

Спин-спиновое взаимодействие и спектр ЭПР $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$

© И.М. Крыгин*, А.Д. Прохоров*, В.П. Дьяконов**, М.Т. Borowiec**, Н. Szymczak**

* Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины, 83114 Донецк, Украина

** Институт физики Польской академии наук, 02-668 Варшава, Польша

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2002 г.
В окончательной редакции 7 апреля 2003 г.)

Исследован спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) моноклинного $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$. Наряду с хорошо известным уширением линий ЭПР в магнитоцентрированных веществах на низкой частоте (9.2 GHz) обнаружена существенная трансформация спектра. При малых концентрациях ($x < 10^{-2}$) Dy^{3+} в изоморфном $\text{KY}_{(1-x)}\text{Dy}_x(\text{WO}_4)_2$ спектр ЭПР описывается параметрами: $g_x = 0$, $g_y = 1.54$, $g_z = 14.6$. Для магнитоцентрированного вещества $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ $g_x = 0$, $g_y = 0.82$, $g_z = 2.52$. Показано, что данное изменение обусловлено специфическим видом спин-спинового взаимодействия между ионами Dy^{3+} , в том числе взаимодействием Дзялошинского, не проявляющимся на высоких частотах.

Работа частично поддержана Польским комитетом по науке (KBN), проект N 2 P03B 141 18.

Интерес к исследованию кристаллов двойных вольфраматов, относящихся к моноклинной симметрии, вызван рядом причин. Во-первых, эти материалы с редкоземельными примесями являются перспективными для получения лазерной генерации с уникальными характеристиками [1–4]. Во-вторых, при низких температурах в $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ были обнаружены структурные фазовые переходы ян-геллеровского типа, при которых искажение решетки происходит без изменения симметрии кристалла [5–8]. При температурах ниже 1 K в указанных выше кристаллах происходит антиферромагнитное упорядочение [7–11].

При изоморфном замещении спектры ЭПР магнитоцентрированного (МР) и магнитоцентрированного (МК) веществ отличаются, как правило, только шириной линий поглощения. Большая ширина у МК вещества объясняется наличием существенного вклада спин-спинового взаимодействия в спектр ЭПР. Это уширение приводит к стиранию структуры спектра, определяемому соотношением между энергией спин-спинового взаимодействия и энергией явления, вызывающего появление структуры, хотя известны случаи, например [12,13], когда в спектре МК веществ обнаруживается структура, но обязанная именно специфическому виду спин-спинового взаимодействия.

Существенно меньшему изменению подвержен такой член гамильтониана, как параметр спектроскопического расщепления g . Он является характеристикой основного состояния примесного иона, определяемого симметрией и величиной электрического кристаллического поля матрицы. В гомологическом ряду кристаллов симметрия кристаллической структуры остается прежней, лишь происходит количественное изменение параметров элементарной ячейки. Следовательно, параметр g , если и должен изменяться, то лишь количественно. Причем эти изменения, как показывают многочисленные опыты, находятся на уровне точности эксперимента.

Парамагнитный $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ и диамагнитный $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ кристаллы относятся к одному гомологи-

ческому ряду, параметры элементарных ячеек отличаются не более, чем на 0.7%, поэтому не следовало ожидать существенного различия в величинах g для магнитоцентрированного ($x = 1$) и магнитоцентрированного ($x < 10^{-2}$) $\text{KY}_{(1-x)}\text{Dy}_x(\text{WO}_4)_2$. Однако характеристики спектра ЭПР МК [7] и МР [14] кристаллов отличаются качественно. На частоте ≈ 9.2 GHz в кристаллах с малой концентрацией диспрозия g имеет „обычное“ значение: $g_x = 0$, $g_y = 1.54$, $g_z = 14.6$. А при 100% содержания Dy^{3+} $g_x = 0$, $g_y = 0.82$, $g_z = 2.52$ при температуре выше фазового перехода (T_{spt}) и $g_x = 0$, $g_y = 1.19$, $g_z = 1.98$ при $T < T_{\text{spt}}$. Противоречивые данные относительно значений g получены и при исследовании магнитной восприимчивости [10].

Ранее нами было показано [15], что наиболее эффективно взаимодействуют между собой ионы Dy^{3+} , расположенные в первой (nm), пятой ($5n$) и девятой ($9n$) конфигурационных сферах, при этом спин-спиновое взаимодействие (ССВ) имеет существенно „осевой“ вид, т.е. $|K_{zz}| \gg |K_{nm}|$, $n, m = x, y, z$. Величина ССВ сравнима ($K_{zz(5n)} = -0.407 \text{ cm}^{-1}$, $K_{zz(9n)} = -0.237 \text{ cm}^{-1}$) и даже превышает ($K_{zz(nm)} = 1.49 \text{ cm}^{-1}$) энергию использованного в эксперименте СВЧ-кванта ($h\nu = 0.308 \text{ cm}^{-1}$). Для остальных конфигурационных сфер ССВ существенно слабее.

В настоящей работе показано, что причиной качественного изменения спектра ЭПР с ростом концентрации ионов Dy^{3+} является наличие между примесными ионами весьма специфического и достаточно сильного спин-спинового взаимодействия.

1. Кристаллическая структура

Калий-иттриевый $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ и калий-диспрозиевый $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ двойные вольфраматы являются изоморфными кристаллами моноклинной сингонии [16–18] с про-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (Å) и ромбоэдрический угол β (градусы) монокристаллов KY(WO₄)₂ и KDu(WO₄)₂

Матрица	a	b	c	β	Литературная ссылка
KY(WO ₄) ₂	8.11	10.35	7.54	93.3	[1]
KDu(WO ₄) ₂	8.05	10.32	7.52	94.4	[2]

Таблица 2. Координаты *A*, *B* и *C* (в единицах **a**, **b** и **c**) редкоземельного иона в элементарной ячейке KY(WO₄)₂ и KDu(WO₄)₂

Номер иона	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1	0	0.2716	0.25
2	0.5	0.2284	0.25
3	0	0.7284	0.75
4	0.5	0.7716	0.75

странственной группой симметрии $C_{2h}^6 = C2/c$. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Ее параметры для обоих кристаллов приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены координаты редкоземельных ионов в элементарной ячейке. На рис. 1 изображен фрагмент кристалла KDu(WO₄)₂. Чтобы не загромождать рисунок, темными и светлыми кружками представлены только РЗ ионы, расположенные в двух соседних плоскостях **ac**, и проведены линии связи только *nn*-пар. Черным цветом отмечен центральный ион, от которого определяется расстояние до соседних ионов. Ионы Dy³⁺, формирующие не показанные на рис. 1 *2n*-пары, находятся в расположенной ниже плоскости **ac** и в той же плоскости **bc**, что и *3n*. В соответствии с табл. 2 курсивом пронумерованы ионы, расположенные в ограниченной штриховыми прямыми одной элементарной ячейке.

