

Оптические свойства и электронная структура редкоземельных ферроборатов

© В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, А.М. Поцелуйко, С.А. Харламова

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: stais@iph.krasn.ru
sgo@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2004 г.)

Проведены измерения и интерпретация спектров оптического поглощения монокристаллов ферроборатов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$. Обнаружено, что края поглощения и полосы поглощения *A*, *B* и *C* ниже края близки к соответствующим энергиям FeBO_3 . Предложена многоэлектронная модель зонной структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с учетом сильных электронных корреляций *d*-состояний железа. Показано, что $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет диэлектрическую щель с переносом заряда. С ростом давления предсказаны кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} , коллапс магнитного момента, ослабление кулоновских корреляций, резкое уменьшение энергетической щели, а также переход диэлектрик–полупроводник.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 03-02-16286) и Программой Отделения физических наук РАН „Сильно коррелированные электроны“.

1. Введение

С целью создания высокоэффективных функциональных материалов для лазерных, пьезоэлектрических и акустических устройств уже свыше 30 лет ведутся исследования монокристаллов редкоземельных оксиборатов со структурой хантита $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$. Эти кристаллы наряду с высокотемпературными сверхпроводящими купратами и манганитами с колоссальным магнетосопротивлением являются примером систем с сильными электронными корреляциями (СЭК). СЭК определяют их электронную структуру, магнитные, оптические и электрические свойства.

Редкоземельный ферроборат $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет структуру хантита с пространственной группой $R32(D_{3h}^7)$, $Z = 3$. Ионы редкоземельного Gd^{3+} находятся в призматическом окружении, ионы железа Fe^{3+} — в октаэдрическом [1]. Известно, что $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ — это антиферромагнетик (АФМ) типа „легкая плоскость“ с температурой Нееля $T_N = 38$ К [2,3]. При 10 К все подрешетки претерпевают переориентационный переход типа „спин-флоп“ в АФМ фазу с легкой осью. При комнатной температуре это диэлектрик.

Из всей совокупности оксиборатов переходных металлов самым близким и интересным для сравнения с исследуемыми в данной работе монокристаллами $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является ферроборат FeBO_3 . Это соединение исследуется уже давно, известны его магнитные [4,5], оптические [6] и диэлектрические свойства. Недавно в нем обнаружено оптически индуцированное разрушение магнитного порядка при импульсной оптической накачке [7]. При нормальном давлении — это диэлектрик с переносом заряда и с величиной оптической щели 2.9 eV [6,8]. FeBO_3 является характерным представителем систем с СЭК [9]. Недавние

исследования этого соединения под действием высокого давления показали резкое изменение его магнитных и оптических свойств с переходом диэлектрик–полупроводник [10–12].

До сих пор не было проведено работ по изучению спектров оптического поглощения и электронной структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, это является целью настоящей работы. В разделе 2 описаны образцы и методика эксперимента; в разделе 3 приведены результаты измерений спектров оптического поглощения $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$; в разделе 4 оптические свойства анализируются в рамках многозонной модели электронной структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и сравниваются с FeBO_3 ; в разделе 5 приводятся предсказания изменений оптических свойств и электронной структуры с ростом давления.

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$ выращены из раствора в расплаве групповым методом на затравку [13]. Полученные монокристаллы имели темно-зеленый ($\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$) и зеленый ($\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$) цвет, а также были прозрачными в видимой области света. Для оптических измерений из объемных изометричных кристаллов изготавливались образцы в форме тонких пластин параллельно и перпендикулярно кристаллографической оси третьего порядка C_3 . Толщина пластин, выбранных для оптических измерений, составляла для первого направления ~ 53 μm , а для второго $\sim 42(37)$ μm , площадь в обоих случаях ~ 2 mm^2 . Спектры оптического поглощения $D = \ln(I_0/I)$ для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$ получены на изготовленном в Институте физики СО РАН двухлучевом спек-

тронетре в диапазоне $10\,000\text{--}40\,000\text{ cm}^{-1}$ ($1.24\text{--}4.96\text{ eV}$) при температуре 300 K . Спектральная ширина щели решеточного монохроматора 10 cm^{-1} . Точность измерения поглощения 3% .

