

ЭПР ионов Ce^{3+} в смешанных иттрий-лютециевых ортоалюминатах

© Г.Р. Асатрян, J. Rosa*, J.A. Mares*

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@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 сентября 2002 г.)

В окончательной редакции 29 декабря 2002 г.)

Приведены результаты исследования ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах смешанных иттрий-лютециевых ортоалюминатов $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ (YLuAP), где $x = 0.1$ и 0.3 . В композиционно неупорядоченных YLuAP обнаружен ряд новых по сравнению с YAlO_3 (YAP) парамагнитных центров Ce^{3+} , обусловленных изменением симметрии и величины кристаллического поля при изоморфном замещении ионов Y^{3+} ионами Lu^{3+} в иттриевой подрешетке ортоалюминатов. Показано, что в YLuAP возможно образование 27 различных типов центров в зависимости от концентрации ионов лютеция. Рассчитаны вероятности образования новых парамагнитных центров.

Монокристаллы YAlO_3 (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 перспективой использования YAP, активированных церием, как эффективных и быстродействующих сцинтилляторов [3–7]. Кристаллы ортоалюмината лютеция, LuAlO_3 , активированные церием, являются наиболее эффективными сцинтилляторами для позитронно-эмиссионной томографии (Positron emitting tomography, PET-imaging) в медицине [8]. Однако выращивание качественных и достаточно больших монокристаллов LuAlO_3 , активированных ионами Ce^{3+} , представляет технологическую проблему. В настоящее время успешно выращиваются монокристаллы смешанных иттрий-лютециевых ортоалюминатов с примесью Ce^{3+} , которые также являются перспективными сцинтилляторами для создания высокочувствительных позитронно-эмиссионных томографов. Прогресс в этой области во многом зависит от полноты изученности спектроскопических свойств этих сцинтилляторов. Одним из прямых и наиболее информативных методов исследования таких свойств в конденсированных средах является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) [9,10], позволяющий идентифицировать примесь, найти ее зарядовое состояние, а также определить локальную симметрию примесного центра и состав ближайшего окружения.

Имеется достаточно много работ по спектрам оптического поглощения и люминесценции редкоземельных ионов и ионов переходных элементов в кристаллах ортоалюмината иттрия. Однако до последнего времени в литературе было сравнительно мало работ по исследованию кристаллов YAlO_3 методом ЭПР. К настоящему времени этим методом изучены некоторые переходные элементы (Cr^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{3+}) и Gd^{3+} [11–18], а также редкоземельные ионы: Er^{3+} , Nd^{3+} и Ce^{3+} [19,20].

Представляет интерес исследование кристаллитов смешанного иттрий-лютециевого ортоалюмината $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ (YLuAP), где $0 \leq x \leq 1$. В этих кристаллах часть ионов Y^{3+} изоморфно замещается ионами Lu^{3+} в кристаллической решетке, и образуется ряд твердых растворов. В данной работе впервые приводятся результаты детального исследования спектров ЭПР монокристаллов иттрий-лютециевого смешанного ортоалюмината $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ с $x = 0.1$ и 0.3 .

1. Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы YLuAP, активированные ионами церия вплоть до концентрации ~ 0.05 at.%. Кристаллы выращивались методом Чохральского в Компании PRECIOSA CRYTUR, LTD (г. Турнов, Чешская Республика). Спектры ЭПР монокристаллов $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ с примесью ионов Ce^{3+} были изучены на стандартных радиоспектрах JEOL-JES-PE-3X и ERS-230 трехсантиметрового диапазона в температурном интервале 4–50 К. Образцы для исследований предварительно ориентировались рентгенодифракционным методом с точностью $\pm 0.5^\circ$ и вырезались в кристаллографических плоскостях $(a-b)$, $(a-c)$, $(b-c)$ 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 известным сигналам ЭПР.