Ближайшие (*nn*) редкоземельные ионы расположены в виде слегка изгибающихся в плоскости **ab** цепочек, направленных вдоль оси **a**. Угол выхода линии связи *nn*-пары из плоскости **ac** равен 6.3°. Ионы Dy³⁺, образующие *5n*- и *9n*-пары, расположены в цепочках, лежащих в той же плоскости **ac** на расстоянии *C* от исходной цепочки и в свою очередь представляют собой *nn*-пару. Таким образом, цепочки ионов Dy³⁺ формируют плоскости, перпендикулярные оси **b**, причем спин-спиновое взаимодействие внутри плоскостей с доминирующим взаимодействием вдоль цепочек существенно превышает межплоскостное.

2. Теория

Ион Dy³⁺ имеет электронную конфигурацию $4f^9$ ($S = 5/2$, $L = 5$, $J = 15/2$, фактор Ланде $g_J = 4/3$). Основное состояние $^6H_{15/2}$ расщепляется кристалли-

ческим полем моноклинного вольфрамата на восемь кramerсовых дублетов, на самом нижнем из которых наблюдается спектр ЭПР. Первый и второй возбужденные дублеты находятся выше основного на расстояниях 10 и 135 см⁻¹ [5,6]. Четные изотопы Dy (естественная распространенность $^{evn}c = 56.1\%$) не имеют ядерного спина, у нечетных изотопов с распространенностью $^{63}c = 24.97\%$ и $^{161}c = 18.88\%$ ядерный спин $I = 5/2$. Из [14] следует, что для одиночных ионов Dy³⁺ в исследуемой матрице $g_x = 0$, $g_y = 1.54$, $g_z = 14.6$ сверхтонкое взаимодействие для нечетных изотопов составляет: $^{163}A_z = 582.8 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $^{161}A_z = 416.5 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $^{163}A_y = 146 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $^{161}A_y = 104 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Направление главных осей тензоров **g** и **A** показано на рис. 1: ось **y** совпадает с кристаллографической осью **b**(**c**₂), ось **z** лежит в плоскости **ac**, выходя из острого угла между осями **a** и **c** под углом 20° к оси **c**.

Поскольку сверхтонкое взаимодействие существенно меньше спин-спинового, для дальнейшего рассмотрения им пренебрежем, тем более, что больше половины вклада в интенсивность спектра KDu(WO₄)₂ вносят четные изотопы Dy с отсутствующим сверхтонким взаимодействием. Пренебрегая также межплоскостным взаимодействием, для случая **B** || **z** гамильтониан плоскости РЗ-ионов, образованной *L*₁ цепочками, каждая из которых состоит из *L*₂ ионов Dy³⁺, запишем в виде

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g_z \mu_B B_z \sum_{i=1}^{L_1} \sum_{j=1}^{L_2} \hat{S}_{z,i,j} + \sum_{i=1}^{L_1} \sum_{j=1}^{L_2-1} \hat{S}_{i,j} \mathbf{K}_{(nm)} \hat{S}_{i,j+1} \\ & + \sum_{i=1}^{L_1-1} \sum_{j=1}^{L_2} \hat{S}_{i,j} \mathbf{K}_{(5n)} \hat{S}_{i,j+1} + \sum_{i=1}^{L_1-1} \sum_{j=1}^{L_2-1} \hat{S}_{i,j} \mathbf{K}_{(9n)} \hat{S}_{i+1,j+1}, \quad (1) \end{aligned}$$

где первый член описывает взаимодействие спинов с индукцией B_z внешнего постоянного магнитного поля, остальные — спин-спиновое взаимодействие ионов, расположенных в первой (*nn*), пятой (*5n*) и девятой (*9n*) конфигурационных сферах; первый нижний индекс у спинового оператора \hat{S} — номер цепочки, второй — номер иона в ней (рис. 1); μ_B — магнетон Бора;

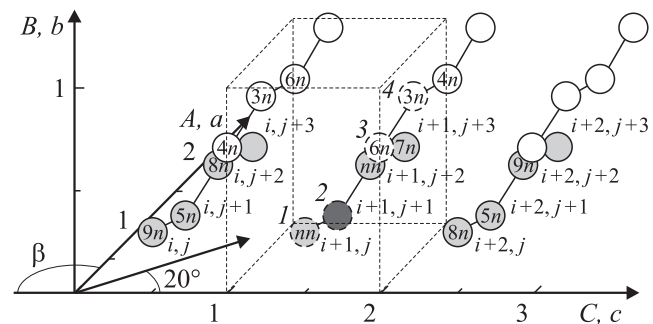


Рис. 1. Фрагмент кристалла KDu(WO₄)₂ размером $L_1 = 4$ и $L_2 = 3$ и направление осей ЛСК. β — ромбоэдрический угол. Ионы пронумерованы в соответствии с гамильтонианом (1), нумерация курсивом — в соответствии с табл. 2. Штрихом выделена элементарная ячейка и находящиеся в ней ионы.

\mathbf{K} — тензор спин-спинового взаимодействия, $S = 1/2$. В качестве лабораторной системы координат (ЛСК) используем направление главных осей тензора спектроскопического расщепления g . На рис. 1 показано направление осей ЛСК, а нумерация ионов Dy^{3+} соответствует обозначениям в гамильтониане (1).

Вклад в \mathbf{K} могут вносить различные механизмы ССВ, в том числе изотропное обменное (j) и магнитное диполь-дипольное (MDD) взаимодействия

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}^j + \mathbf{K}^{\text{MDD}}, \quad (2)$$

из которых с достаточной степенью точности может быть вычислен только вклад MDD [19]

$$K_{nm}^{\text{MDD}} = \mu_B r^{-3} (\delta_{nm} - 3l_n l_m) g_n g_m, \quad (3)$$

где r — межионное расстояние, l_n, l_m — направляющие косинусы линии связи на соответствующую ось, $\delta_{nm} = 1$ при $n = m$ и $\delta_{nm} = 0$ при $n \neq m$, $n, m = x, y, z$.