3. Спектры оптического поглощения $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$

Спектры оптического поглощения $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$ приведены на рис. 1. Для спектра $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$ ясно видно расщепление пика *B*. На рис. 2 спектры оптического поглощения $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для двух направлений падающего светового луча относительно кристаллографической оси C_3 показаны в сравнении со спектром известного соединения FeBO_3 [6,8].

Энергетическая щель, определяющая край фундаментального поглощения в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, равна $E_g = 3.1\text{ eV}$, что немного больше, чем в FeBO_3 ($E_g = 2.9\text{ eV}$). Выявлены три группы полос (при $E = 1.4, 2.0$ и 2.8 eV), которые проявляются одинаково для обоих направлений. Обнаружено, что полосы в спектрах $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeBO_3 близки по энергиям с точностью до десятых долей eV . Исходя из сходства полос, мы сделали предположение, что оптические свойства FeBO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ совпадают в диапазоне энергий $1\text{--}3.5\text{ eV}$.

Возникший вопрос о влиянии редкоземельного иона Gd^{3+} на оптический спектр проявился с помощью

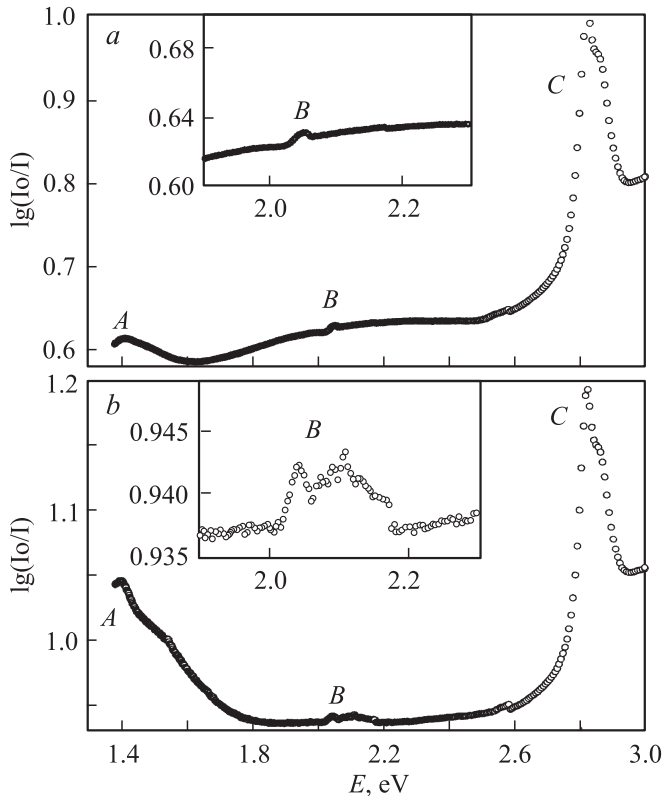


Рис. 1. Спектры оптического поглощения при температуре $T = 300\text{ K}$: $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (a) и $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$ (b).