2. Структура кристалла

Кристаллическая структура ортоалюмината иттрия принадлежит к орторомбической пространственной группе $D_{2h}^{16}-P_{bmm}$ и подробно описана в ряде работ, например в [21–23]. В орторомбической элементарной

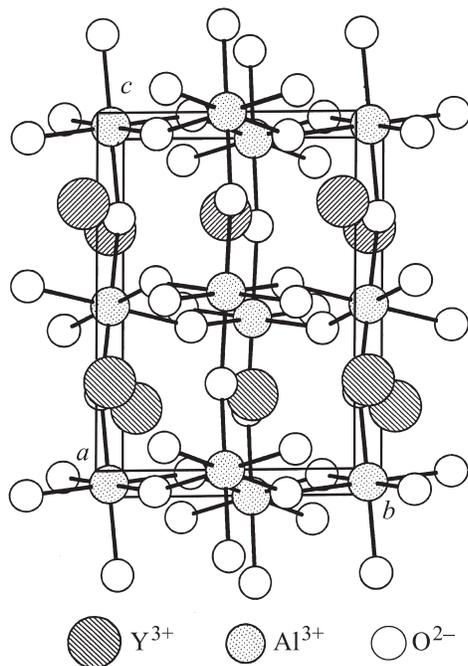


Рис. 1. Структура кристаллической решетки ортоалюмината иттрия.

ячейке YAlO_3 имеется четыре искаженных перовскитных псевдоячейки. Поэтому ионы Y^{3+} и Al^{3+} образуют четыре структурно-неэквивалентных положения. Ионы алюминия окружены шестью ионами кислорода, 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+} , которые замещаются редкоземельными ионами и ионами Ce^{3+} . Расстояния от центрального иона иттрия до ионов кислорода ближайшего окружения меняются от 2.28 до 3.0148 Å. Во второй координационной сфере итриевого узла расположены шесть других ионов иттрия, образующих искаженный октаэдр, который детально рассмотрен при обсуждении результатов (см. раздел 4). В отличие от позиций ионов алюминия все ионы кислорода и иттрия смещены на несколько десятых ангстрема относительно идеальных перовскитовых положений. Узлы алюминия имеют только симметрию инверсии, а положения иттрия — зеркальную плоскость симметрии, перпендикулярную c -оси кристалла.

Ионы Y^{3+} в кристаллах ортоалюмината иттрия располагаются в зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной кристаллографической c -оси кристалла, т.е. в плоскости $(a-b)$. Поэтому для парамагнитных ионов, локализованных в этих положениях решетки, одна из главных осей g -тензора будет всегда совпадать с осью c кристалла, а две другие оси находятся в плоскости $(a-b)$. Кроме того, положения Y^{3+} соединены парами посредством инверсии через положения алюминия так, что

имеется только два магнитно-неэквивалентных положения в спектрах ЭПР для произвольной ориентации внешнего магнитного поля \mathbf{B} , а также для \mathbf{B} , вращающегося в плоскости $(a-b)$.

3. Экспериментальные результаты

ЭПР ионов Ce^{3+} в ортоалюминате иттрия (без дополнительной примеси ионов Lu^{3+}) был подробно исследован в работах [19,20]. Ион Ce^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^1$ (один неспаренный электрон), основное состояние $^2F_{5/2}$. Из-за большого расщепления между штарковскими компонентами в спектрах ЭПР наблюдается только основное состояние. В кристаллах ортоалюмината иттрия ионы церия, как и большинство редкоземельных элементов, замещают ионы Y^{3+} . Природный церий имеет только два четных изотопа: ^{140}Ce и ^{142}Ce с ядерными спиновыми моментами, равными нулю. Из-за отсутствия нечетных изотопов с ненулевым ядерным спином в спектрах ЭПР иона Ce^{3+} не наблюдается магнитной сверхтонкой структуры. Резко анизотропные ориентационные зависимости спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах YAlO_3 описываются спиновым гамма-тонием ромбической симметрии вида

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

где эффективный спин $S = 1/2$, β — магнетон Бора, \mathbf{g} и \mathbf{A} — тензоры g -фактора и сверхтонкого взаимодействия соответственно. Были получены следующие значения параметров g -тензора: $g_x = 0.395 \pm 0.005$, $g_y = 0.402 \pm 0.001$, $g_z = 3.614 \pm 0.005$. Главные магнитные локальные оси ионов Ce^{3+} в ортоалюминате иттрия ориентированы таким образом, что оси x направлены вдоль оси c кристалла, а оси y и z расположены в плоскости $(a-b)$. Локальная магнитная ось x составляет угол 31.8° с кристаллографической осью a в плоскости $(a-b)$. Величина среднего g -фактора $\langle g \rangle = 1.47$, что хорошо согласуется со значением g -фактора для крамерсового дублета Γ_6 ионов Ce^{3+} в случае кристаллического поля кубической симметрии: $g = 1.43$ [9].

