

Невзаимное двупреломление света в борацитах $R_3B_7O_{13}X$ ($R = Co, Cu, Ni, X = I, Br$)

© Б.Б. Кричевцов

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

E-mail: boris@krich.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2000 г.)

В кубической (класс симметрии T_d) параэлектрической фазе борацитов $R_3B_7O_{13}X$ ($R = Co, Cu, Ni; X = I, Br$) на длине волны $\lambda = 633$ nm изучены полевые и угловые зависимости линейного по магнитному полю B невзаимного двупреломления (НД), обусловленного проявлением магнитоиндуцированной пространственной дисперсии. Показано, что в кристаллах с различными $3d$ -ионами и ионами галогенов НД обладает одинаковой анизотропией. Соотношение между параметрами A и g определяющими анизотропию НД, $A = 2g$, показывает, что микроскопическим механизмом НД является проявление магнитоэлектрической восприимчивости второго порядка на оптических частотах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 99-02-18028) и программы "Фундаментальная спектроскопия".

Тензор диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{B}, \mathbf{k})$ нецентросимметричных диа- или парамагнетиков в оптическом диапазоне частот может содержать вклады в эрмитовскую симметричную часть, билинейные по компонентам внешнего магнитного поля \mathbf{B} и волнового вектора света \mathbf{k} : $\delta\varepsilon_{ij} = \gamma_{ijkl}B_kk_l$ [1,2]. Эти вклады описывают оптические явления магнитоиндуцированной пространственной дисперсии, одним из которых является невзаимное (гиротропное) двупреломление света. Невзаимное двупреломление (НД) до настоящего времени наблюдалось в диамагнетике β -LiIO₃ (класс симметрии C_6) [3], магнитных полупроводниках $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [4,5], полупроводниках CdS , $CdSe$ (класс C_{6v}) [6,7], $CdTe$, $ZnTe$, $GaAs$ (класс T_d) [8,9]. Микроскопические механизмы НД в полупроводниках и магнитных полупроводниках рассмотрены в [4–10]. Как следует из этих работ, основной причиной, приводящей к существованию большого по величине НД вблизи края зоны полупроводниковых кристаллов, является присутствие линейных и билинейных по \mathbf{B} и \mathbf{k} вкладов в дисперсию зоны проводимости и валентных зон, между которыми происходят виртуальные оптические переходы (межзонный механизм), или в дисперсию экситонных ветвей (экситонный механизм). Очевидно, что эти механизмы отсутствуют в том случае, если НД обусловлено не межзонными или экситонными, а локальными оптическими переходами, когда возбуждение локализовано на ионе и не может распространяться по кристаллу. Этого можно ожидать, например, для оптических $d-d$ -переходов в ионах переходных металлов или $f-f$ -переходов в редкоземельных ионах. Недавно сообщалось [11] о наблюдении НД в бораците $Co_3B_7O_{13}I$ (класс T_d) в области энергий, соответствующих оптическому переходу внутри $3d$ -оболочки иона Co^{2+} $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4E(^4P)$ в районе $E \sim 2.1$ eV, где E — энергия фотона. В этой спектральной области НД имеет резонансный характер и его дисперсия описывается S -образной зависи-

