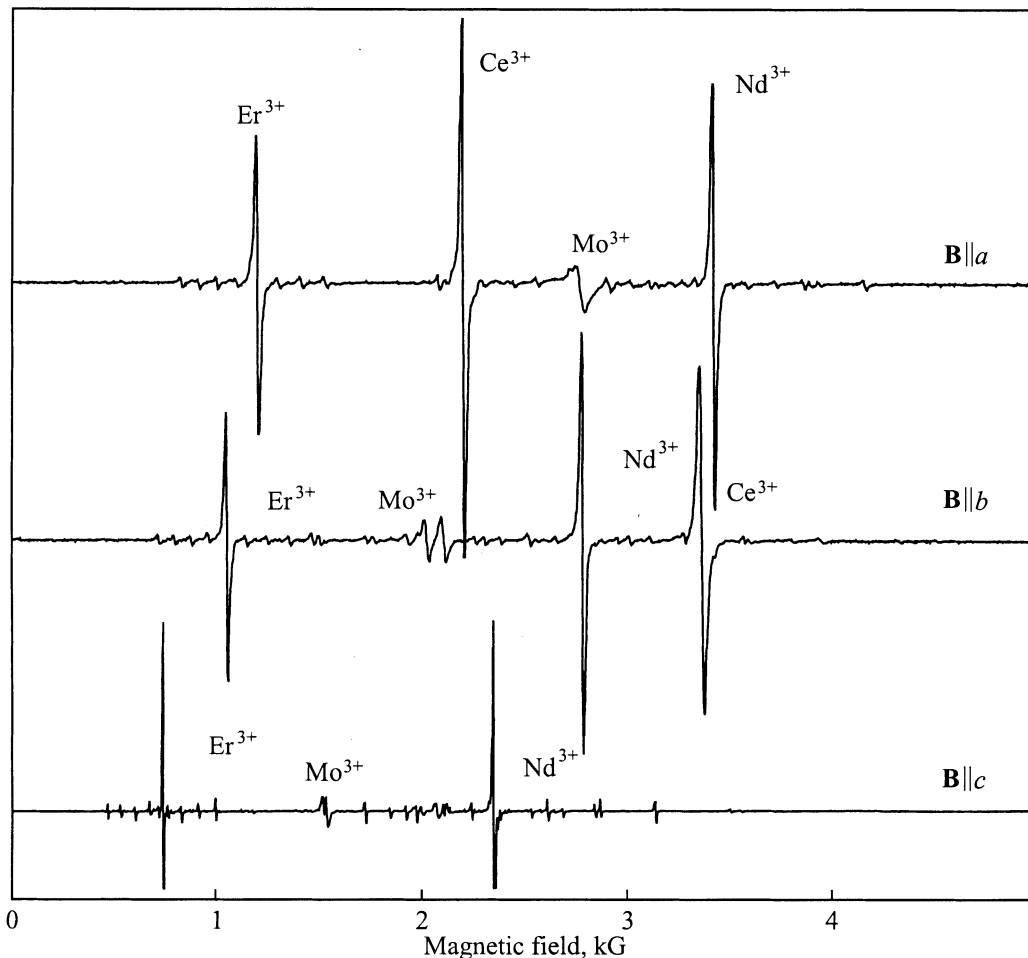


Рис. 2. Спектры ЭПР ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} в монокристаллах YAlO_3 при различных ориентациях магнитного поля. $\nu = 9.24 \text{ GHz}$, $T = 12 \text{ K}$.

установлено, что локальная магнитная ось z составляет угол 41.4° , отсчитываемый от оси кристалла a в плоскости $(a-b)$. Из ориентационных зависимостей сверхтонких компонентов получены следующие значения для констант СТС ^{167}Er : $A_x = 329 \cdot 10^{-4}$, $A_y = 315 \cdot 10^{-4}$, $A_z = 250 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Величина среднего g -фактора $\langle g \rangle = (g_x + g_y + g_z)/3$ равна 6.61, что хорошо согласуется со значением g -фактора для крамеровского дублета Γ_7 ионов Er^{3+} в случае кристаллического поля кубической симметрии, которое равно 6.8 [22].