В спектрах ЭПР монокристаллов $\text{YAlO}_3 : \text{Ce}^{3+}$, содержащих также ионы дополнительной примеси лютеция, т.е. в смешанных ортоалюминатах $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AlO}_3$ (где $0 \leq x \leq 1$), наряду с основными двумя интенсивными линиями от магнито-неэквивалентных парамагнитных центров Ce^{3+} наблюдался ряд новых, дополнительных, линий. Эти линии сгруппированы около основных линий церия, они являются резко анизотропными и имеют такие же ширины. Интегральные интенсивности и количество новых линий ЭПР зависят от концентрации дополнительной примеси лютеция и растут с величиной x . На основании подобных угловых и температурных зависимостей, а также средних значений g -факторов можно однозначно утверждать, что обнаруженные новые линии ЭПР в активированных церием смешанных

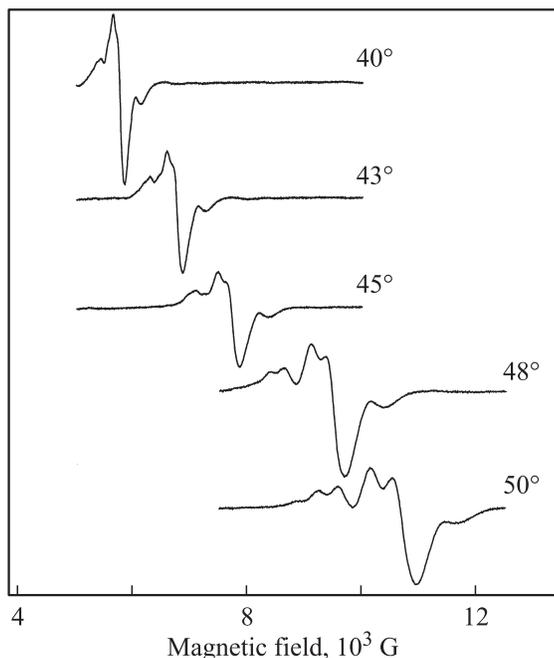


Рис. 2. Спектры ЭПР ионов Ce^{3+} в смешанном ортоалюминате $\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{AlO}_3$ при $\nu = 9.24 \text{ GHz}$, $T = 9 \text{ K}$ в интервале углов θ от 40 до 50° .

ортоалюминатах также обусловлены ионами Ce^{3+} , замещающими Y^{3+} . При увеличении концентрации ионов лютеция спектры ЭПР в трехсантиметровом диапазоне значительно уширяются, добавляются новые линии, а их ориентационные зависимости становятся настолько сложными и запутанными, что не представляется возможным их подробное исследование в широком интервале углов θ . Таким образом, подробное исследование угловых зависимостей спектров ЭПР ионов церия в YLuAP возможно лишь при малых концентрациях дополнительной примеси ($x < 0.15$).

На рис. 2 приведены угловые зависимости и вид спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристалле $\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{AlO}_3$ для интервала углов θ от 40 до 50° в кристаллографической плоскости (a - b) при частоте 9.24 GHz и температуре 9 K . В этом интервале углов при вращении внешнего магнитного поля \mathbf{B} в кристаллографической плоскости кристалла c наблюдается наилучшее разрешение дополнительных линий ЭПР церия в YLuAP . При малых значениях угла θ дополнительные линии ЭПР не разрешаются, входят в ширину основной линии и имеет место обычный спектр ЭПР от иона Ce^{3+} в YAlO_3 . Для сравнения на рис. 3 приведены аналогичные зависимости для монокристалла $\text{Y}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{AlO}_3$, где не наблюдается такого разрешения, как в случае $x = 0.1$. При разложении на составляющие наиболее разрешенных спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в случае $\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{AlO}_3$ спектр представляет собой суперпозицию по крайней мере шести дополнительных линий, наложенных на основную линию поглощения иона Ce^{3+} . На рис. 4