мостью. Микроскопические механизмы НД в случае локальных оптических переходов могут определяться: 1) проявлением магнитоэлектрической восприимчивости второго порядка на оптических частотах (магнитоэлектрический механизм) и 2) проявлением квадрупольного момента, индуцированного электрическим полем света в присутствии магнитного поля \mathbf{B} (квадрупольный механизм) [11]. Магнитоэлектрическая восприимчивость второго порядка описывает появление индуцированного электрическим (магнитным) полем световой волны $\mathbf{E}^\omega(\mathbf{H}^\omega)$ магнитного момента $\delta\mathbf{M}^\omega$ (электрической поляризации $\delta\mathbf{P}^\omega$), осциллирующего с частотой света ω в фазе с полем $E^\omega(\mathbf{H}^\omega)$. Появление такого магнитного момента возможно в нецентросимметричных кристаллах в присутствии внешнего магнитного поля \mathbf{B} и описывается полярным i -тензором третьего ранга $C_{ijk}(\omega)$: $\delta M_i^\omega = C_{ijk}(\omega)E_j^\omega B_k$. Поскольку магнитный момент является аксиальным c -вектором, он не может быть индуцирован электрическим полем в центросимметричных кристаллах и в отсутствие внешнего магнитного поля. Ответственный за НД квадрупольный момент Q_{ij}^ω , индуцированный полем \mathbf{E}^ω в присутствии внешнего поля \mathbf{B} , осциллирует со сдвигом фаз 90° относительно поля \mathbf{E}^ω и описывается тензором четвертого ранга $a'_{ijkl}(\omega)$: $Q_{ij}^\omega = (1/\omega)a'_{ijkl}(\omega)\dot{E}_k^\omega B_l$. Оба механизма могут вносить вклад в тензор γ_{ijkl} , определять величину и соотношение между параметрами A и g этого тензора в классе симметрии T_d . Как показано в [11], в этом классе магнитоэлектрический механизм приводит к точному соотношению между параметрами $A = 2g$, а квадрупольный, описываемый тензором более высокого ранга, — к произвольному соотношению между ними. Экспериментально полученное значение $A/g = 1.9$ в $Co_3B_7O_{13}I$ дало возможность предположить, что НД в этом кристалле обусловлено в основном магнитоэлектрическим механизмом [11]. Тем не менее прямые доказательства проявления именно магнитоэлектрического механизма отсутствовали, по-

Таблица 1. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода T_c , температура перехода в магнитоупорядоченное состояние T_N и температура Кюри T_c^m в исследованных борацитах [14]

	CoI	CuBr	NiBr
T_c, K	200	224	398
T_N, K	38	24	40
T_c^m, K	-80	-47	-31

скольку в принципе соотношение $A/g = 2$ не запрещено и для квадрупольного механизма, для которого оно может быть произвольным. Строгое доказательство преобладания магнитоэлектрического механизма может быть основано на том факте, что для него соотношение $A = 2g$ (в классе T_d) следует только из симметричных соображений и поэтому должно выполняться для любых $3d$ -ионов и любых оптических переходов в этих ионах. Цель настоящей работы — экспериментальное изучение полевых и угловых зависимостей НД в борацитах с различными $3d$ -ионами и определение соотношения между параметрами A и g .

1. Эксперимент

Метод определения параметров A и g для кристаллов класса T_d описан в [4,5]. Параметры A и g определялись из анализа угловых зависимостей НД при распространении света вдоль кристаллографического направления типа [110] и ориентации магнитного поля \mathbf{B} в перпендикулярной этому направлению плоскости типа (110). Экспериментально измерялись полевые зависимости поворота плоскости поляризации α света, прошедшего через кристалл, помещенный в магнитное поле, и пластинку $\lambda/4$ при различных углах θ между направлением магнитного поля и кристаллографическим направлением типа [001]. НД обуславливает линейные по магнитному полю зависимости $\alpha(B)$, причем величина и знак $d\alpha/dB$ зависят от угла θ . Эксперименты проводились в геометрии $E \parallel B$ при параллельной ориентации поляризации падающего света \mathbf{E} и магнитного поля \mathbf{B} и в геометрии $E45B$, когда угол между \mathbf{E} и \mathbf{B} составлял 45° . В обоих

случаях главное направление пластинки $\lambda/4$ было параллельно \mathbf{E} . Как показано в [4,5], в первом случае зависимости $d\alpha/dB(\theta)$ описываются выражением $a \cos \theta + b \cos 3\theta$, а во втором — $a' \sin \theta + b' \sin 3\theta$. Анализ угловых зависимостей $d\alpha/dB(\theta)$ позволял определить параметры A и g с точностью $\sim 10\%$. В данной работе проводились исследования НД в борацитах $\text{Co}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$, $\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Br}$, $\text{Ni}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ на длине волны $\lambda = 633 \text{ nm}$. Чувствительность поворотов плоскости поляризации составляла $\delta\alpha \approx 10''$. Измерения проводились в полях до $\pm 1.5 \text{ T}$ в температурном диапазоне 294–470 K.