Между ионами Dy^{3+} существует весьма большое расстояние и даже между ближайшими расположены два иона кислорода и ион калия, поэтому вряд ли стоит ожидать прямого обмена между исследуемыми ионами. Однако в любом случае, является изотропный обмен прямым или косвенным, он может проявить себя весьма анизотропным образом. Действительно, в пренебрежении примеси возбужденных состояний тензор \mathbf{K}^j , записанный в эффективных спинах, становится существенно анизотропным [19]

$$K_{nm}^j = \left(\frac{g_{nm}}{g_j} \right)^2 (g_j - 1)^2 j. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что \mathbf{K}^{MDD} и \mathbf{K}^j представляют собой симметричные тензоры. Если учесть довольно низкую симметрию матрицы, следует ожидать существенной анизотропии косвенного обмена, который может быть как симметричным (s), так и антисимметричным (as), при этом для компонент тензора \mathbf{K}^s и \mathbf{K}^{as} выполняются условия

$$K_{mn}^s = K_{nm}^s, \quad K_{mn}^{as} = -K_{nm}^{as}, \quad K_{mm}^{as} = 0. \quad (5)$$

Таким образом, (2) следует записать в виде

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}^s + \mathbf{K}^{as}, \quad (6)$$

где в \mathbf{K}^s могут вносить вклады MDD, прямой (j) и косвенных изотропный (j_k) и симметричный анизотропный (j_s) обмены

$$\mathbf{K}^s = \mathbf{K}^{\text{MDD}} + \mathbf{K}^j + \mathbf{K}^{j_k} + \mathbf{K}^{j_s}. \quad (7)$$

Однако, согласно [16], пары ионов Dy^{3+} в $\text{KY}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$ взаимодействуют посредством „осевого“ ССВ, т.е. все компоненты \mathbf{K} пренебрежимо

малы по сравнению с K_{zz} . Поэтому решение гамильтониана (1) будем искать среди пространства волновых функций

$$\phi_p = m_{p,1,1}, m_{p,1,2} m_{p,1,3}, \dots,$$

$$m_{p,1,L_2}, m_{p,2,1}, m_{p,2,2} m_{p,2,3}, \dots, m_{p,2,L_2}, \dots, m_{p,L_1,L_2}, \quad (8)$$

где $m_{p,i,j} = \pm 1/2$. Всего имеется 2^L состояний спиновой системы, где $L = L_1 \cdot L_2$.

Поскольку гамильтониан (1) в этом случае имеет только диагональные члены, энергетический спектр представляет собой систему линейно зависящих от индукции магнитного поля B_z уровней с „чистыми“ волновыми функциями (8)

$$E_p = g_z \mu_B A_p B_z + D_p, \quad (9)$$

где p — номер энергетического уровня, $D_p = D_{p,0,0} K_{zz(nm)} + D_{p,1,0} K_{zz(5n)} + D_{p,1,1} K_{zz(9n)}$, отличные от нуля коэффициенты $D_{p,k,l}$ и A_p равны

$$D_{p,k,l} = \left\langle \phi_p \left| \sum_{i=1}^{L_1-k} \sum_{j=1}^{L_2-l} \hat{S}_{z,i,j} \hat{S}_{z,i+k,j+l} \right| \phi_p \right\rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{L_1-k} \sum_{j=1}^{L_2-l} m_{p,i,j} m_{p,i+k,j+l},$$

$$A_p = \left\langle \phi_p \left| \sum_{i=1}^{L_1} \sum_{j=1}^{L_2} \hat{S}_{z,i,j} \right| \phi_p \right\rangle = \sum_{i=1}^{L_1} \sum_{j=1}^{L_2} m_{p,i,j}.$$

Вероятность перехода W_{pq} с p -го на q -й уровень пропорциональна

$$W_{pq} \sim \left| \left\langle \phi_p \left| \sum_{i=1}^{L_1} \sum_{j=1}^{L_2} \hat{S}_{y,i,j} \right| \phi_q \right\rangle \right|^2. \quad (10)$$

Величина правой части (10) равна 0.25, если из всех спинов только у одного проекция меняется на 1 ($m_{p,i,j} = -m_{q,i,j}$). В остальных случаях $W_{pq} = 0$. Таким образом, вероятность всех „разрешенных“ переходов одинакова и расчет спектра ЭПР сводится к элементарным геометрическим вычислениям, связанным с нахождением всех пар прямых (9), между которыми $W_{pq} \neq 0$, и вычислением величины B_z для выполнения условия $|E_q - E_p| = h\nu$.

При большой величине энергии кванта ($h\nu > |K_{zz(nm)}|$) для пары ионов ($L_1 = 1, L_2 = 2$) получим дублет, линии которого расположены при индукции внешнего магнитного поля $B_0 \pm K_{zz(nm)}/2$, где $B_0 = h\nu/g_z \mu_B$. Расчет спектра ЭПР тройки ионов представлен ниже, а для более длинных цепочек эта операция связана с перебором весьма большого количества прямых и ее проще осуществить на ЭВМ. В результате получено, что для $L_1 = 1$ при произвольном $L_2 > 2$ спектр ЭПР представляет собой эквидистантный пентет

$$B_1 = B_0 - K_{zz(nm)}, \quad B_2 = B_0 - K_{zz(nm)}/2, \quad B_3 = B_0, \\ B_4 = B_0 + K_{zz(nm)}/2, \quad B_5 = B_0 + K_{zz(nm)} \quad (11)$$

с соотношением интенсивностей линий

$$(1 - 2) : L_2 : (2 - L_2) : L_2 (1 - L_2), \quad (12)$$

т.е. с удлинением цепочки спектр ЭПР трансформируется от дублета B_2 , B_4 к триплету B_1 , B_3 , B_5 . Аналогичный результат для цепочки ионов, связанных „осевым“ взаимодействием, получен в [13].

Соотношения (11) можно также записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta_{51} &= 2K_{zz(nm)}, & \Delta_{42} &= K_{zz(nm)}, \\ B_{51} &= B_{42} = B_3 = B_0, \end{aligned} \quad (13)$$

где $\Delta_{mk} = B_m - B_k$, $B_{mk} = (B_m + B_k)/2$.

Аналогичные расчеты, проведенные для квадратного фрагмента плоскости для $L_1 = L_2 = 3$ и 4, показали, что для достаточно большого фрагмента каждая из линий пентета (12) расщепляется взаимодействием с ионами Dy^{3+} , расположенными в пятой конфигурационной сфере, на такой же пентет с $\Delta_{51(5n)} = 2K_{zz(5n)}$, $\Delta_{42(5n)} = K_{zz(5n)}$ и $B_{0(5n)} = B_0$. В свою очередь каждая из полученных 25 линий расщепляется ССВ в девятой конфигурационной сфере на аналогичный пентет с $\Delta_{51(9n)} = 2K_{zz(9n)}$ и $\Delta_{42(9n)} = K_{zz(9n)}$. В реальном образце ($L_1, L_2 \rightarrow \infty$) спектр ЭПР при „осевом“ ССВ должен состоять из 27 линий, уширенных за счет взаимодействия с более удаленными ионами Dy^{3+} .