показаны угловые зависимости всех линий ЭПР иона Ce^{3+} , наблюдаемых в экспериментах, в увеличенном масштабе магнитных полей. Штриховые линии (1-6) на рис. 4 соответствуют новым центрам церия Ce1-Ce6 в YLuAP , а сплошная линия — центру Ce^{3+} в YAP . Видно, что помимо интенсивной центральной линии

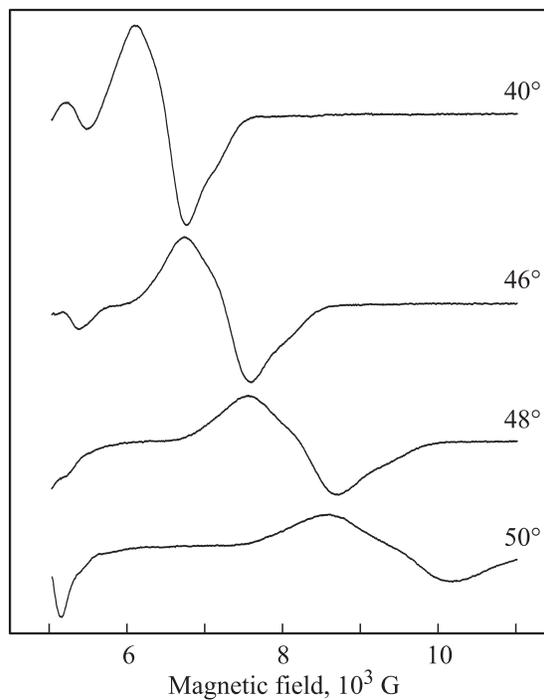


Рис. 3. Спектры ЭПР ионов Ce^{3+} в смешанном ортоалюминате $\text{Y}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{AlO}_3$ при $\nu = 9.24 \text{ GHz}$, $T = 9 \text{ K}$ в интервале углов θ от 40 до 50° .

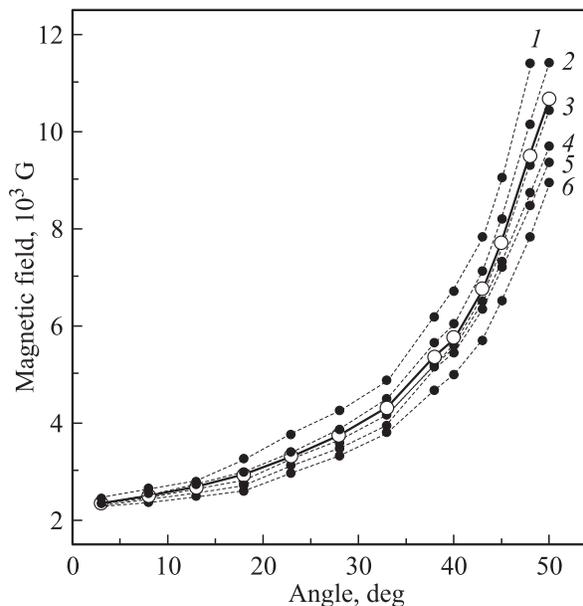


Рис. 4. Экспериментальные угловые зависимости резонансных магнитных полей центров Ce^{3+} в $\text{Y}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{AlO}_3$ при $\nu = 9.24 \text{ GHz}$, $T = 9 \text{ K}$. Штриховые линии (1-6) — новые центры Ce1-Ce6 , сплошная линия — Ce^{3+} в YAlO_3 .

Значения эффективных g -факторов иона Ce^{3+} в $YAlO_3$ и дополнительных центров Ce^{3+} в $Y_{0.9}Lu_{0.1}AlO_3$ при $\nu = 9.24$ GHz, $T = 9$ K и $\theta = 50^\circ$

Ce1	Ce2	YAP:Ce	Ce3	Ce4	Ce5	Ce6
0.581	0.594	0.626	0.646	0.685	0.715	0.746

в спектре присутствует шесть линий, расположенных в непосредственной близости от центральной компоненты. В таблице приведены значения эффективных g -факторов для угла между внешним магнитным полем и направлением a в плоскости c , равного 50° , при котором наблюдается наилучшее разрешение спектра.