2) Ионы неодима. Ион Nd^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^3$ и основное состояние $^4I_{9/2}$ [1,2]. Из-за большого расщепления между основным и первым возбужденным штарковскими компонентами (118 cm^{-1}) в спектрах ЭПР в X -диапазоне может наблюдаться только основное состояние. Природный неодим кроме четных изотопов имеет также два нечетных изотопа, каждый из которых обладает ядерным спином $I = 7/2$. Естественная распространенность для ^{143}Nd и ^{145}Nd равна 12.17 и 8.30% соответственно, а отношение их ядерных моментов составляет 1.609. В наблюдаемом

спектре ЭПР Nd^{3+} две группы по восемь неэквидистантных линий в каждой представляют собой компоненты СТС от нечетных изотопов неодима, а центральная интенсивная линия принадлежит четным изотопам. Отношение расстояний между линиями СТС в каждой группе соответствует отношению ядерных магнитных моментов для нечетных изотопов, а соотношение интенсивностей наблюдаемых линий в спектре ЭПР — природной распространенности этих изотопов.

Спектр ЭПР ионов Nd^{3+} в YAlO_3 анизотропный. На рис. 3 и 4 квадратами показаны экспериментальные значения резонансных магнитных полей, соответствующие положениям интенсивной линии, принадлежащей четному изотопу неодима, при вращении кристалла в магнитном поле в плоскостях $(a-b)$ и $(b-c)$. Эти экспериментальные ориентационные зависимости описываются спиновым гамилтонианом (1) с эффективным электронным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 7/2$. Как видно из рис. 3 и 4, экспериментальные значения резонансных полей хорошо совпадают с расчетными кривыми. Из экспериментальных угловых зависимостей спектров ЭПР получены следующие главные значения g -тензора:

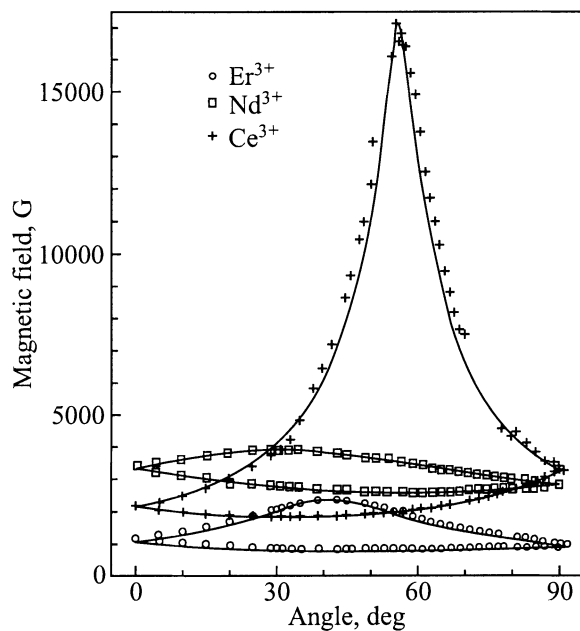


Рис. 3. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) угловые зависимости резонансных магнитных полей ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} в плоскости $(a-b)$ кристаллической решетки ортоалюмината иттрия.

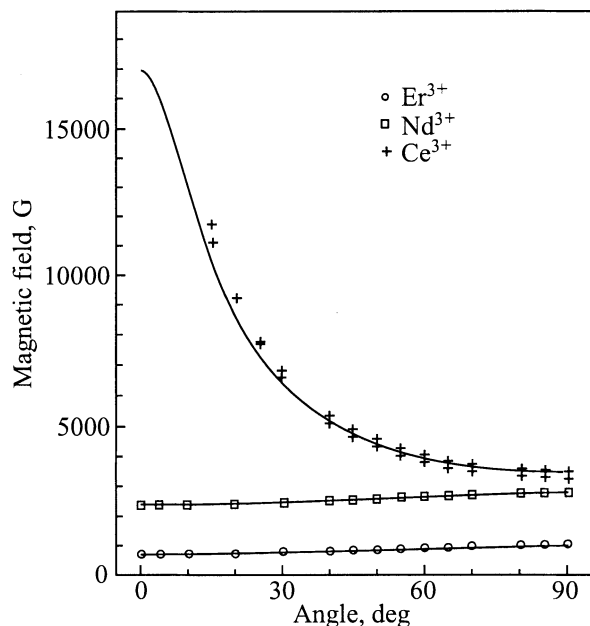


Рис. 4. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) угловые зависимости резонансных магнитных полей ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} в $YAlO_3$ в плоскости $(b-c)$.