При уменьшении величины энергии СВЧ-кванта спектр видоизменяется. Можно показать, что формально трансформация спектра сводится к отражению в положительную полуплоскость линий поглощения, попадающих с уменьшением частоты в „отрицательную“ индукцию. При $h\nu < |K_{zz(nm)}/2|$ спектр цепочки ближайших ионов представляет собой пентет (12) с расположением линий

$$\begin{aligned} B_{51} &= K_{zz(nm)}, & B_{42} &= K_{zz(nm)}/2, \\ \Delta_{51} &= \Delta_{42} = 2B_0, & B_3 &= B_0. \end{aligned} \quad (14)$$

Для определения влияния симметричного и антисимметричного ССВ на спектр ЭПР KDu(WO₄)₂ обратим внимание на то, что тройка взаимодействующих ионов является минимальной конфигурацией, в спектре которой присутствуют линии, наблюдающиеся не только в спектре пар, но и в спектре бесконечной цепочки. Поэтому из анализа влияния анизотропного обмена на положение первой, третьей и пятой линий можно сделать определенные выводы о трансформации спектра исследуемого вещества под воздействием недиагональных компонент тензора \mathbf{K} .

При „осевом“ ССВ и $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ энергетический спектр тройки ионов, связанных только посредством $K_{zz(nm)}$ ($L_1 = 1, L_2 = 3$), легко вычисляется аналитически. С использованием (8), (9) и (10) получим следующий энер-

гетический спектр и волновые функции:

$$\begin{aligned} E_1 &= -G - K_{zz}/2, & |\phi_1\rangle &= |-1/2, +1/2, -1/2\rangle, \\ E_2 &= G - K_{zz}/2, & |\phi_2\rangle &= |+1/2, -1/2, +1/2\rangle, \\ E_3 &= E_4 = -G & |\phi_3\rangle &= |+1/2, -1/2, -1/2\rangle, \\ & & |\phi_4\rangle &= |-1/2, -1/2, +1/2\rangle, \\ E_5 &= E_6 = G & |\phi_5\rangle &= |-1/2, +1/2, +1/2\rangle, \\ & & |\phi_6\rangle &= |+1/2, +1/2, -1/2\rangle, \\ E_7 &= -3G + K_{zz}/2 & |\phi_7\rangle &= |-1/2, -1/2, -1/2\rangle, \\ E_8 &= 3G + K_{zz}/2 & |\phi_8\rangle &= |+1/2, +1/2, +1/2\rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

где $G = g_z \mu_B B_z/2$.

Уровень E_7 пересекается с уровнями E_5 и E_6 при $B_{k1} = K_{zz}/4g_z \mu_B$, с уровнями E_2 , E_3 и E_4 при $B_{k2} = K_{zz}/2g_z \mu_B$ и с уровнем E_1 при $B_{k3} = K_{zz}/g_z \mu_B$. Переходы с одинаковой вероятностью $W_{pq} \sim 0.25$ разрешены между уровнями: $E_1 \leftrightarrow E_5$, $E_1 \leftrightarrow E_6$, $E_1 \leftrightarrow E_7$, $E_2 \leftrightarrow E_3$, $E_2 \leftrightarrow E_4$, $E_2 \leftrightarrow E_8$, $E_3 \leftrightarrow E_6$, $E_3 \leftrightarrow E_7$, $E_4 \leftrightarrow E_5$, $E_4 \leftrightarrow E_7$, $E_5 \leftrightarrow E_8$ и $E_6 \leftrightarrow E_8$. Подчеркнуты переходы, соответствующие спектру бесконечной цепочки, а на рис. 2 сплошными линиями представлен вычисленный энергетический спектр.

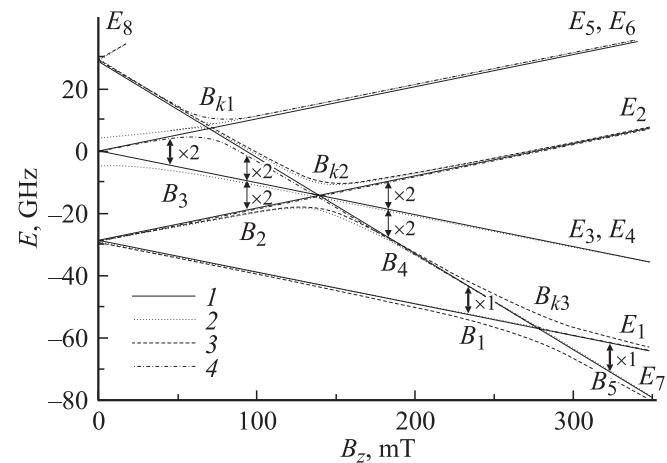


Рис. 2. Расчетные энергетические спектры тройки взаимодействующих ионов Dy^{3+} при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$. 1 — „осевое“ ССВ ($K_{zz} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$); 2–4 — влияние низкосимметричных компонент тензора ССВ: 2 — антисимметричное ССВ ($K_{zz} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, $K_{yz}^{as} = 0.3 \text{ cm}^{-1}$); 3 — симметричное ССВ ($K_{zz} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, $K_{yz}^s = 0.3 \text{ cm}^{-1}$); 4 — компонента K_{yy} ($K_{zz} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, $K_{yy} = 0.3 \text{ cm}^{-1}$). Во всех расчетах $g_z = 14.6$, не указанные компоненты тензора \mathbf{K} равны нулю. Стрелками обозначены разрешенные переходы при „осевом“ ССВ на частоте 9244.5 МГц (0.3084 cm^{-1}), более „жирные“ стрелки соответствуют переходам, наблюдающимся в центре ЭПР бесконечной цепочки. Рядом со стрелками указана кратность переходов.

Таблица 3. Влияние компонент K_{zz} , K_{yz}^{as} , K_{yz}^s , K_{yy} тензора ССВ троек ионов Dy^{3+} в $KY_{(1-x)}Dy_x(WO_4)_2$, $0 < x \leq 1$, на расщепление уровней энергии $\Delta E_{pq} = E_p - E_q$ (МГц) и вероятность переходов W_{pq} в некоторых характерных точках энергетического спектра

K_{xz}^{as}	K_{yz}^s	K_{yy}	$B_z = 0$											
			ΔE_{43}	W_{43}	ΔE_{53}	W_{53}	ΔE_{63}	W_{63}	ΔE_{54}	W_{54}	ΔE_{64}	W_{64}	ΔE_{65}	W_{65}
0	0	0	0	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.25
0.3	0	0	0	0.41	8881	0	8881	0	8881	0	8881	0	8881	0.11
0	0.3	0	0	0.14	0	0.027	0	0.052	0	0.042	0	0.17	4379	0
0	0	0.3	0	0.059	0	0.085	0	0.081	0	0.008	0	0.054	0	0.088
K_{xz}^{as}	K_{yz}^s	K_{yy}	$B_z = B_{k2}$											
			ΔE_{32}	W_{32}	ΔE_{42}	W_{42}	ΔE_{52}	W_{52}	ΔE_{43}	W_{43}	ΔE_{53}	W_{53}	ΔE_{54}	W_{54}
0	0	0	0	0	0	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0.25	0	0
0.3	0	0	4123	0.012	4811	0	8912	0	678	0.99	4789	0.012	4101	0
0	0.3	0	4379	0	4608	0.001	8984	0.001	229	0	4605	0	4376	0.001
0	0	0.3	693	0	693	0	927	0.85	0	0	233	0	233	0.002
K_{yz}^{as}	K_{yz}^s	K_{yy}	$B_z = B_{k3}$											
			ΔE_{21}	W_{21}										
0	0	0	0	0.25										
0.3	0	0	236	0.24										
0	0.3	0	8934	0.009										
0	0	0.3	233	0.16										