Следует отметить, что обнаруженные дополнительные линии ЭПР парамагнитных центров церия, наблюдаемые в смешанных ортоалюминатах, по интенсивностям отличаются, однако качественно совпадают (по числу линий и угловым зависимостям) с сателлитными линиями в $YAlO_3$ [19,20]. Данное совпадение указывает на то, что линии малой интенсивности ионов Ce^{3+} в не легированных лютецием и смешанных ортоалюминатах могут быть обусловлены парамагнитными центрами, имеющими одинаковую природу.

4. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, по результатам ЭПР было установлено, что примесные ионы Ce^{3+} , внедряясь в кристаллическую решетку $YAlO_3$, изоморфно замещают ионы Y^{3+} . Наши исследования показали, что спектры ЭПР иона Ce^{3+} в твердых растворах $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$ (независимо от x) также обусловлены его наличием только в иттриевых узлах. Однако отличием от случая „чистого“ YAP ($YLuAP$ с $x = 0$) является то, что в монокристаллах смешанных ортоалюминатов спектры ЭПР ионов церия представляют собой суперпозицию нескольких линий. Причиной этого является образование в одном и том же кристалле нескольких различных по структуре парамагнитных центров. Ионы Ce^{3+} , локализуясь только в иттриевых узлах, тем не менее оказываются в кристаллических полях разной симметрии и величины из-за локальной деформации решетки при замещении ионов Y^{3+} ионами Lu^{3+} в ближайшем окружении парамагнитного центра. Многообразие центров Ce^{3+} в смешанных алюминатах $YLuAP$ зависит от концентрации лютеция и обусловлена только статистическими флуктуациями в распределении ионов Lu^{3+} по узлам иттриевой подрешетки. В случае изовалентного замещения ($Y^{3+} \rightarrow Lu^{3+}$) в кристаллах $YLuAP$ характер электростатического взаимодействия между катионами в иттриевых и алюминиевых узлах с их окружением не будет изменяться. В связи с этим вхождение примесных редкоземельных ионов в $YAlO_3$ не должно сопровождаться возникновением дефектов, компенсирующих заряд примесного иона и иона основы. Наряду с этим

смешанные кристаллы (твердые растворы) обладают статистически неупорядоченной структурой [24]. Ионы лютеция, внедряясь в решетку ортоалюмината вместо иттрия, попадают в ближайшее окружение активаторного центра Ce^{3+} и искажают его (обычную для YAP) симметрию ближайшего окружения. Таким образом, многообразие парамагнитных центров Ce^{3+} в смешанных ортоалюминатах возникает вследствие статистических флуктуаций.

Для объяснения природы обнаруженных новых линий ЭПР ионов Ce^{3+} рассмотрим структуру ближайшего окружения парамагнитного центра в кристаллической решетке ортоалюмината. Каждый ион Ce^{3+} в $YAlO_3$ в ближайшем окружении имеет восемь ионов кислорода, образующих искаженный додекаэдр. В следующую координационную сферу входят шесть ионов Y^{3+} и октаэдрически координированные ионы Al^{3+} . Поскольку ионы Lu^{3+} замещают Y^{3+} , рассмотрим подробнее конфигурацию расположения этих узлов относительно парамагнитного центра Ce^{3+} . Этот центр окружен шестью ионами Y^{3+} или Lu^{3+} на трех различных расстояниях, равных $R_1 = 3.641$ Å, $R_2 = 3.730$ Å и $R_3 = 3.792$ Å. Эти узлы образуют искаженный октаэдр. На рис. 5 представлена модель такого центра, где для упрощения указаны только ионы Y^{3+} и не приведены ионы Al^{3+} и O^{2-} .