$g_x = 2.83 \pm 0.01$, $g_y = 2.58 \pm 0.01$ и $g_z = 1.69 \pm 0.01$. При этом главные направления локальных магнитных осей иона Nd^{3+} в ортоалюминате иттрия ориентированы так же, как оси иона Er^{3+} . Локальная магнитная ось z составляет угол 30.5° , отсчитываемый от оси a кристалла в плоскости $(a-b)$. Были найдены следующие зна-

чения констант сверхтонкого взаимодействия для ^{143}Nd : $A_x = 295 \cdot 10^{-4}$, $A_y = 256 \cdot 10^{-4}$, $A_z = 192 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Величина среднего g -фактора $\langle g \rangle = 2.37$ хорошо согласуется со значением g -фактора для крамерсового дублета Γ_6 иона Nd^{3+} в случае кристаллического поля кубической симметрии, которое равно 2.67 [22].

3) Ионы церия. Ион Ce^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^1$, основное состояние $^2F_{5/2}$. В кристаллах ортоалюмината иттрия ионы церия, как и большинство редкоземельных элементов, замещают Y^{3+} . Природный церий имеет только два четных изотопа ^{140}Ce и ^{142}Ce . Из-за отсутствия нечетных изотопов в спектрах ЭПР иона Ce^{3+} не наблюдается СТС. Идентификация одиночной интенсивной линии, приписанной нами ионам церия, производилась на основании исследования образцов $YAlO_3$ с различной концентрацией этих ионов, а также по характерной только для ионов церия Ce^{3+} малой величине среднего g -фактора $\langle g \rangle$. На рис. 3 и 4 крестиками показаны экспериментальные значения, соответствующие положениям линии Ce^{3+} при вращении кристалла в магнитном поле в плоскостях $(a-b)$ и $(b-c)$. Резко анизотропные ориентационные зависимости спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах $YAlO_3$ описываются спиновым гамильтонианом вида (1) с эффективным электронным спином $S = 1/2$. Как видно из рисунков, имеется хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кривых. Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР получены следующие значения параметров g -тензора: $g_x = 0.395 \pm 0.005$, $g_y = 0.402 \pm 0.01$, $g_z = 3.614 \pm 0.005$. Главные магнитные локальные оси ионов Ce^{3+} ориентированы таким образом, что оси x направлены вдоль оси c кристалла, а оси y и z расположены в плоскости $(a-b)$. Локальная магнитная ось z составляет угол 31.8° с кристаллографической осью a в плоскости $(a-b)$. Ширина линии ЭПР иона Ce^{3+} в $YAlO_3$ также анизотропна и меняется от 4 до 140 Г при изменении внешнего магнитного поля от направления, соответствующего оси g_x , до направления оси g_y . Величина среднего g -фактора составляет $\langle g \rangle = 1.47$ и хорошо согласуется со значением g -фактора для крамерсового дублета Γ_6 ионов Ce^{3+} в случае кристаллического поля кубической симметрии, которое равно 1.43 [22].

В спектрах ЭПР Ce^{3+} в $YAlO_3$ кроме двух основных интенсивных линий от магнитно-неэквивалентных центров наблюдается ряд линий меньшей интенсивности (на 2–3 порядка). Эти линии сгруппированы около основных линий церия и имеют подобные угловые и температурные зависимости.

