

Ground State Energy of Gd^{3+} Paramagnetic Ion in $PbWO_4$: Gd Single Crystal

Tae Ho Yeom*

Department of Laser and Optical Information Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received 20 March 2016, Received in final form 5 April 2016, Accepted 6 April 2016)

Ground state energy levels of Gd^{3+} ion (effective spin $S = 7/2$) in $PbWO_4$ single crystal doped with Gd^{3+} paramagnetic impurity at tetragonal symmetry are calculated with spectroscopic splitting parameters and zero field splitting parameters using by effective spin Hamiltonian. It turns out that the zero field splitting energies of Gd^{3+} ion were the same regardless of the directions of $PbWO_4$: Gd single crystal. The calculated energy differences for $|\pm 7/2\rangle \leftrightarrow |\pm 5/2\rangle$, $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$, and $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ transitions were 6.9574 GHz, 6.9219 GHz, and 15.8704 GHz, respectively when the applied magnetic field is zero. The calculated energy level diagrams were different for different directions of applied magnetic field. For $B // a$ - and c -axis, the energy level diagrams are calculated and discussed.

Keywords : $PbWO_4$ single crystal, Gd^{3+} ion, electron paramagnetic resonance, energy level

PbWO₄ : Gd 단결정 내의 Gd^{3+} 상자성 이온에 대한 바닥 상태 에너지

염태호*

청주대학교 레이저광정보공학과, 충북 청주시 청원구 대성로 298, 28503

(2016년 3월 20일 받음, 2016년 4월 5일 최종수정본 받음, 2016년 4월 6일 게재확정)

분광학적 분리인자 g_{ij} 와 영자기장 갈라지기 상수 값 B_k^q 값을 유효 스핀 하밀토니안에 사용하여, $PbWO_4$: Gd 단결정 내의 정방정계 대칭성 자리에 위치하고 있는 Gd^{3+} 상자성 불순물 이온(유효전자 스핀 $S = 7/2$)의 바닥상태에서의 에너지 준위를 계산하였다. 외부 자기장이 영일 경우의 Gd^{3+} 이온의 영자기장 갈라지기 값은 $PbWO_4$: Gd 단결정의 방향에 관계없이 모두 같았고, 이 때 $|\pm 7/2\rangle \leftrightarrow |\pm 5/2\rangle$, $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ 전이 사이에서 계산된 에너지 간격은 각각, 6.9574 GHz, 6.9219 GHz, 15.8704 GHz이다. 결정학적 축에 대하여 외부 자기장을 가하는 방향에 따라서 서로 다른 에너지 준위 값을 나타내었다. 이중 외부자기장이 결정학적 주축 a - 및 c -축에 나란할 경우에 에너지 준위를 계산하여 논의하였다.

주제어 : $PbWO_4$ 단결정, Gd^{3+} 이온, 전자 상자성 공명, 에너지 준위

I. 서 론

$PbWO_4$ 단결정은 고에너지 물리 가속기에서 전자기적 열량계를 만들기 위한 새로운 섬광물질로서의 응용[1-4]과 넓은 에너지 띠 간격(energy band-gap) 반도체[5]로의 잠재적인 응용으로 인해 많은 연구의 주제가 되어왔다. $PbWO_4$ 를 이용한 Raman 레이저는 여러 응용 면에서 많은 가능성을 보여준다[6, 7]. 섬광효율과 섬광 운동학에의 기여는 다른 구조적 점 결함의 존재 그리고 그들 사이의 에너지 전달과정에 상당히 의존하고 있다. 이러한 과정에 관여하고 있는 구조적인 점 결

함(point defect)은 부가적인 불순물의 존재 또는 모 단결정(host single crystal)의 결함에 의하여 야기될 수 있다.