Внедрение иона Lu^{3+} с меньшим ионным радиусом (0.97 Å) на место Y^{3+} (1.02 Å) приводит к изменению межионных расстояний, в результате смещаются ионы O^{2-} , одновременно входящие в состав окружения и Ce^{3+} , и Lu^{3+} , образуя при этом неодинаковые кристаллические поля для тех ионов церия, в иттриевое

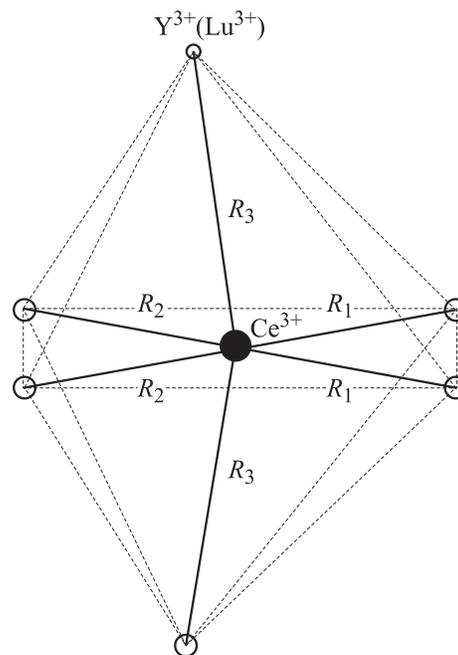


Рис. 5. Структура ближайшего иттриевого окружения иона Ce^{3+} в ортоалюминате. R_1 , R_2 и R_3 — расстояния от парамагнитного центра до узлов с Y^{3+} или Lu^{3+} .

окружение которых попал и один или несколько ионов лутеция. Величина этого смещения определяется соотношением ионных радиусов Y^{3+} и Lu^{3+} . Таким образом, ион Lu^{3+} , находясь во второй координационной сфере Ce^{3+} , влияет на симметрию и величину кристаллического поля, вызывая деформацию кислородного додекаэдра, непосредственно окружающего парамагнитный центр.

В смешанных ортоалюминатах $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$ при одном и том же составе кристалла x возможно образование иона Ce^{3+} с различными редкоземельными окружениями. По симметрии и величине кристаллического поля будут отличаться такие центры Ce^{3+} , у которых в ближайшем окружении имеется разное число соседних ионов Y^{3+} , замещенных ионами Lu^{3+} (от одного до шести).

В кристаллах ортоалюмината иттрия при изоморфных замещениях и равновероятном распределении можно принять, что вероятность найти ионы Lu^{3+} в каком-либо из узлов иттриевой катионной подрешетки одинакова для всех позиций, как это имеет место и в других подобных кристаллах, например во флюорите, корунде, гранате и шпинели [25]. При таком распределении можно рассчитать вероятности одновременного попадания в ближайшую катионную координационную сферу парамагнитного центра 1, 2, ..., n таких же и других ионов. Концентрация одиночных и сложных центров определяется по формуле для повторных испытаний из теории вероятностей (случай биномиального распределения) [26]. Поскольку в нашем случае координационное число равно шести, вероятность одновременного попадания n ($n = 0, 1, 2, \dots, 6$) ионов Lu^{3+} в редкоземельный октаэдр определяется по формуле, приведенной в [27,28],

$$P_{6n} = \frac{6!}{n!(6-n)!} x^n (1-x)^{6-n}. \quad (2)$$

Здесь P_{6n} — концентрация ионов Ce^{3+} , имеющих n соседних ионов Lu^{3+} в ближайшей иттриевой координационной сфере, x — концентрация ионов Lu^{3+} в $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$. На рис. 6 сплошными кривыми представлены эти вероятности в зависимости от содержания Lu^{3+} в монокристаллах $YAlO_3$. Из этих зависимостей следует, что при $x = 0.1$ в кристалле образуется 53.1% центров с $n = 0$; 35.1% цериевых центров имеет в ближайшем окружении по одному иону лутеция; 9.8% — по два иона Lu^{3+} , а концентрация центров Ce^{3+} с тремя ионами Lu^{3+} составляет 1.5%. Соотношение интегральных интенсивностей (экспериментальные точки на рис. 6) основной и дополнительных линий ЭПР ионов Ce^{3+} в кристалле $Y_{0.9}Lu_{0.1}AlO_3$ хорошо согласуется с расчетными зависимостями вероятностей образования дополнительных центров в $Y_{1-x}Lu_xAlO_3$, что также подтверждает равновероятное распределение ионов лутеция в иттриевой подрешетке этого кристалла. В случае $x = 0.3$ имеется только качественное совпадение соотношения интенсивностей с расчетными зависимостями. При такой концентрации дополнительной