3. Обсуждение результатов

На основании исследования спектров ЭПР монокристаллов ортоалюмината иттрия обнаружены и однозначно интерпретированы спектры ЭПР примесных ионов Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} , замещающих ионы Y^{3+} . Обнаружено,

что различные парамагнитные редкоземельные ионы, локализованные в одних и тех же узлах, имеют различные направления локальных магнитных осей z и y относительно осей кристалла. Направление z -оси составляет угол 41.1° для Er^{3+} , 30.5° для Nd^{3+} и 31.8° для Ce^{3+} с кристаллографической осью a в плоскости $(a-b)$. Отметим, что ранее было получено значение 25° для этого угла в случае замещения ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} в YAlO_3 [14]. Известно, что в кристалле YAlO_3 ион Y^{3+} смещен от идеального перовскитового положения на десятки доли ангстрема. При замещении иона Y^{3+} (ионный радиус $r_{\text{ион}}(\text{Y}^{3+}) = 1.02 \text{ \AA}$) редкоземельными ионами с отличающимися размерами (1.00, 1.06, 1.12 и 1.14 \AA для эрбия, гадолиния, неодима и церия соответственно) по-разному искажается ближайшее окружение парамагнитного центра и в связи с этим, весьма вероятно, по-разному ориентируются главные локальные магнитные оси g_z . Значения ионных радиусов взяты из таблицы, приведенной в работе [1]. Искажение ближайшего окружения парамагнитных центров редкоземельных ионов в ортоалюминате иттрия происходит таким образом, что зеркальная плоскость симметрии не нарушается, поэтому магнитная ось x , направленная перпендикулярно ей (вдоль оси c кристалла), не меняет своей ориентации. Различие в углах между магнитными осями g_z и кристаллографическими направлениями наблюдается также для переходных ионов $3d$ -конфигурации, замещающих Al^{3+} в октаэдрических узлах [9–16]. В работе [15] авторы объясняют различие в углах для Cr^{3+} , Ti^{3+} в YAlO_3 отсутствием и наличием эффекта Яна-Теллера.

Отсутствие нечетных изотопов церия с ядерным магнитным моментом создает некоторые трудности при интерпретации спектров ЭПР ионов Ce^{3+} . Однако отсутствие СТС, а также узость линий ЭПР позволяют регистрировать очень слабые сигналы ЭПР вблизи основного сигнала ионов Ce^{3+} , находящихся в регулярном окружении. В настоящей работе наблюдались линии ЭПР малой интенсивности в кристаллах YAlO_3 , активированных церием. Часть этих линий, назовем их спутными, сгруппирована вблизи двух основных интенсивных линий церия, соответствующих магнитно-неэквивалентным положениям. Эти спутные линии приписаны нами ионам Ce^{3+} , поскольку значения g -факторов, вид угловых зависимостей резонансных магнитных полей и величины ширин линий соответствуют характеристикам основных сигналов ЭПР ионов Ce^{3+} . Каждая из этих линий по интенсивности в 100–1000 раз меньше основной и имеет небольшое отклонение направлений главных магнитных осей, в том числе и оси, параллельной c -оси кристалла. По-видимому, эти линии обусловлены ионами церия, в ближайшем окружении которых имеется дефект, искажающий кристаллическое поле на парамагнитном центре. Весьма вероятно, что такими дефектами являются ионы Y^{3+} , замещающие ионы Al^{3+} в октаэдрических узлах. Это приводит к смещениям ближайших атомов парамагнитного центра и изменению симметрии и величины кристаллического поля на нем.

Меняется также направление локальной магнитной оси, направленной вдоль оси c кристалла. Возможно также, что часть спутных линий обусловлена парами ионов $\text{Ce}^{3+}-\text{Ce}^{3+}$. Аналогичные центры были обнаружены нами в спектрах ЭПР ионов Ce^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [23]. Возможно, такие же комплексные центры существуют для эрбия и неодима, однако имеются трудности для их регистрации, обусловленные меньшей анизотропией их спектров ЭПР по сравнению с церием и, следовательно, меньшей чувствительностью положений линий ЭПР к изменениям кристаллического поля. СТС, которая имеется в спектрах ЭПР ионов Er^{3+} и Nd^{3+} , также затрудняет обнаружение спутных линий.