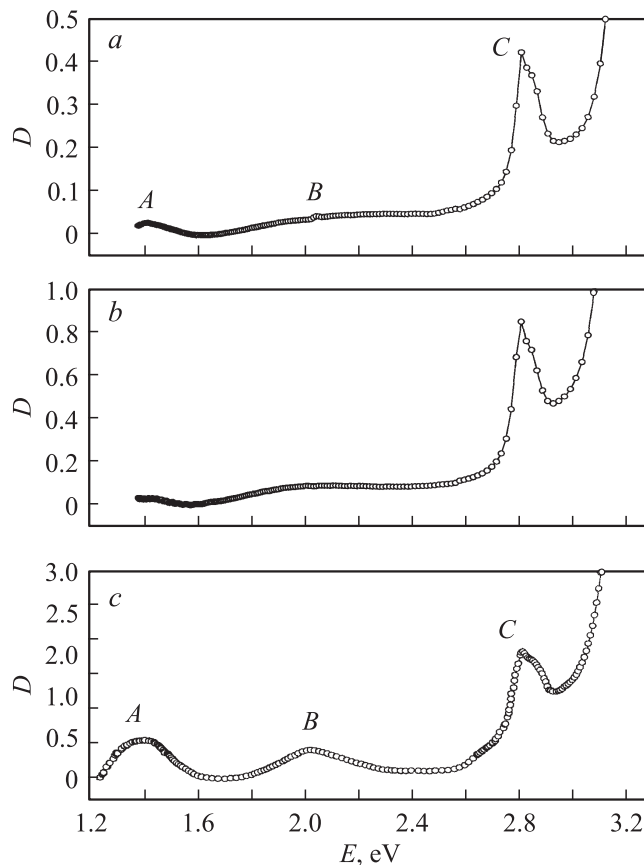


Рис. 2. Спектры оптического поглощения: $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, *c*-направление (a), $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ *a*-направление (b), FeBO_3 (c).

исследования Фурье-спектров высокого разрешения. Было установлено, что ион Gd^{3+} не имеет собственных полос поглощения вплоть до $32\,264\text{ cm}^{-1}$ (4 eV) [14], поэтому полосы *A*, *B* и *C* можно идентифицировать с поглощением ионов Fe^{3+} , т.е. все переходы связаны с ионом Fe^{3+} и его ближайшим окружением.

Различие локальной кристаллической структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeBO_3 состоит в следующем: в монокристалле $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в отличие от FeBO_3 координационный октаэдр кислородов FeO_6 слегка искажен и имеется три попарно равных расстояния Fe–O, достаточно близкие по величине (в таблице для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ приведены средние значения расстояний). Таким образом, наряду с кубической компонентой следовало бы учитывать низкосимметричную компоненту кристаллического поля, однако, ввиду ее малости в дальнейших рассуждениях мы ею пренебрегаем.

Таким образом, можно интерпретировать наблюдаемые в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ группы полос *A*, *B*, *C*, (как и в FeBO_3 , рис. 2, c) как *d–d* переходы иона железа из основного состояния со спином $S = 5/2$ в возбужденное состояние $S = 3/2$, а именно ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4G)$ — *A*-группа полос, ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4G)$ — *B*-группа и ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G)$ — *C*-группа. Кроме того, расстояния Fe–O и B–O (см. таблицу) для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и

Расстояния В–Fe, Fe–O; величина энергетической щели в FeBO₃ и GdFe₃(BO₃)₄

	В–O, Å	Fe–O, Å	E_g , eV
FeBO ₃	1.3790	2.028	2.9
GdFe ₃ (BO ₃) ₄	1.3676	2.029	3.1

FeBO₃ практически идентичны, что позволяет сделать вывод о сходстве электронных структур этих двух кристаллов в диапазоне энергий до 4 eV в окрестности уровня Ферми.

4. Анализ оптических свойств GdFe₃(BO₃)₄ в рамках многоэлектронной модели зонной структуры оксиборатов: сравнение с FeBO₃

В настоящем разделе проведен анализ свойств GdFe₃(BO₃)₄ в рамках многоэлектронной модели зонной структуры FeBO₃, рассчитанной в [15], которая в диапазоне энергий до 4 eV справедлива и для GdFe₃(BO₃)₄.