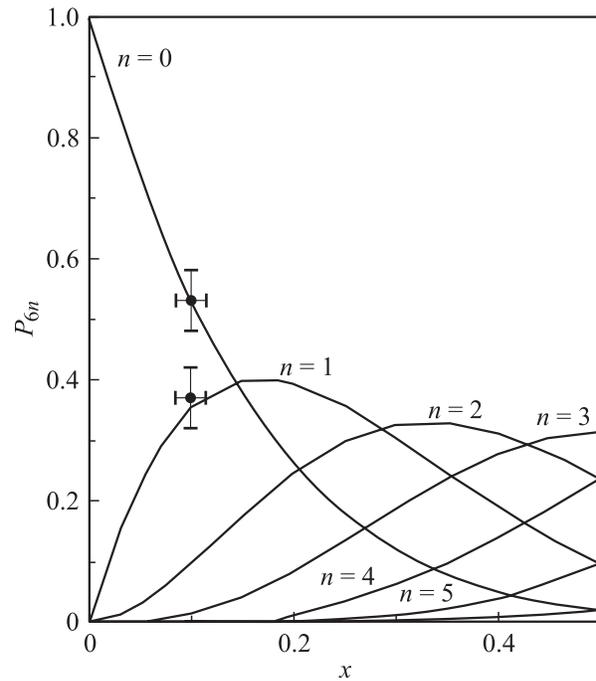


Рис. 6. Зависимость вероятностей одновременного попадания n ионов Lu^{3+} в ближайшее иттриевое окружение парамагнитного центра Ce^{3+} в ортоалюминате от содержания Lu^{3+} .

примеси в кристалле будут наблюдаться следующие концентрации одиночных и сложных центров: 11.8% парамагнитных центров не имеет в окружении ионов Lu^{3+} ($n = 0$); 30.3% ионов Ce^{3+} имеет в ближайшем окружении по одному иону лутеция; 32.4% — по два иона лутеция; 18.5% ионов Ce^{3+} — по три иона лутеция ($n = 3$), а 6% центров — по четыре ($n = 4$). Разнообразие типов центров не ограничивается шестью, связанными с различным числом соседних ионов Lu^{3+} в позициях Y^{3+} . Даже при одном и том же n , но при различном расположении ионов Lu^{3+} в вершинах искаженного октаэдра, образованного иттриевыми узлами, кристаллические поля, создаваемые дополнительной примесью лутеция на парамагнитных ионах Ce^{3+} , будут иметь разные значения. Например, при замещении одного узла образуются три центра, при замещении двух узлов возможно формирование семи разных центров. Таким образом, при $x = 0.1$ в $YLuAP$ образуются одиннадцать различных парамагнитных центров, из которых удастся выделить только семь (см. рис. 4 и таблицу). При замещении трех узлов формируются три центра с различной конфигурацией расположения Lu^{3+} . При всех возможных комбинациях расположения ионов Y^{3+} и Lu^{3+} вокруг Ce^{3+} образуется 27 различных парамагнитных центров.

Обнаруженные дополнительные линии ЭПР от Ce^{3+} в смешанных иттрий-лутециевых ортоалюминатах по интенсивностям отличаются, однако качественно (по числу линий и угловым зависимостям) совпадают с сателлитными линиями в $YAlO_3$ [19,20]. Данное совпаде-

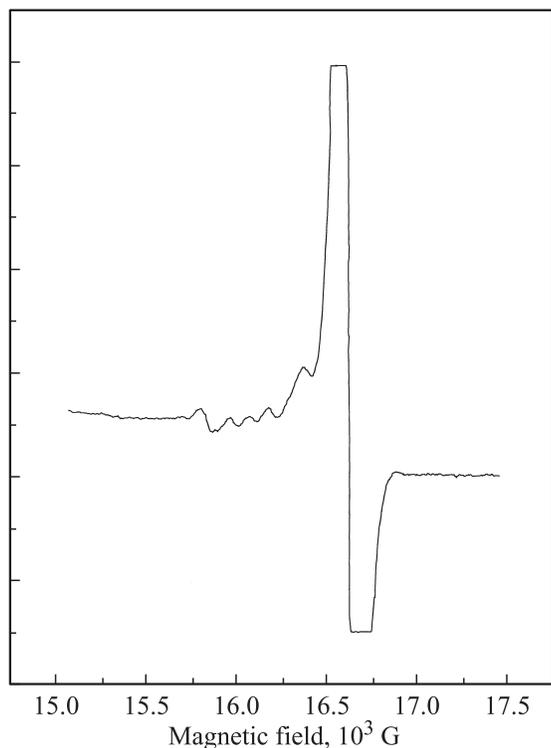


Рис. 7. Спектр ЭПР иона Ce^{3+} в монокристаллах $YAlO_3$ при $\nu = 9.24$ GHz, $T = 9$ K и $\theta = 56^\circ$.