Семейство борацитов включает в себя кристаллы с общей формулой $\text{R}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{X}$, где R — ион двухвалентного металла, X — ион галогена. В параэлектрическом состоянии при $T > T_c$, где T_c — температура Кюри, их структура описывается пространственной группой T_d^5 , точный класс T_d [12,13]. Ионы металла в элементарной ячейке занимают 24 с-позиции с точечной симметрией S_4 . Ближайшее окружение R^{2+} представляет собой искаженный октаэдр, образованный двумя ионами галогена X^- и четырьмя ионами кислорода O^{2-} . Ионы кислорода, находящиеся на диагоналях квадрата, сдвинуты из базисной плоскости вдоль оси z на величину $\pm \delta$ так, что точечная симметрия комплекса D_{2d} . При $T < T_c$ в борацитах происходит фазовый переход первого рода в сегнетоэлектрическое состояние. Симметрия кристалла понижается до C_{2v}^5 [12,13]. При $T < T_N$ в борацитах происходит переход в антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнетизмом [14]. Температура Кюри T_c сегнетоэлектрического перехода, температура перехода в магнитоупорядоченное состояние T_N , соответствующая магнитная температура Кюри T_c^m для исследованных в данной работе кристаллов приведены в табл. 1. Магнитные и магнитоэлектрические свойства борацитов исследованы в [14,15]. Спектры поглощения борацитов изучались в [16,17]. В области 0.3–3 eV они состоят из нескольких полос различной интенсивности, которые обусловлены переходами между состояниями внутри $3d$ -оболочки иона металла. Положение наиболее сильных полос поглощения, расположенных вблизи $E = 1.96 \text{ eV}$ ($\lambda = 633 \text{ nm}$), величина коэффициента поглощения в максимуме α^m и идентификация перехода для исследованных борацитов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Положение некоторых полос поглощения E_0 , величина коэффициента поглощения в максимуме α^m и тип перехода в исследованных борацитах [16,17]

Борацит	CoI	CuBr	NiBr
Переход	$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4E(^4P)$	$^2B_1(^2D) \rightarrow ^2E(^2D)$	$^3A_2(^3F) \rightarrow ^3E^b(^3P)$
$E_0, \text{ eV}$	2.1	1.5	2.9
$\alpha^m, \text{ cm}^{-1}$	1400	3000	2500
Переход	$^4A_2(^4F) \rightarrow ^4A_2(^4P)$	$^2B_1(^2D) \rightarrow ^2B_2(^2D)$	$^3A_2(^3F) \rightarrow ^3E^a(^3F)$
$E_0, \text{ eV}$	2.7	1.2	1.5
$\alpha^m, \text{ cm}^{-1}$	1300	2500	600

Образцы борацитов в виде пластинок размерами $2 \times 2 \text{ mm}^2$ вырезались из буль, выращенных в ФТИ АН СССР по методу, описанному в [18]. Толщина пластинок составляла $d \approx 90 \mu\text{m}$ для борацита CoI , $d \approx 800 \mu\text{m}$ для борацита $CuBr$ и $d \approx 900 \mu\text{m}$ для борацита $NiBr$. Образцы шлифовались и полировались алмазными порошками. Ориентация образцов проводилась с помощью рентгенографического анализа и по границе буль. Величина спонтанного двупреломления, связанного с напряжениями и дефектами, возникающими в процессе роста, в борацитах CoI , $CuBr$, $NiBr$ составляла соответственно $\Delta n = 6.7 \cdot 10^{-6}$, $7.0 \cdot 10^{-6}$, $1.2 \cdot 10^{-5}$ и не проявлялась на зависимостях $\alpha(B)$. Для сравнения во всех образцах измерялся эффект Фарадея. Измерения эффекта Фарадея проводились в продольном магнитном поле величиной до $\pm 0.05 \text{ T}$.