Диэлектрик GdFe₃(BO₃)₄ имеет локализованные d -электроны Fe³⁺ в октаэдрах FeO₆ и локализованные f -электроны Gd³⁺ в треугольной призме GdO₆. Внутри группы BO₃ имеет место сильная sp -гибридизация орбиталей бора и кислорода. Как показали расчеты зонной структуры FeBO₃, гибридизация d -электронов Fe с sp -электронами группы BO₃ ничтожно мала. Потолок заполненной валентной зоны E_v и дно пустой зоны проводимости E_c образованы sp -орбиталями группы BO₃, определяя щель $E_g = E_c - E_v$.

В одноэлектронном подходе, основанном на расчетах из первых принципов, частично заполненные d^5 -термы Fe³⁺ и f^7 -термы Gd³⁺ приводили бы к частично заполненным зонам и, следовательно, к металлическому состоянию. Но благодаря СЭК как d -, так и f -электроны находятся в режиме диэлектрика Мотта–Хаббарда. Поэтому для адекватного описания электронной структуры и оптических свойств GdFe₃(BO₃)₄ необходим многоэлектронный подход с учетом СЭК. Ввиду близости расстояний внутри группы BO₃ к соответствующим расстояниям в FeBO₃ (см. таблицу) мы полагаем, что запрещенная щель $E_g = E_c - E_v$ близка для обоих кристаллов. Некоторое уменьшение длины В–O связи в GdFe₃(BO₃)₄ приводит к усилению В–O гибридизации и росту E_g до 3.1 eV по сравнению с 2.9 eV в FeBO₃. На одноэлектронную схему валентной зоны и зоны проводимости накладываются одночастичные d - и f -электронные резонансы с энергиями

$$\Omega_d = E(d^{n+1}) - E(d^n), \quad \Omega_f = E(f^{n+1}) - E(f^n), \quad (1)$$

где $E(d^n)$ и $E(f^n)$ — энергии многоэлектронных термов железа и гадолиния. Эти энергии вычисляются с учетом

эффектов СЭК. Ввиду малости гибридизации Fe–O и Gd–O уровни Ω практически не взаимодействуют с sp -зонами BO₃ группы.

Поскольку для иона Gd³⁺ в диапазоне энергий $\hbar\omega \leq 4$ eV поглощение отсутствует, заполненный уровень $\Omega_{fv} = E(f^7) - E(f^6)$ лежит глубоко внизу, а пустой $\Omega_{fc} = E(f^8) - E(f^7)$ расположен высоко вверх. Это означает, что внутрь запрещенной зоны E_g попадают только d -состояния железа. Таким образом, приходим к выводу о сходстве электронной структуры FeBO₃ и GdFe₃(BO₃)₄ в изучаемом диапазоне энергий. Более того, из-за близости расстояний Fe–O в октаэдрах FeO₆ для FeBO₃ и GdFe₃(BO₃)₄ можно ожидать схождения параметров Рака A , B , C и кубической компоненты кристаллического поля $\Delta = \varepsilon_d(e_g) - \varepsilon_d(t_{2g})$ для иона железа. Энергии основных термов d^n -конфигураций с учетом СЭК выражаются через эти параметры следующим образом [15,16]:

$$E(^5E_1, d^4) = 4\varepsilon_d + 6A - 21B - 0.6\Delta,$$

$$E(^6A_1, d^5) = 5\varepsilon_d + 10A - 35B,$$

$$E(^5T_2, d^6) = 6\varepsilon_d + 15A - 21B - 0.4\Delta. \quad (2)$$

Здесь ε_d — одноэлектронная энергия d -электрона в атоме; в кубическом кристаллическом поле этот уровень расщепляется следующим образом: $\varepsilon_d(t_{2g}) = \varepsilon_d - 0.4\Delta$, $\varepsilon_d(e_g) = \varepsilon_d + 0.6\Delta$. Параметры Рака и кристаллическое поле зависят от числа d -электронов в конфигурации d^n , однако, эта зависимость довольно слабая и для простоты мы ею пренебрегаем. Как и в FeBO₃, в соединении GdFe₃(BO₃)₄ d - d переходы внутри Fe³⁺ с энергиями