ние означает, что в обоих случаях дополнительные линии ЭПР обусловлены парамагнитными центрами, имеющими одинаковую природу. Для сравнения на рис. 7 приведен спектр ЭПР иона Ce^{3+} в $YAlO_3$ при большом усилении. Таким образом, подтверждается предположение, что спутательные линии ЭПР ионов Ce^{3+} в ортоалюминате иттрия обусловлены нарушением стехиометрии состава кристалла. Это нарушение проявляется в наличии ионов иттрия в позициях алюминия и наоборот, что, как известно [29], в высокотемпературных кристаллах возможно в пределах 1–1.5%.

Авторы выражают благодарность И. Квапила за предоставленные монокристаллы смешанных иттрий-лютециевых ортоалюминатов, активированных церием, П.Г. Баранову и М. Никлу за подробное обсуждение результатов, а также М.П. Пименовой за помощь в экспериментах.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 256 с.
- [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. A **38**, 248 (1988).
- [7] W. Rossner, B.C. Grabmaier. J. Lumin. **48**, 29 (1991).
- [8] J.A. Mares, M. Nikl, J. Chval, I. Dafinei, P. Lecoq, J. Kvapil. Chem. Phys. Lett. **241**, 311 (1995).
- [9] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1. 652 с.
- [10] С.А. Альшутлер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. Наука, М. (1972). 672 с.
- [11] J.P. van der Ziel, F.R. Merrit, L.G. Van Uitert. J. Chem. Phys. **50**, 4317 (1969).
- [12] A. Pinto, N.Z. Sherman, M.J. Weber. J. Magn. Res. **6**, 422 (1972).
- [13] R.L. White, G.F. Herrmann, J.W. Carson, M. Mandel. Phys. Rev. A **136**, 231 (1964).
- [14] O.F. Shirmer, K.W. Blazey, W. Berlinger, R. Diehl. Phys. Rev. B **11**, 4201 (1975).
- [15] Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, И.С. Рез, В.М. Гармаш, Н.И. Павлова. Кристаллография **32**, 695 (1987).
- [16] 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. Казан. ун-т, Казань (1988). С. 73.
- [17] M. Yamaga, H. Takeuchi, T.P.J. Han, B. Henderson. J. Phys.: Cond. Matter. **5**, 8097 (1993).
- [18] M. Yamaga, T. Yosida, B. Henderson, K.P. O'Donnell, M. Date. J. Phys.: Cond. Matter. **4**, 7285 (1992).
- [19] H.R. Asatryan, J. Rosa, J.A. Mares. Solid State Commun. **104**, 5 (1997).
- [20] Г.Р. Асатрян, J. Rosa. ФТТ **44**, 830 (2002).
- [21] S. Geller, V. Bala. Acta Cryst. **9**, 1019 (1956).
- [22] P. Coppens, M. Eibschutz. Acta Cryst. **19**, 524 (1965).
- [23] R. Diehl, G. Brandt. Mat. Res. Bull. **10**, 85 (1975).
- [24] А.А. Каминский, В.В. Осико. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **3**, 417 (1967).
- [25] В.В. Осико. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **5**, 433 (1969).
- [26] А.А. Боровков. Курс теории вероятностей. Наука, М. (1972). 287 с.
- [27] H.R. Asatryan, A.G. Petrosyan, E.G. Sharoyan, M. Wojcik, W.T. Zbieranowski. Phys. Stat. Sol. (b) **102**, 249 (1980).
- [28] H.R. Asatryan. Phys. Stat. Sol. (b) **150**, 253 (1988).
- [29] S. Geller, G.P. Espinoza, L.D. Fullmer, P.B. Grandall. Mater. Res. Bull. **7**, 1219 (1972).