단결정 내의 홀 결함(hole defect)과 덫치기 중심(trapping center)의 생성을 막기 위하여 소량의 3가 이온들을 용융상태에서 첨가시켜 $PbWO_4$ 단결정을 성장시킨다. 최근에 $PbWO_4$ 단결정에 희토류 금속을 도핑 시킴으로써 이 단결정의 복사 저항(radiation resistance)에 의미 있는 개선이 이루어졌다[8, 9]. 불순물 도핑이 $PbWO_4$ 단결정에 미시적인 구조적 변화를 야기시키고 이로 인하여 도핑 된 불순물들이 $PbWO_4$ 단결정의 섬광 성질에 영향을 미치게 된다. $PbWO_4$ 단결정은 여러 가지 이온의 도핑에 구조적으로 상당히 민감하기 때문에 발광(luminescence), 방출(emission), 투과율(transmittance), 섬광(scintillation) 등의 성질을 개선하는 일반적인 방법으로 이

들 도핑을 사용하여 왔다[10, 11]. PbWO₄ 단결정에 안정적인 3가 이온(Fe³⁺, Y³⁺, La³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺)[12, 13]을 도핑함으로써 섬광 방출 스펙트럼 영역에서의 결정의 투명성[14, 15], 복사경도(radiation hardness)[16, 17], 투과율[13], 짧은 섬광 감응[15, 18] 등에 있어서 상당한 개선을 가져왔다. PbWO₄ 단결정에서의 녹색방출은 구조적 결함과 상당히 밀접하게 관련되어있다[19].

고에너지 물리학 분야에서 PbWO₄ 단결정의 응용에 대한 많은 관심이 있어왔는데, Ce³⁺ and Nd³⁺ 이온과[20], Eu²⁺ 이온[21], Gd³⁺ 이온[22], 그리고 결함 상태의 이온화[23] 등에 대한 전자 상자성 공명 연구는 상대적으로 덜 연구되었다. 전자 상자성 공명 방법은 모 단결정 내에 도핑 된 불순물 이온의 자리나, 국소 대칭성, 또는 미시적 구조 등을 연구하는데 상당히 민감하고 강력한 기술이다. 따라서 PbWO₄ 단결정에 대한 EPR(Electron paramagnetic resonance) 연구는 고에너지 물리에 응용 개발 될, 고품질의 PbWO₄ 단결정을 생산하고 심층 분석을 위한 중요한 정보를 제공할 것으로 기대된다. 단결정 내에서 내부 점 결함 또는 결함과 관련된 광학적 현상의 역할은 매우 중요하다.

본 실험에서는 PbWO₄ 단결정에 대한 Gd³⁺ 상자성 불순물 이온에 대한 전자 상자성 공명 실험 결과[22]로부터 이는 이미 알려져 있는 전자 상자성 공명 인자들, 즉, 분광학적 분리 인자 및 영자기장 갈라지기 상수를 이용하여 바닥상태에서 에너지 준위를 계산하였다. PbWO₄ 단결정에 Gd³⁺ 불순물을 도핑 할 때, Gd³⁺ 이온의 크기, 이온 상태 등에 의하여, 불순물이 치환해 들어가는 자리, 그 치환으로 인한 이온의 국소 대칭성이 변하게 되고, 그로 인하여 바닥 상태의 에너지 또한 변하게 된다. 전자 상자성 공명 실험으로부터 이들의 정보를 이끌어 낼 수 있다. 바닥 상태의 에너지 계산은 Gd³⁺가 도핑 된 단결정 응용에 기초 정보를 제공할 것으로 기대하고 있으나, Gd³⁺ 도핑으로 인한 단결정의 발광, 방출, 투과율, 섬광 등의 성질이 에너지 준위와 직접적인 관계는 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

II. 결정 구조 및 실험

PbWO₄ 단결정은 자연상태에서 scheelite 형 구조(space group I4₁/a)[24, 25]로 결정화되어있는 정방정계 stolzite-상과 단사정계 respite-상(space group P2₁/a[26]의 두 가지 형태로 나타난다. Stolzite 상의 PbWO₄ 단결정은 실험실에서 쉽게 성장시킬 수 있으나, respite 상 단결정은 그렇지 않다. Respite-상은 약 400 °C에서 비가역적으로 stolzite-상으로 변환된다[27]. 이 단결정의 녹는 점은 1123 °C이다. 시료 단결정은 상온에서 격자상수 $a = 0.5455$ nm and $c = 1.2027$ nm