$$\varepsilon_A = E(^4T_1) - E(^6A_1), \quad \varepsilon_B = E(^4T_2) - E(^6A_1),$$

$$\varepsilon_C = E(^4E_1) - E(^6A_1), \quad (3)$$

определяют спектр поглощения при $\hbar\omega < E_g$. Из диаграмм Танабе–Сугано по экспериментальным значениям энергий d - d -переходов определены параметры Рака: $B = 0.084$ eV, $C = 0.39$ eV, $\Delta = 1.57$ eV, которые почти не отличаются от параметров Рака для FeBO₃. Параметр A и одноэлектронные энергии ε_d определяются ионом Fe и были взяты такими же, как для FeBO₃ в [15], а именно $A = 3.42$ eV и $\varepsilon_d = -14.84$ eV.

Большая интенсивность полосы поглощения C в спектре GdFe₃(BO₃)₄, как и в FeBO₃, объясняется наложением дополнительного механизма поглощения с переносом заряда, т.е. процессом $p^6d^5 - p^5d^6$. Рождение дополнительного электрона, т.е. переход Fe³⁺ → Fe²⁺ (рис. 3), требует энергии

$$\Omega_c = E(^5T_2, d^6) - E(^6A_1, d^5). \quad (4)$$

Аналогично уничтожение электрона связано с переходом Fe³⁺ → Fe⁴⁺ и требует энергии

$$\Omega_v = E(^6A_1, d^5) - E(^5E_1, d^4). \quad (5)$$

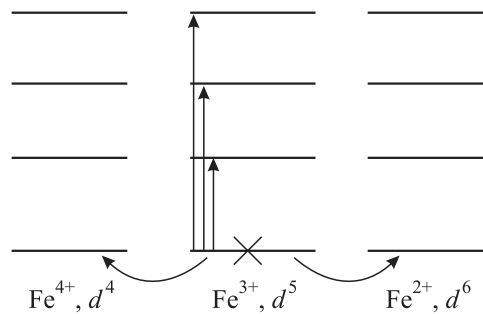


Рис. 3. Схема термов Fe^{4+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} ; крестом отмечен заполненный при $T = 0$ нижний терм ${}^6A_{1g}$.

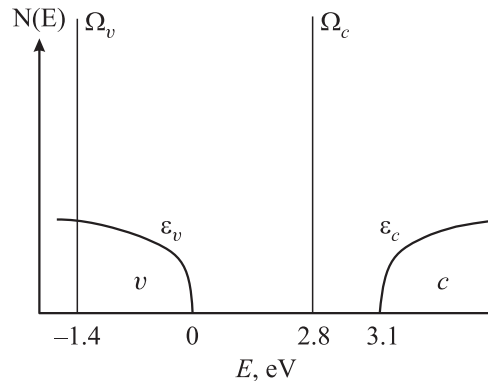


Рис. 4. Схема плотности состояний $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Уровень Ферми лежит выше потолка валентной зоны ε_v .

Уровни Ω_c и Ω_v через параметры Рака могут быть записаны в виде

$$\Omega_c = \varepsilon_d + 5A + 14B - 0.4\Delta, \quad (6)$$

$$\Omega_v = \varepsilon_d + 4A - 14B + 0.6\Delta; \quad (7)$$

они имеют смысл верхней и нижней хаббардовских подзон. Их разность определяет эффективный параметр Хаббарда

$$U_{\text{eff}} = \Omega_c - \Omega_v = A + 28B - \Delta = 4.2 \text{ eV}. \quad (8)$$

Такое значение U_{eff} типично для d -ионов середины $3d$ -ряда. Например, можно сравнить это значение U_{eff} с величиной $kT^* = 4.92 \text{ eV}$ корреляционной энергии, определенной по температурной зависимости сопротивления из закона Эфроса–Шкловского в кристалле $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{VO}_4$ [17].