Примечание. Во всех расчетах $g_z = 14.6$, $K_{zz} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, откуда $B_{k2} = 139.37 \text{ мТ}$, $B_{k3} = 278.74 \text{ мТ}$. Уровни энергии нумеруются в порядке возрастания. При $W_{pq} < 10^{-3}$ считается, что $W_{pq} = 0$.

Компоненты K_{yz} и K_{yy} смешивают все состояния и для расчета энергетического спектра и вероятности переходов проще всего воспользоваться ЭВМ. Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 2. Компонента K_{yy} (линии 4) вызывает появление энергетической щели в точке B_{k1} ; компонента K_{yz}^{as} (линии 2) снимает вырождение уровней E_3-E_6 при $B_z = 0$ и вызывает появление энергетической щели в точке B_{k2} ; компонента K_{yz}^s (линии 3) вызывает появление энергетической щели в точках B_{k2} и B_{k3} . Смешивая волновые функции, они вызывают изменение вероятности переходов при B_z , достаточно близких к характерным точкам. При других значениях индукции внешнего магнитного поля перечисленные компоненты тензора \mathbf{K} не оказывают существенного влияния на энергетический спектр.

Отсюда следует, что антисимметричное ССВ, практически не влияя на линии B_1 и B_5 , смещает линию B_3 к более низкому значению индукции внешнего магнитного поля и уменьшает ее интенсивность вплоть до полного исчезновения при $B_z = 0$. Наоборот, компонента K_{yz}^s , оставляя практически неизменным квартет E_3-E_6 , вызывает сближение линий B_1 и B_5 и уменьшает их интенсивность, причем в большей степени линии B_5 .

Отметим, что перечисленные эффекты наиболее ярко проявляются на частотах, сравнимых с величиной расщепления, вызванного соответствующим компонентом тензора ССВ. При использовании в эксперименте СВЧ-кванта достаточно высокой энергии вклад недиаго-

нальных компонент тензора \mathbf{K} должен быть практически не ощутим.

3. Эксперимент

В качестве образцов использовались монокристаллы $KDy(WO_4)_2$, выращенные методом спонтанной кристаллизации в растворе $K_2W_2O_7$ при понижении температуры от 950°C со скоростью 3° в час. Полученные кристаллы имели линейные размеры от 2 до 3 мм, причем некоторые обладали хорошо выраженной огранкой. Ориентирование кристаллов проводилось рентгенографическим методом.

Спектры ЭПР при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$, полученные на частоте 9244.5 МГц и при температурах 12 К (выше T_{spt}) и 4.2 К (ниже T_{spt}), представлены на рис. 3 сплошными линиями. В обоих случаях наблюдается линия шириной $\sim 130 \text{ мТ}$ при индукции внешнего магнитного поля, соответствующей $g_z = 2.53$ при $T = 12$ и 2.13 при $T = 4.2 \text{ К}$ с некоторой аномалией при малых индукциях, исчезающей с понижением температуры.

Спектр ЭПР, измеренный на частоте $72\,240 \text{ МГц}$ при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ и $T = 4.2 \text{ К}$, представлен сплошной линией на рис. 4. В противоположность низкочастотному спектру наблюдается достаточно четко выраженная триплетная структура с ростом интенсивности линий по мере увеличения B_z при ширине каждой линии $\approx 120 \text{ мТ}$ и $g_z \approx 14.6$.

4. Обсуждение

По данным [15], где исследовался спектр ЭПР пар ионов Dy^{3+} в $\text{KY}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$, основной вклад в тензор \mathbf{K} вносят изотропный обмен j и MDD (2), и для всех типов пар ССВ имеет существенно „осевой“ вид. Ясно, что воспользоваться результатами этой работы, чтобы с помощью гамильтониана (1) получить расчетный спектр целого кристалла нереально из-за громадного количества частиц. Поэтому в качестве модели используем тройку взаимодействующих ионов, оставив в расчетном спектре только линии, соответствующие спектру бесконечной цепочки, т.е. переходы между уровнями E_3, E_4, E_5, E_6 при $B_z < B_{k1}$ и E_1, E_7 при $B_z > B_{k2}$ (рис. 2). При этом учтем, что а) в кристалле каждая из рассматриваемых линий расщепляется взаимодействием в пятой и девятой конфигурационных сферах, б) каждая из полученных линий будет уширена за счет ССВ с более дальними ионами Dy^{3+} . Результат расчета при $\Delta B = 70$ мТ (ширина каждой линии по точкам экстремума производной) на основании выводов [15] ($g_z = 14.6$, $K_{zz(m)} = 1.49 \text{ cm}^{-1}$, $K_{zz(5n)} = -0.4074 \text{ cm}^{-1}$, $K_{zz(9n)} = -0.2373 \text{ cm}^{-1}$) представлен кривой 5 на рис. 3. Из этого рисунка следует, что наблюдается несоответствие расчета экспериментально наблюдаемому спектру.

В [15] отмечено, что в спектрах $5n$ - и $9n$ -пар сверхтонкая структура тождественна СТС одиночного иона, откуда делается вывод об отсутствии заметного вклада „неосевых“ компонент тензора \mathbf{K} этих пар. В то же время спектр mn -пары представлен широкой линией с полностью отсутствующей сверхтонкой структурой. Это обстоятельство, не нашедшее надлежащего объяснения в [15], может свидетельствовать о наличии в тензоре ССВ mn -пары компонент, смешивающих различные состояния и приводящих к исчезновению СТС. Такие компоненты присутствуют в тензорах \mathbf{K}^{as} и \mathbf{K}^s .