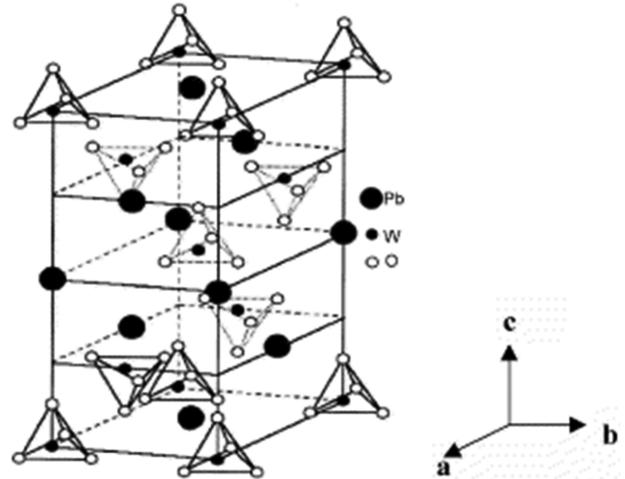


Fig. 1. Structural diagram of unit of scheelite-structured PbWO₄ crystal.

를 갖는 정방정계(공간군 I4₁/a) 구조를 갖고 있다. PbWO₄ 단결정은 Fig. 1과 같이 단위세포 내에 4개의 분자를 갖고 있다. 그림에서와 같이 각각의 Pb 이온은 8개의 산소원자에 의하여 둘러싸여 있는데, 이는 WO₄ 사면체에 속하는 산소들이다. W 이온은 서로에 대하여 약간 회전한 두 가지 형태의 산소 사면체에 위치해 있다. scheelite-형 구조에서, 한 개의 W 원자와 4개의 산소 원자에 의해 형성되어 있는 사면체는 D_{2d} 대칭성을 갖고 있다[28].

본 실험에서는 PbWO₄:Gd 단결정에 대한 Gd³⁺ 상자성 불순물 이온에 대하여 X-band 전자 상자성 공명 분광기(JES-RE2X)를 사용하여 상온에서 공명 흡수선을 얻었다. Fig. 2는 상온에서 얻은 공명 흡수선인데, X-band 영역인 9.45 GHz에서 외부 자기장이 결정학적 주축인 a-축에 가해졌을 때의 공명 흡수선 모습이다. Gd³⁺ 이온은 유효전자 스핀

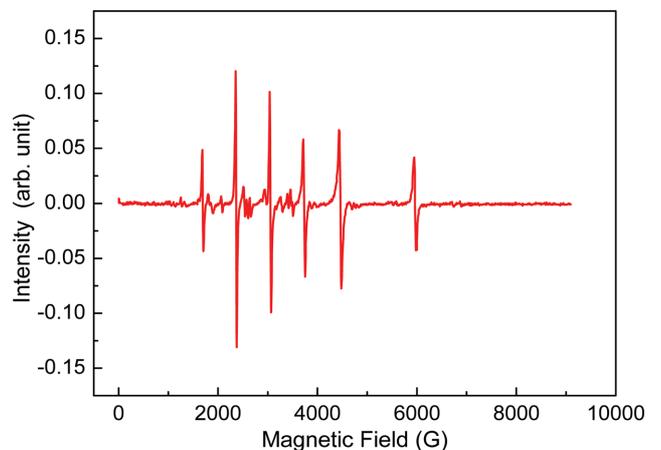


Fig. 2. (Color online) Typical EPR spectrum of Gd³⁺ impurity ion in PbWO₄:Gd³⁺ single crystal when applied magnetic field is parallel to crystallographic a-axis.

이 $S = 7/2$ 로 7개 공명 흡수선이 나온다. Fig. 2에서는 6개의 공명선은 강도가 강해서 쉽게 구별할 수 있고, 나머지 1개의 공명선은 강도가 약해서 밝혀지지 않은 다른 공명센터에서 주는 공명 흡수선과 섞여서 나타나고 있다. 본 실험에서 얻은 Gd^{3+} 공명 흡수선은 이미 보고된 전자 상자성 공명 실험 결과[22]와 잘 일치한다. 따라서 본 연구에서는 이미 보고된 전자 상자성 공명 인자들, 즉, 분광학적 분리인자 및 영자기장 갈라지기 상수를 이용하여 바닥상태에서 에너지 준위를 계산하였다.