Заметим, что бораты имеют разные температуры магнитного упорядочения (для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $T_{N1} = 38 \text{ K}$, а для FeVO_3 $T_{N2} = 348 \text{ K}$). Влияние магнитного порядка на оптические свойства проявляются различно в трех интервалах температуры: а) при температуре ниже температуры магнитного упорядочения $T < T_{N1}$ электронные структуры обоих боратов имеют качественное сходство, но отличаются количественно из-за

величины расщепления полос A , B и C в молекулярном поле, поскольку их T_N отличаются на целый порядок; б) в области $T_{N1} < T < T_{N2}$ электронные структуры боратов должны отличаться благодаря разным магнитным свойствам; в) в парамагнитной фазе, т.е. при $T > T_{N2}$, электронные структуры обоих боратов имеют как качественное, так и количественное сходство. Последний вывод является правильным тогда, когда нет вклада от f -электронов гадолиния Gd^{3+} , который проявляется только при энергиях возбуждений $\hbar\omega \approx 4 \text{ eV}$ и выше. По этой же причине замещение гадолиния на неодим сразу привносит дополнительные линии в спектр поглощения и усложняет электронную структуру замещенных кристаллов $\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

В результате учета всех рассуждений и экспериментальных данных приходим к модели электронной структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, показанной на рис. 4.

5. Предсказание свойств $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при высоком давлении в рамках многоэлектронной модели

Исходя из описанных выше рассуждений и расчетов, а также сходства электронной структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeVO_3 , можно предположить в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$: кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} , коллапс магнитного момента, ослабление кулоновских корреляций, резкое уменьшение энергетической щели, а также переход диэлектрик–полупроводник.

Согласно [18], при увеличении давления основное изменение электронной структуры инициируется ростом кристаллического поля Δ

$$\Delta(P) = \Delta(0) + \alpha P. \quad (9)$$

В результате, как видно из диаграмм Танабе–Сугано для Fe^{3+} [19], высокоспиновый ${}^6A_1(S = 5/2)$ и низкоспиновый ${}^2T_2(S = 1/2)$ термы Fe^{3+} сближаются (рис. 5, а).

Таким образом, при $P = P_{cr}$ в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ также возможен кроссовер, в результате которого происходит коллапс магнитного момента (рис. 5, б)

$$\langle S^z \rangle = 5/2 \cdot n_{5/2} + 1/2 \cdot n_{1/2}, \quad (10)$$

где $n_{5/2}$ и $n_{1/2}$ — вероятности нахождения иона Fe^{3+} в состоянии $S = 5/2$ и $S = 1/2$. При $T = 0$ вероятность $n_{5/2} = 1$ вплоть до точки кроссовера, выше P_{cr} она равна нулю, а вероятность $n_{1/2} = 0$ при $P < P_{cr}$ и $n_{1/2} = 1$ при $P > P_{cr}$.

Для FeVO_3 критическое давление $P_{cr} \approx 47 \text{ GPa}$ [11]. Для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ можно ожидать аналогичный переход, причем критическое давление должно быть близким, поскольку расстояние Fe–O и критическое поле Δ близки к таковым в FeVO_3 . В фазе высокого давления из-за

кроссовера энергии нижней и верхней хаббардовских зон [18] меняются. Так, для Fe^{3+} имеем

$$\tilde{\Omega} = E(^1A_1, d^6) - E(^2T_2, d^5), \quad (11)$$

$$\tilde{\Omega} = E(^2T_2, d^5) - E(^3T_1, d^4). \quad (12)$$

В результате уменьшается (рис. 6) эффективный параметр корреляций Хаббарда, т.е. щель между хаббардовскими подзонами

$$U_{\text{eff}} = \Omega_c - \Omega_v = A + 9B - 7C \approx 1.45 \text{ eV}. \quad (13)$$

Таким образом, происходит резкое (почти в 3 раза) уменьшение СЭК, и вместо диэлектрика Мотта-Хаббарда имеем полупроводниковое состояние (рис. 7).