Далее примесный ион, замещая ион аналога, из-за различия в ионных радиусах, деформирует элементарную ячейку в сторону собственной. Пара рядом расположенных примесных ионов увеличивает искажение. Так, в редкоземельных этилсульфатах $\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ReES) параметр c элементарной ячейки равен расстоянию r_{mn} между ближайшими редкоземельными ионами Re . Из выводов работы [20] следует, что в монокристаллах $\text{A}_{(1-x)}\text{B}_x\text{ES}$ ($\text{A} = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$; $\text{B} = \text{Nd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$; изоморфное замещение) параметр c элементарных ячеек зависит от количества k рядом расположенных ионов B следующим образом:

$$c_k = c_B + (c_A - c_B) \exp(-0.592k), \quad (16)$$

где c_k — параметр c этих ячеек, в которых ион B заместил ион A ; c_A и c_B — соответственно параметры c „чистой“ (AES) с полностью замещенной (BES) матриц. Иными словами, с ростом длины цепочки примесных

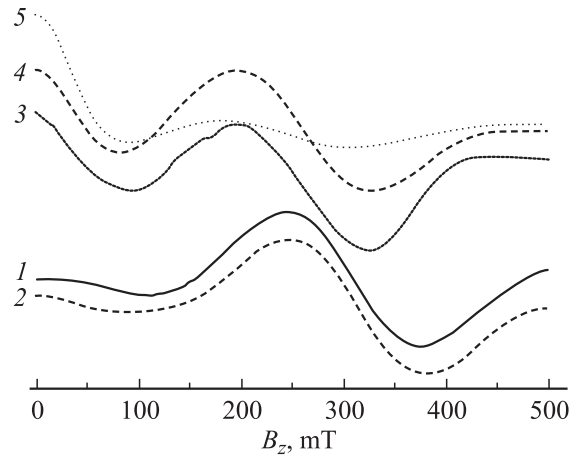


Рис. 3. Спектр ЭПР $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ на частоте 9244.5 МГц при $\mathbf{B} \parallel z$. 1, 3 — эксперимент: 1 — $T = 4.2$, 3 — 12 К; 2, 4, 5 — расчет: 2, 4 — по данным табл. 4, 5 — по результатам [15] ($K_{zz(m)} = 1.49 \text{ cm}^{-1}$); 2 и 5 — рассчитаны для $T = 4.2$ К, 4 — для $T = 12$ К. Для всех расчетных кривых $g_z = 14.6$, $\Delta B = 70$ мТ, форма линии — гауссова, учтен эффект „вымораживания“ и спин-спиновое взаимодействие в 5-й и 9-й конфигурационных сферах ($K_{zz(5n)} = -0.4074 \text{ cm}^{-1}$, $K_{zz(9n)} = -0.2373 \text{ cm}^{-1}$).

ионов r_{mn} изменяется в сторону, характерную для собственной матрицы.

Расстояние между редкоземельными ионами в $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ меньше, чем в $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ (табл. 2). Поэтому, не вдаваясь в детальный количественный анализ применимости (16) к редкоземельным вольфраматам, ограничимся констатацией, что r_{mn} пар ионов Dy^{3+} в $\text{KY}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$ вполне может превышать r_{mn} в $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$. Отсюда следует, что ССВ ионов Dy^{3+} в $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ может превышать ССВ пары в МР матрице.

С учетом этих обстоятельств осуществлялся подбор величин компонент K_{zz} , K_{yz}^{as} , K_{yz}^s и K_{yy} . Из сравнения кривых 2 и 4 (расчет) со сплошными линиями 1 и 3 на рис. 3 следует, что учет недиагональных компонент тензора \mathbf{K} существенно улучшает согласие с экспериментом. При этом следует отметить, что, если компонента K_{zz} оказывает решающее влияние на положение линий B_1 и B_5 , а компонента K_{yz}^s — на расстояние между ними, компоненты K_{yz}^{as} и K_{yy} конкурируют между собой во влиянии на положение и интенсивность линии B_3 . Чтобы избежать многозначности, компонента K_{yy} вычислялась при условии, что должны выполняться соотношения (4), т.е. $K_{zz}^j/K_{yy}^j = (g_z/g_x)^2$ и (7). Гауссова форма линии имеет более плоскую вершину с быстрее спадающими крыльями, чем лоренцева. В связи с этим описание расчетного спектра гауссианом может свидетельствовать не столько о случайном распределении частиц, сколько о наличии в экспериментальном спектре большего количества линий, чем использовалось в расчете.

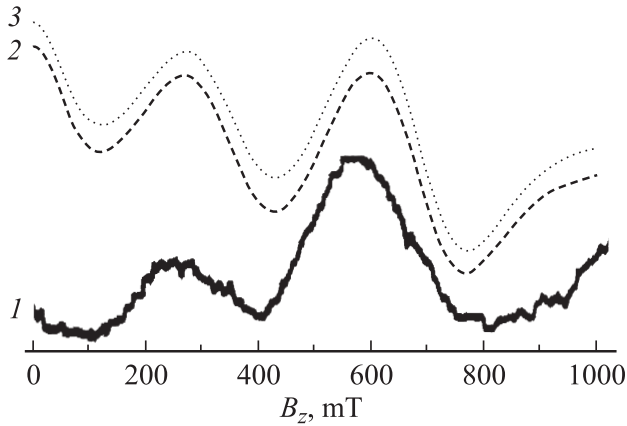


Рис. 4. Спектр ЭПР $KDy(WO_4)_2$ на частоте 72 240 МГц при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ и температуре 4.2 К. 1 — эксперимент; 2, 3 — расчет: 2 — „осевое“ ССВ ($K_{zz(m)} = 2.24 \text{ cm}^{-1}$, остальные компоненты тензора K_m равны нулю); 3 — по данным табл. 4. Во всех расчетах $g_z = 14.6$, $\Delta B = 120 \text{ mT}$, форма линии — лоренцева, учтен эффект „вымораживания“ и спин-спиновое взаимодействие в 5-й и 9-й конфигурационных сферах ($K_{zz(5n)} = -0.4074 \text{ cm}^{-1}$, $K_{zz(9n)} = -0.2373 \text{ cm}^{-1}$).

Столь успешное согласие расчета с экспериментом потребовало дополнительной проверки. Измерения, проведенные на существенно большей частоте (рис. 4) показали: 1) как следует из теоретического анализа, при большой величине энергии кванта недиагональные компоненты тензора ССВ не оказывают существенного влияния на спектр поглощения — кривые 2 и 3 на рис. 4 практически одинаковы; 2) положительный знак $K_{zz(m)}$ в [15] предсказан верно, о чем свидетельствует „вымораживание“ в области спектра с низкими значениями индукции; 3) величина $K_{zz(m)}$, определенная на малой частоте, соответствует наблюдаемому спектру при большой величине энергии кванта.

Следует отметить, что эффект „вымораживания“ на малых частотах ($h\nu \ll kT$) проявляется значительно слабее, чем на высоких ($h\nu \geq kT$), поэтому отклонение относительной интенсивности линий спектра от (12) на малой частоте определяется наличием низкосимметричных компонент тензора \mathbf{K} , а на большой — температурой. Таким образом, исследования, проведенные с МК веществами на двух, существенно отличающихся частотах, не только не противоречат, но и взаимно дополняют друг друга, причем даже небольшой фрагмент цепочки может достаточно эффективно моделировать спектр ЭПР реального кристалла.