III. 스핀 하밀토니안 및 에너지 준위 계산

$PbWO_4$ 단결정 내의 Gd^{3+} 이온은 S-상태의 이온으로 유효 전자 스핀이 $S = 7/2$ 이고 바닥 다중항이 $^8S_{7/2}$ 인 상자성 이온이다. 전자 상자성 공명에서 얻은 상수로부터 에너지 준위를 계산하기 위하여 다음과 같은 유효 스핀 하밀토니안을 사용한다[29, 30].

$$H = H_Z + H_{ZFS} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \sum B_k^q O_k^q \quad (1)$$

첫 번째 항인 H_Z 는 Zeeman 항으로서 다음과 같이 텐서로 나타낼 수 있다.

$$H_Z = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (2)$$

여기서 μ_B 는 Bohr 마그네톤, \mathbf{B} 는 외부에서 가해진 자기장, \mathbf{g} 는 분광학적 분리 인자, \mathbf{S} 는 유효 스핀 연산자이다.

둘 째 항은 외부 자기장이 영일 때에도 에너지 갈라지기가 발생하기 때문에 영자기장 갈라지기(zero field splitting: ZFS)라고 부르고 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$H_{ZFS} = \sum B_k^q O_k^q \quad (3)$$

여기서 B_k^q 는 영자기장 갈라지기를 나타내고 있고, O_k^q 는 연장된 Stevens 연산자이다[29-32].

$PbWO_4:Gd$ 단결정 내에 불순물로 첨가되어 있는 Gd^{3+} 이온은 이미 보고된 논문[22]에 의하면 Fig. 1의 Pb 자리를 치환하고 들어가서 국소대칭성이 정방정계이다. 따라서 영자기장 갈라지기 상수는 정방정계(C_{4h}) 대칭성을 갖는 하밀토니안[32]을 사용하여야 한다. 즉,

$$H_{ZFS}^{tetra} = B_2^0 O_2^0 + B_2^2 O_2^2 + B_4^0 O_4^0 + B_4^{-4} O_4^{-4} + B_6^0 O_6^0 + B_6^4 O_6^4 + B_6^{-4} O_6^{-4} \quad (4)$$

식(1) 부터 식(4)를 이용하여 에너지 준위를 계산하였는데, 이 때 사용한 전자 상자성 공명 상수들은 $g_{xx} = 1.988$, $g_{yy} = 1.991$, $g_{zz} = 1.993$, $B_2^0 = -830$ MHz, $B_2^2 = 0$, $B_4^0 = -0.81$ MHz, $B_4^{-4} = -3.39$ MHz, $B_6^0 = 0.0009$ MHz, $B_6^4 = 0.009$

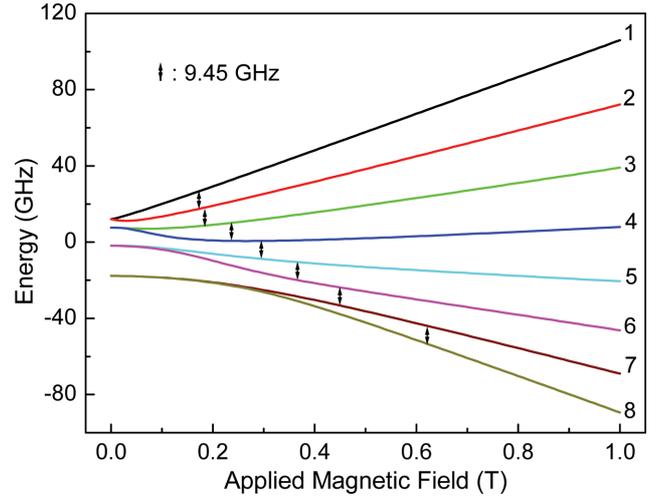


Fig. 3. (Color online) Energy level diagram of Gd^{3+} in $PbWO_4:Gd^{3+}$ single crystal when applied magnetic field is parallel to the crystallographic a-axis.

MHz, $B_6^{-4} = -0.009$ MHz[22]이다. 이 계산에서 g -텐서의 주축인 X, Y, Z-축은 단결정의 결정학적 주축 a, b, c와 나란하게 잡았다.