Как известно [5], в оптических спектрах YAlO_3 наблюдаются дополнительные пики люминесценции от ионов церия, которые по интегральной интенсивности могут составлять почти 10% от основной полосы. Наблюдаемые в наших экспериментах спутные линии ЭПР, приписанные центрам Ce^{3+} с дефектом в ближайшем окружении, связанным с нестехиометрией, и парам, по интегральной интенсивности составляют примерно 1.5–2% от основных линий.

Резкая угловая зависимость ширины линии ЭПР иона Ce^{3+} в ортоалюминате иттрия, меняющейся от 4 G при $\mathbf{B} \parallel z$ до 140 G при $\mathbf{B} \parallel y$ качественно соответствует анизотропии g -фактора и, по-видимому, обусловлена неразрешенной суперсверхтонкой структурой от лигандов.

Авторы выражают благодарность И. Квапилю и С.А. Смирновой за предоставленные монокристаллы ортоалюмината иттрия, активированные церием, П.Г. Баранову за подробное обсуждение результатов, а также В.Г. Грачеву за предоставление специальной программы „R-Spectr“ для расчета параметров спинового гамильтониана методом прямой диагонализации.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975).
- [2] А.А. Каминский, Б.М. Антипенко. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. Наука, М. (1989). 270 с.
- [3] G. Blasse. Chem. Mater. **6**, 1465 (1994).
- [4] M. Ishii, M. Kobayashi. Prog. Cryst. Growth Mat. **23**, 245 (1992).
- [5] J.A. Mares, M. Nikl, C. Pedrini, B. Moine, K. Blazek. Mat. Chem. Phys. **32**, 342 (1992).
- [6] J.A. Mares, J. Kvapil. Ches. Chas. Fyz. (in Czech). **A38**, 248 (1988).
- [7] W. Rossner, B.C. Grabmaier. J. Lumin. **48–49**, 29 (1991).
- [8] J.A. Mares, M. Nikl, J. Chval, I. Daffinei, P. Lecoq, J. Kvapil. Chem. Phys. Lett. **341**, 311 (1995).
- [9] J.P. van der Ziel, F.R. Merrit, L.G. Van Uitert. J. Chem. Phys. **50**, 4317 (1969).
- [10] A. Pinto, N.Z. Sherman. J. Magn. Res. **6**, 422 (1972).
- [11] R.L. White, G.F. Herrmann, J.W. Carson, M. Mandel. Phys. Rev. **A136**, 231 (1964).

- [12] O.F. Shirmer, K.W. Blazey, W. Berlinger, R. Diehl. *Phys. Rev.* **B11**, 4201 (1975).
- [13] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, И.С. Рез и др. *Кристаллография* **32**, 695 (1987).
- [14] Н.М. Хасанова, Н.М. Низамутдинов, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров и др. *Физика минералов и их синтетических аналогов*. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1988). С. 73.
- [15] M. Yamaga, H. Takeuchi, T.P.J. Han, B. Henderson. *J. Phys.: Cond. Matter.* **5**, 8097 (1993).
- [16] M. Yamaga, T. Yosida, B. Henderson, K.P.O'Donnell, M. Date. *J. Phys.: Cond Matter.* **4**, 7285 (1992).
- [17] H.R. Asatryan, J. Rosa, J.A. Mares. *Solid State Commun.* **104**, 5 (1997).
- [18] S. Geller, V. Bala. *Acta Cryst.* **9**, 1019 (1956).
- [19] P. Coppens, M. Eibshutz. *Acta Cryst.* **19**, 524 (1965).
- [20] R. Diehl, G. Brandt. *Mat. Res. Bull.* **10**, 85 (1975).
- [21] В.Г. Грачев. *ЖЭТФ* **65**, 5, 1834 (1987).
- [22] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, М. (1972).
- [23] H.R. Asatryan, R.A. Babunts, P.G. Baranov, A.G. Petrosyan, V.A. Khrantsov. *Proc. of the 10th Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with transition and rare-earth metal ions*. St. Petersburg (1995). P. 283.