Почему же не были обнаружены недиагональные компоненты тензора \mathbf{K} в спектре пар [15], где также использовался квант малой величины энергии (9244.5 МГц)?

Для пары ионов при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{z}$ и в случае отличных от нуля компонент K_{zz} и K_{yy} тензора ССВ гамильтониан (1) легко диагонализуется. При $L_1 = 1$ и $L_2 = 2$ получим

следующий энергетический спектр и волновые функции:

$$E_1 = K_{zz}/4 - Q \quad |\phi_1\rangle = A_+ [(2G + Q)|-1/2, -1/2\rangle - (K_{yy}/4)|+1/2, +1/2\rangle],$$

$$E_2 = (-K_{zz} - K_{yy})/4 \quad |\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+1/2, -1/2\rangle - |-1/2, +1/2\rangle],$$

$$E_3 = (-K_{zz} + K_{yy})/4 \quad |\phi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|+1/2, -1/2\rangle + |-1/2, +1/2\rangle],$$

$$E_4 = K_{zz}/4 + Q \quad |\phi_4\rangle = A_- [(K_{yy}/4)|+1/2, +1/2\rangle - (2G - Q)|-1/2, -1/2\rangle], \quad (17)$$

где

$$A_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(K_{yy}/4)^2 + 4G^2 \pm 2GQ]^{1/2},$$

$$Q = [4G^2 + (K_{yy}/4)^2]^{1/2}, \quad G = g_z \mu_B B_z / 2.$$

Переходы разрешены между уровнями: $E_1 \leftrightarrow E_3$ и $E_3 \leftrightarrow E_4$. При малой величине энергии кванта линии спектра поглощения должны наблюдаться при следующих значениях индукции внешнего магнитного поля:

$$B_2 = (g_z \mu_B)^{-1} [(K_{zz}/2 - h\nu)(K_{zz}/2 - h\nu - K_{yy}/2)]^{1/2},$$

$$B_4 = (g_z \mu_B)^{-1} [(K_{zz}/2 + h\nu)(K_{zz}/2 + h\nu - K_{yy}/2)]^{1/2} \quad (18)$$

с вероятностью перехода (10) $W_{13} \sim [A_+(2G + Q - K_{yy}/4)]^2$. Таким образом, возрастание величины компоненты K_{yy} сопровождается смещением спектра пар в область более низких значений индукции внешнего магнитного поля, увеличением расстояния между линиями и падением интенсивности спектра.

Из рис. 5, где представлен вычисленный на ЭВМ энергетический спектр пары ионов Dy^{3+} , следует, что компоненты K_{yz}^{as} и K_{yz}^s проявляют себя одинаково (штриховые кривые 2), вызывая появление энергетической щели в районе точки B_k (аналогичная ситуация наблюдается на рис. 2 в районе точки B_{k2}). Поэтому влияние каждой из рассмотренных двух компонент сводится к уменьшению расстояния между линиями B_2 и B_4 от расчетного значения для „осевого“ ССВ (14)

$$\Delta_{42} = 2h\nu/g_z \mu_B = 90.4 \text{ mT}, \quad (19)$$

из-за чего в спектре ЭПР пары даже при малой величине энергии кванта невозможно разделить вклады симметричного и антисимметричного ССВ.

В спектре поглощения m -пар ионов Dy^{3+} в $KY_{0.99}Dy_{0.01}(WO_4)_2$ наблюдается только линия B_4 при индукции внешнего магнитного поля 154.5 мТ. Линия B_2

Таблица 4. Экспериментальное значение и вклады различных механизмов в ССВ ионов Dy^{3+} в матрицах $KY_{0.99}Dy_{0.01}(WO_4)_2$ и $KDy(WO_4)_2$

Эксперимент	Матрица	K_{zz}		K_{yz}^{as}		K_{yz}^s		K_{yy}	
		12 К	4.2 К	12 К	4.2 К	12 К	4.2 К	12 К	4.2 К
Эксперимент	$KY_{0.99}Dy_{0.01}(WO_4)_2$	1.49–1.525		0–0.209		0–0.144		–	
	$KDy(WO_4)_2$	1.9	2.24	0.304	0.311	0.3	0.3	0.0282	0.0320
Расчет	MDD	0.7011	0.7011	0	0	0.0197	0.0197	0.0149	0.0149
	Изотропный и симметричный обмен (прямой и косвенный)	1.1989	1.5389	0	0	0	0	0.0133	0.0171
	Антисимметричный обмен	0	0	0.304	0.311	0.2803	0.2803	0	0

Примечание. Представлены только отличные от нуля компоненты тензора \mathbf{K} (cm^{-1}).

скрыта спектром одиночного иона и может находиться в диапазоне от 64.1 мТ (19) до 69.2 мТ (верхняя граница спектра одиночного иона). Если ситуация $B_2 = 64.1$ мТ, $B_4 = 154.5$ мТ описывается однозначно, $K_{zz(mn)} = 1.49$ cm^{-1} , $K_{yz(mn)}^{as} = K_{yz(mn)}^s = 0$, то моделирование спектра ЭПР пар на ЭВМ показало, что расположение линий $B_2 = 69.2$ мТ, $B_4 = 154.5$ мТ можно осуществить бесчисленным количеством вариантов: от $K_{zz(mn)} = 1.525$ cm^{-1} , $K_{yz(mn)}^{as} = 0.209$ cm^{-1} , $K_{yz(mn)}^s = 0$ до $K_{zz(mn)} = 1.522$ cm^{-1} , $K_{yz(mn)}^{as} = 0$, $K_{yz(mn)}^s = 0.144$ cm^{-1} .

Используя данные табл. 4, где сведены полученные результаты, и (4), получим, что для ближайшей пары ионов Dy^{3+} в $KY_{0.99}Dy_{0.01}(WO_4)_2$ $j_{mn} = (0.112–0.114)$ cm^{-1} ; в $KDy(WO_4)_2$ при $T > T_{spt}$

$j_{mn} = 0.143$ cm^{-1} и при $T < T_{spt}$ $j_{mn} = 0.168$ cm^{-1} . Отсюда следует: 1) ССВ ближайшей пары ионов Dy^{3+} в МР веществе меньше, чем в МК. Поскольку измерения производились при одинаковой температуре, это однозначно указывает на уменьшение межионного расстояния с удлинением цепочки примесных ионов, т.е. качественно подтверждается (16); 2) фазовый переход, происходящий при $4.2 < T_{spt} < 12$ К, также сопровождается ростом ССВ. Вряд ли это связано с термическим сжатием кристалла — слишком узок температурный диапазон при достаточно низкой температуре. Однако, сделать однозначное заключение невозможно из-за отсутствия низкотемпературных кристаллографических данных.