Fig. 3은 위의 전자 상자성 공명 상수들을 이용하여 외부 자기장 B 가 결정학적 주축인 a-축으로 가해 졌을 때의 에너지 갈라지기를 나타내고 있다. 가로축은 외부에서 가하는 자기장으로 0~1 T까지 자기장을 증가시켰고, 세로축은 외부 자기장에 따른 에너지 준위(Zeeman 에너지 갈라지기)를 나타낸다. 그런데, Fig. 3을 보면, 외부 자기장이 영일 때에도, 즉 자기장을 가하지 않았는데도 에너지 준위가 갈라져 있어 이를 영자기장 갈라지기라 하는데, 이 때의 각 에너지 준위는 $|\pm 1/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$, $|\pm 5/2\rangle$, $|\pm 7/2\rangle$ 로 각각 이중으로 겹쳐있는 상태이다. Fig. 3의 경우 자기장 값이 영일 때의 에너지는 12.0036 GHz, 5.0462 GHz, -1.8757 GHz, -17.7461 GHz로 각각의 준위 간의 에너지 차이는 위에서부터 6.9574 GHz, 6.9219 GHz, 15.8704 GHz이다. 여기서 검은색 화살표는 마이크로파의 주파수가 9.45 GHz라고 가정했을 때의 공명이 일어나는 지점을 표시한 것이다. 이 공명이 일어나는 지점은 Fig. 2에서 얻은 공명 흡수선의 자기장 값에 대응이 된다고 보면 된다. 즉, 자기 공명이 일어나는 원리는 그림에서와 같이 외부에서 가해주는 자기장에 의하여 Zeeman 에너지 분리가 일어나고 이들 갈라진 에너지 준위와 일치하는 에너지가 들어왔을 때 전자 상자성 공명이 일어나 공명흡수선이 기록되는 것이다. 외부 자기장이 영이었을 때의 겹쳐있는 에너지 준위 상태도 각각 2개로 분리되는 것을 볼 수 있다.

또한 위의 전자 상자성 공명 상수들을 이용하여 외부 자기장 B 가 결정학적 주축인 c-축으로 가해 졌을 때에 B 가 증가함에 따라서 계산한 에너지 준위를 Fig. 4에 나타내었다. 이 경

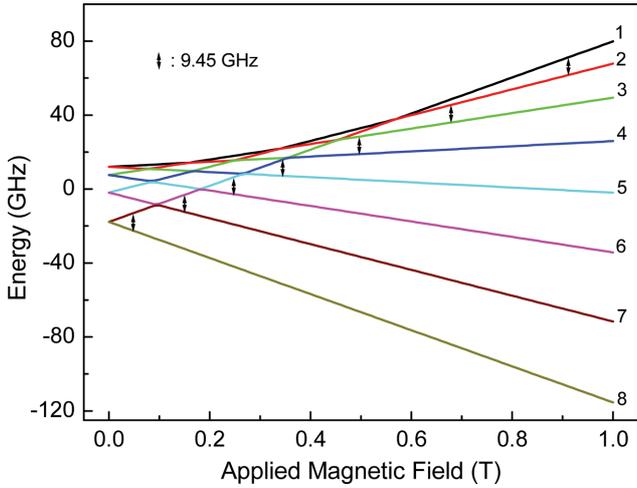


Fig. 4. (Color online) Energy level diagram of Gd³⁺ in PbWO₄:Gd³⁺ single crystal when applied magnetic field is parallel to the crystallographic c-axis.

우 역시, 영자기장 일 때의 겹친 에너지가 외부자기장에 의하여 분리되는 것을 볼 수 있다. Fig. 4에서 자기장 값이 영일 때의 에너지 준위 값은 12.0036 GHz, 5.0462 GHz, -1.8757 GHz, -17.7461 GHz로 각각의 겹친 에너지 준위 간에 에너지가 위에서부터 6.9574 GHz, 6.9219 GHz, 15.8704 GHz 만큼 갈라져 있다. 이를 Fig. 3의 에너지 준위와 비교해 보면, 외부자기장이 영일 경우에는 결정학적 주축의 방향에 관계없이 영자기장 갈라지기 값은 같은 것을 알 수 있다. 그러나, 외부 자기장이 점점 커져 감에 따른 에너지 준위 갈라지기는 외부자기장이 PbWO₄ 단결정의 어느 방향으로 가해지느냐에 따라서 서로 달라지는 것을 알 수 있다. 이는 결정구조에 따라서 에너지 준위가 달라지기 때문이다. 또한 그 때문에 분광학적 분리인자 값 g_{ij} 및 영자기장 갈라지기 값 B_{ij}^0 이 결정 구조에 따라서 비등방적이 되기 때문이다. 여기서도 검은색 화살표는 마이크로파의 주파수가 9.446 GHz라고 가정했을 때 공명이 일어나는 지점을 표시한 것이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 PbWO₄:Gd 단결정 내에서 정방정계 대칭 성 자리를 치환하고 들어가 있는 Gd³⁺ 상자성 불순물 이온의 분광학적 분리인자 g_{ij} 및 영자기장 갈라지기 상수 B_{ij}^0 값을 이용하여 에너지 고유상태(eigenstate)를 계산하였다. 외부 자기장이 결정학적 주축인 a- 및 c-축으로 가해졌을 때의 Gd³⁺ 상자성 이온의 바닥상태 에너지는 자기장이 증가함에 따라서 Fig. 3와 Fig. 4에서 보여주는 것과 같이 서로 다르게 나타났다. 이는 결정학적 구조에 따라 달라지게 된다는 것인데, PbWO₄ 단결정의 경우에는 정방정계 구조로 a-축과 c-축은