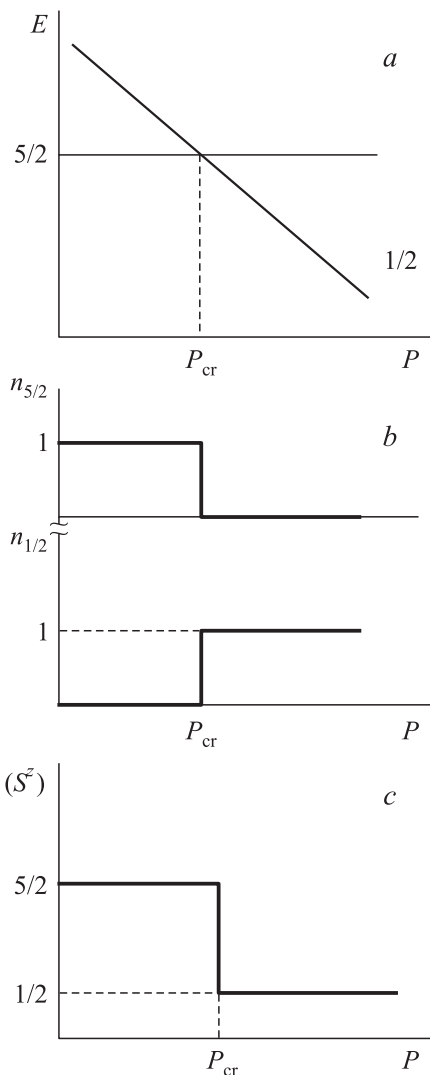


Рис. 5. *a* — фрагмент диаграммы Танабе-Сугано для кроссовера термов железа из высокоспинового ${}^6A_1 (S = 5/2)$ в низкоспиновый ${}^2T_2 (S = 1/2)$; *b* — вероятность нахождения иона Fe^{3+} в состоянии $S = 5/2$ и $S = 1/2$; *c* — коллапс магнитного момента.

$$U_{\text{eff}} = \Omega_v - \Omega_c = E_0(d^4) + E_0(d^6) - 2E_0(d^5)$$

$$\begin{array}{ccc} P < P_{\text{cr}} & S=2 & S=2 & S=5/2 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ P > P_{\text{cr}} & S=1 & S=0 & S=1/2 \end{array}$$

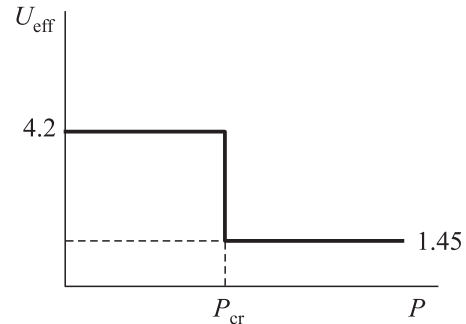


Рис. 6. Кроссоверы термов для конфигураций d^4, d^5, d^6 и скачок эффективного параметра Хаббарда.

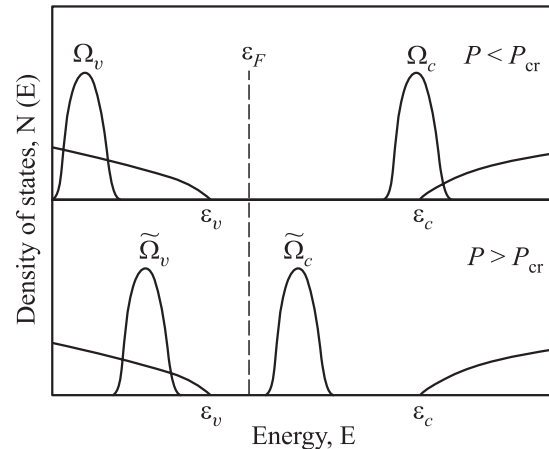


Рис. 7. Схема плотности состояний $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в многоэлектронной $p-d$ модели в фазах низкого и высокого давлений.