Таким образом, в работе получены следующие результаты.

1) Тройка взаимодействующих ионов является достаточно эффективным объектом для моделирования спектра ЭПР магнитоконцентрированного вещества.

2) Для обнаружения низкосимметричных компонент ССВ необходимо использовать СВЧ-квант с достаточно малой величиной энергии.

3) Спектр ЭПР тройки взаимодействующих ионов существенно информативнее спектра пары.

4) Экспериментально обнаружено взаимодействие Дзялошинского между ионами Dy^{3+} в $KY_{(1-x)}Dy_x(WO_4)_2$, $0 < x \leq 1$.

5) При замещении примесный ион деформирует элементарную ячейку в сторону собственной.

6) Фазовый переход в $KDy(WO_4)_2$ сопровождается ростом ССВ.

7) Концентрационная трансформация спектра ЭПР Dy^{3+} в $KY_{(1-x)}Dy_x(WO_4)_2$ обусловлена наличием специфического вида ССВ в этом веществе и спектр $KDy(WO_4)_2$ описывается параметрами спинового гамильтониана, характерными для одиночного иона.

Авторы искренне благодарят А.Г. Андерса за помощь при проведении измерений в 4 мТ диапазоне и обсуждение результатов, Г.Я. Самсонову и Л.Ф. Черныш — за выращивание качественных монокристаллов, В.И. Каменева — за ориентирование монокристаллов.

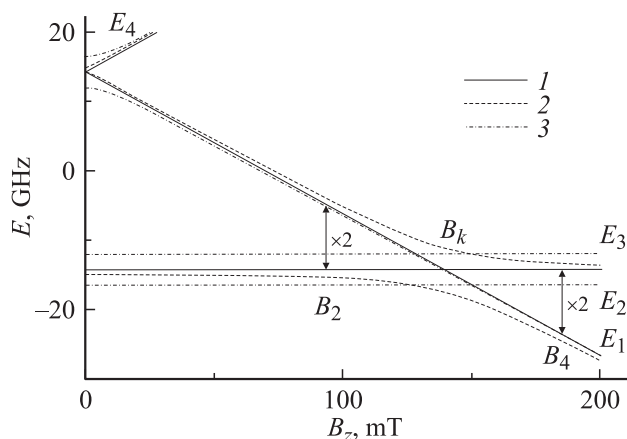


Рис. 5. Расчетный энергетический спектр пары взаимодействующих ионов Dy^{3+} . 1 — „осевое“ ССВ ($K_{zz} = 1.9$ cm^{-1} , остальные компоненты тензора \mathbf{K} равны нулю); 2–4 — влияние низкосимметричных компонент тензора \mathbf{K} : 2 — как антисимметричного ($K_{zz} = 1.9$ cm^{-1} , $K_{yz}^{as} = 0.3$ cm^{-1}), так и симметричного ССВ ($K_{zz} = 1.9$ cm^{-1} , $K_{yz}^s = 0.3$ cm^{-1}); 3 — компоненты K_{yy} ($K_{zz} = 1.9$ cm^{-1} , $K_{yy} = 0.3$ cm^{-1}). Во всех расчетах не перечисленные компоненты тензора \mathbf{K} равны нулю, $g_z = 14.6$. Стрелками обозначены разрешенные переходы при „осевом“ ССВ на частоте 9244.5 МГц. Рядом со стрелками указана кратность переходов. Кривые 3 пронумерованы в соответствии с (17).

Список литературы

- [1] А.А. Каминский, Г.П. Вердун, В. Коешнер, Ф.А. Кузнецов, А.А. Павлюк. Квантовая электроника **19**, 941 (1992).
- [2] M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldo, R. Sole, V. Nikolov, X. Solans, M. Aguilo, F. Diaz. Applied Physics **B68**, 187 (1999).
- [3] A.A. Kaminskii, L. Li, A.V. Butahsin, V.S. Mironov, A.V. Pavlyuk, S.N. Bagauev, Kenichi Ueda. Jpn J. Appl. Phys. **36**, L107 (1997).
- [4] C. Zaldo, M. Rico, C. Cascales, M.C. Pujol, J. Massons, M. Aguilo, F. Diaz, P. Porcher. J. Phys.: Condens. Matter. **12**, 8531 (2000).
- [5] И.В. Скоробогатова, А.И. Звягин. ФНТ **4**, 6, 800 (1978).
- [6] Ю.А. Попков, В.И. Фомин, Л.Н. Пелих. ФНТ **8**, 1 1210 (1982).
- [7] M.T. Borowiec, V. Dyakonov, A. Nabialek, A. Pavlyuk, S. Piechota, A. Prokhorov, H. Szymczak. Physica **B240**, 21 (1997).
- [8] M.T. Borowiec, V. Dyakonov, V. Kamenev, A. Nabialek, A. Prokhorov, H. Szymczak, M. Zaleski. Acta Phys. Polonica **A94**, 71 (1998).
- [9] V. Dyakonov, V. Markovich, V. Kovarskii, A. Markovich, M.T. Borowiec, A. Jedrzejczak, H. Szymczak. Phys. Solid State (USA) **40**, 691 (1998).
- [10] M.T. Borowiec, V.P. Dyakonov, E. Zubov, E. Khatsko, H. Szymczak. Journal de Physique **7**, 1639 (1997).
- [11] M.T. Borowiec, V.P. Dyakonov, A. Jedrzejczak, V. Markovich, A. Pavlyuk, H. Szymczak, E. Zubov, M. Zaleski. Phys. Lett. **A243**, 85 (1998).
- [12] R.J. Anderson, J.M. Baker. J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 12, 1618 (1974).
- [13] И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров. ЖЭТФ **92**, 2, 549 (1987).
- [14] M.T. Borowiec, V.P. Dyakonov, A. Prokhorov, H. Szymczak. Phys. Rev. B **62**, 5834 (2000).
- [15] И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров, В.П. Дьяконов, М.Т. Borowiec, H. Szymczak. ФТТ **44**, 8, 1513 (2002).
- [16] С.В. Борисов, Р.Ф. Клевцова. Кристаллография **13**, 3, 517 (1968).
- [17] П.В. Клевцов, Л.П. Козеева. ДАН СССР **185**, 3, 571 (1969).
- [18] Ю.К. Вищакас, И.В. Молчанов, А.В. Михайлов, Р.Ф. Клевцова, А.В. Любимов. Литовский физический сборник **28**, 2, 224 (1988).
- [19] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1.
- [20] И.М. Крыгин, А.Д. Прохоров. Физика и техника высоких давлений. Сб. статей (1987). В. 25. С. 70.