서로 격자 상수가 다르기 때문이다. 정방정계 구조에서 a=b 이기 때문에, 예상하는 바와 같이 b-축에 외부자기장이 가해졌을 때에는 a-축에 외부자기장이 가해졌을 때와 똑 같은 에너지 준위를 갖는 것으로 나타났다. 단결정 내에 들어있는 상자성 불순물 이온들은 그 이온이 자리하고 있는 국소 대칭성 및 주변 이온들과의 결합에 따라서 다른 분광학적 분리인자와 영자기장 갈라지기 상수를 갖게 되고, 또한 그에 따라서 서로 다른 에너지 준위 값을 갖게 된다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 자기장이 영일 때가 영자기장 갈라지기를 보여주고 있는 것이다. 두 그림에서 보여주고 있듯이 외부 자기장이 영에서부터 증가함에 따라서 겹쳐졌던 에너지 준위가 서로 분리되면서, 또한 에너지 준위간의 간격이 서로 벌어지는 것을 알 수 있다. Fig. 3과 Fig. 4에서는 X-band 전자 상자성 공명장치를 이용하여 실험했을 때, 9.45 GHz 공명 주파수에서 공명이 일어나는 지점을 표시한 것이다. 전자 상자성 공명 실험에서 높은 진동수를 사용할 경우에는 더 많은 정보를 얻을 수 있는데, 35 GHz인 Q-band 공명장치를 이용하면 이 경우에는 그림에서 볼 수 있듯이 높은 진동수인 35 GHz에서 공명이 일어나기 위해서는 더 높은 자기장을 가해야 한다는 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

References

- [1] M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, and H. Yahagi, Nucl. Instr. and Meth. A **333**, 429 (1993).
- [2] P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray, M. Schneegans, M. V. Korzhik, O. V. Missevitch, V. B. Pavlenko, A. A. Fedorov, A. N. Annenkov, V. L. Kostylev, and V. D. Ligun, Nucl. Instr. and Meth. A **365**, 291 (1995).
- [3] K. Nitsch, M. Nikl, S. Ganschow, P. Reiche, and R. Uecker, J. Crystal Growth **165**, 163 (1996).
- [4] R. Y. Zhu, D. A. Ma, H. B. Newman, C. L. Woody, J. A. Kirstead, S. P. Stoll, and P. W. Levy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **376**, 319 (1996).
- [5] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, N. Solovieva, M. Martini, A. Vedda, P. Fabeni, G. P. Pazzi, M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, and D. Zimmerman, J. Crystal Growth **229**, 312 (2001).
- [6] A. A. Kaminskii, C. L. McCray, H. R. Lee, S. W. Lee, D. A. Temple, T. H. Chyba, W. D. Marsh, J. C. Barnes, A. N. Annenkov, V. D. Legun, H. J. Eichler, G. M. A. Gad, and K. Ueda, Optics Communications **183**, 277 (2000).
- [7] W. Chen, Y. Inagawa, T. Omatsu, M. Tateda, N. Takeuchi, and