Дальнейший рост давления за счет увеличения малой ширины d -зоны может привести к закрытию полупроводниковой щели и дальнейшему переходу в металлическое состояние.

6. Заключение

Исследованы оптические свойства выращенных монокристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$. Экспериментально и теоретически доказано, что в парамагнитной фазе электронная структура и оптические спектры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeBO_3 схожи в области энергий до 4 eV в окрестности энергии Ферми. Предложена многоэлектронная модель зонной структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с учетом СЭК d -состояний железа. Установлено, что при нор-

мальных условиях $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является диэлектриком с переносом заряда в режиме СЭК. В рамках многоэлектронной модели в ростом давления для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ предсказаны кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} , коллапс магнитного момента, ослабление кулоновских корреляций, резкое уменьшение энергетической щели, а также переход диэлектрик–полупроводник.

Список литературы

- [1] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. *Cryst. Growth Charact.* **31**, 179 (1995).
- [2] A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, V.L. Temerov. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 532 (2003).
- [3] A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, S.A. Kharlamova, V.L. Temerov, S.G. Ovchinnikov, A.D. Vasi'ev. *J. Magn. Magn. Mater.* **286–287**, 332 (2003).
- [4] J.C. Joubert, T. Shirk, W.B. White, R. Roy. *Mat. Res. Bull.* **3**, 671 (1968). [B]
- [5] М.И. Петров, Г.А. Смоленский, А.Р. Пагурт. *ФТТ* **14**, 109 (1972).
- [6] И.С. Эдельман, А.В. Малаховский, Т.И. Васильева, В.Н. Селезнев. *ФТТ* **14**, 2810 (1972).
- [7] A.V. Kumel, R.V. Pisarev, J. Hohlfeld, Th. Rasing. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 287 401 (2002).
- [8] A.J. Kurtzig, R. Wolf, R.C. Le Graw, J.W. Nielsen. *Appl. Phys. Lett.* **14**, 350 (1969).
- [9] N.F. Mott. *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 416 (1949).
- [10] A.G. Gavriiliuk, I.A. Trojan, R. Boehler, M. Eremets, A. Zerr, I.S. Lyubutin, V.A. Sarkisyan. *Письма ЖТФ* **75**, 1, 25 (2002). *JETP Lett.* **75**, 1, 23 (2002).
- [11] И.А. Троян, М.И. Еремец, А.Г. Гаврилюк, И.С. Любутин, В.А. Саркисян. *Письма в ЖЭТФ* **78**, 1, 16 (2003).
- [12] В.А. Саркисян, И.А. Троян, И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк, А.Ф. Кашуба. *Письма в ЖЭТФ* **76**, 11, 788 (2002).
- [13] L.N. Bezmaternykh, S.A. Kharlamova, V.L. Temerov. *Кристаллография* **49**, 4, 1 (2004).
- [14] E.P. Chukalina, D.Yu. Kuritsin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, S.A. Kharlamova, V.L. Temerov. *Phys. Lett. A* **322**, 239 (2004).
- [15] С.Г. Овчинников, В.Н. Заблуда. *ЖЭТФ* **125**, 150 (2004).
- [16] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. *Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах.* Наука, М. (1976). 356 с.
- [17] А.Д. Васильев, Д.А. Великанов, Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Г. Овчинников, А. Абд-Эльмигид, В.В. Руденко. *ЖЭТФ* **121**, 5, 1 (2003).
- [18] С.Г. Овчинников. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 808 (2003).
- [19] Y. Tanabe, S. Sugano. *J. Phys. Sol. Jap.* **9**, 753 (1951).