- Y. Usuki, *Optics Commun.* **194**, 401 (2001).
- [8] E. Auffray, I. Dafinei, P. Lecoq, and M. Schneegans, *Radiat. Eff.* **135**, 343 (1995).
- [9] S. Baccaro, P. Bohacek, B. Borgia, A. Cecilia, I. Dafinei, M. Diemoz, M. Ishii, O. Jarolimek, M. Kobayashi, M. Martini, M. Montecchi, M. Nikl, K. Nitsch, Y. Usuki, and A. Vedda, *Phys. Stat. Sol. (a)* **160**, R5 (1997).
- [10] E. Auffray, P. Lecoq, M. Korzhik, A. Annenkov, O. Jarolimek, M. Nikl, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz, and I. Dafinei, *Nucl. Instr. and Meth. A* **402**, 75 (1998).
- [11] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, M. Martini, F. Meinardi, A. Vedda, P. Fabeni, G. P. Pazzi, M. Kobayashi, M. Ishii, and Y. Usuki, *J. Appl. Phys.* **87**, 4243 (2000).
- [12] M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, S. Baccaro, A. Vedda, M. Diemoz, E. Longo, M. Kobayashi, E. Auffray, and P. Lecoq, *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)* **78**, 471 (1999).
- [13] C. Yang, Y. Guo, P. Shi, and G. Chen, *J. Crystal Growth* **226**, 79 (2001).
- [14] S. Baccaro, P. Bohacek, B. Borgia, A. Cecilia, I. Dafinei, M. Diemoz, M. Ishii, O. Jarolimek, M. Kobayashi, M. Martini, M. Montecchi, M. Nikl, K. Nitsch, Y. Usuki, and A. Vedda, *Phys. Stat. Sol. (a)* **160**, R5 (1997).
- [15] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, T. Yazawa, K. Hara, M. Tanaka, M. Nikl, and K. Nitsch, *Nucl. Instr. and Meth. A* **399**, 261 (1997).
- [16] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, T. Yazawa, K. Hara, M. Tanaka, M. Nikl, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz, and I. Dafinei, *Nucl. Instr. and Meth. A* **404**, 149 (1998).
- [17] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, N. Senguttuvan, K. Tanji, M. Chiba, K. Hara, H. Dakano, M. Nikl, P. Bohacek, S. Baccaro, A. Cecilia, and M. Diemoz, *Nucl. Instr. and Meth. A* **434**, 412 (1999).
- [18] M. Nikl, P. Bohacek, K. Nitsch, E. Mihokova, M. Martini, A. Vedda, S. Crocci, G. Pazzi, P. Fabeni, S. Baccaro, B. Borgia, I. Dafinei, M. Diemoz, G. Organtini, E. Auffray, P. Lecoq, M. Kobayashi, M. Ishii, and Y. Usuki, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3755 (1997).
- [19] Z. Qi, C. Shi, D. Zhou, H. Tang, T. Liu, and T. Hu, *Physica B: Condensed Matter* **307**, 45 (2001).
- [20] J. Rosa, H. R. Asatryan, and M. Nikl, *Phys. Stat. Sol. (a)* **158**, 573 (1996).
- [21] T. H. Yeom, S. H. Lee, I. G. Kim, S. H. Choh, T. H. Kim, and J. H. Ro, *J. Appl. Phys.* **87**, 1424 (2001).
- [22] T. H. Yeom, S. H. Lee, S. H. Choh, T. J. Han, T. H. Kim, and J. H. Ro, *J. Appl. Phys.* **94**, 3796 (2003).
- [23] A. Hofstaetter, M. V. Korzhik, V. V. Laguta, B. K. Meyer, V. Nagirnyi, and R. Novotny, *Radia. Meas.* **33**, 533 (2001).
- [24] P. W. Richter, G. J. Kruger, and C. W. F. T. Pistorios, *Acta Crystallogr.* **B32**, 928 (1976).
- [25] T. Fujita, I. Kawada, and K. Kato, *Acta Crystallogr.* **B33**, 162 (1997).
- [26] L. L. Y. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 357 (1971).
- [27] R. Shaw and G. F. Claringbull, *Am. Mineral.* **40**, 933 (1955).
- [28] L. Z. Leciejewicz, *Z. Kristallogr.* **121**, 158 (1965).
- [29] S. K. Misra and C. Rudowicz, *Phys. Status Solidi B* **147**, 677 (1988).
- [30] C. Rudowicz, *Magn. Reson. Rev.* **13**, 1 (1987); **13**, E355 (1988).
- [31] D. G. McGavin, *J. Mater. Res.* **74**, 19 (1987).
- [32] S. Altschuler and B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements* (Wiley, New York, 1974), Chap. 3.