2. Результаты эксперимента

Во всех исследованных борацитах наблюдались линейные по B зависимости $\alpha(B)$ в геометриях $E \parallel B$ и $E45B$. Невзаимность индуцированного двупреломления проверялась путем поворотов кристалла вокруг оси, параллельной B , и оси, перпендикулярной B и k . На рис. 1 представлены полевые зависимости $\alpha(B)$ в бораците $CuBr$ в обеих геометриях. На рис. 2, 3 представлены угловые зависимости $d\alpha/dB(\theta)$ в борацитах CoI и $CuBr$ в плоскости типа (110) в геометриях $E \parallel B$ и $E45B$. В соответствии с теорией угловые зависимости

описываются гармониками первого и третьего порядков. Экстремумы $d\alpha/dB$ наблюдаются в геометрии $E \parallel B$ при $\theta = N \cdot 60^\circ$ ($N = 0, \dots, 5$), а в геометрии $E45B$ — при $\theta = 30^\circ + N \cdot 60^\circ$. Напомним, что в геометрии $E \parallel B$ при $\theta = 0^\circ$ $d\alpha/dB$ определяется только параметром g , а в геометрии $E45B$ при $\theta = 90^\circ$ — комбинацией $3A + 2g$ [4,5].

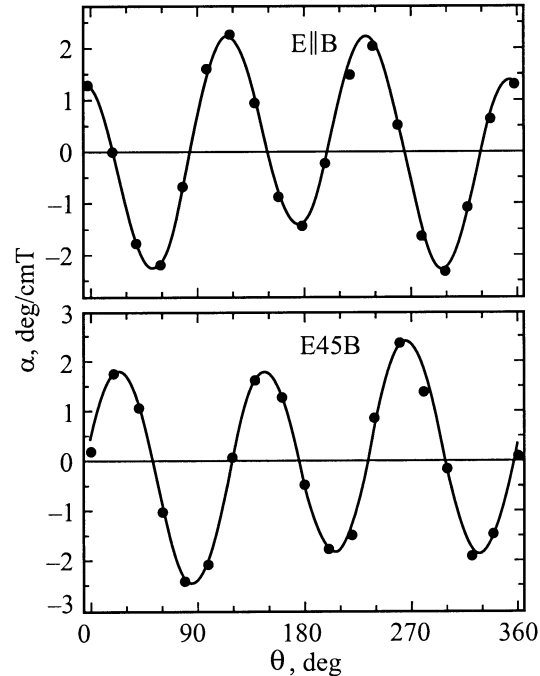


Рис. 2. Угловые зависимости $d\alpha/dB$ в бораците CoI в геометриях $E \parallel B$ и $E45B$.

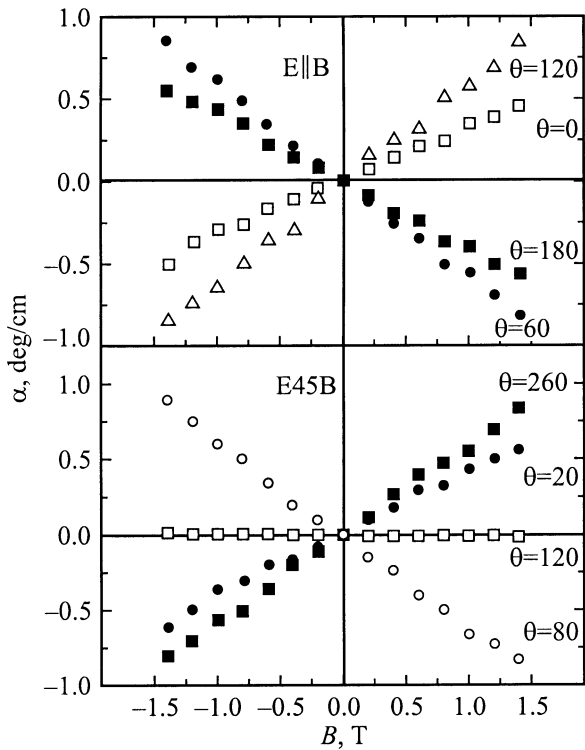


Рис. 1. Полевые зависимости $\alpha(B)$ в $Cu_3B_7O_{13}Br$ в геометриях $E \parallel B$ (a) и $E45B$ (b) при различных значениях угла θ .

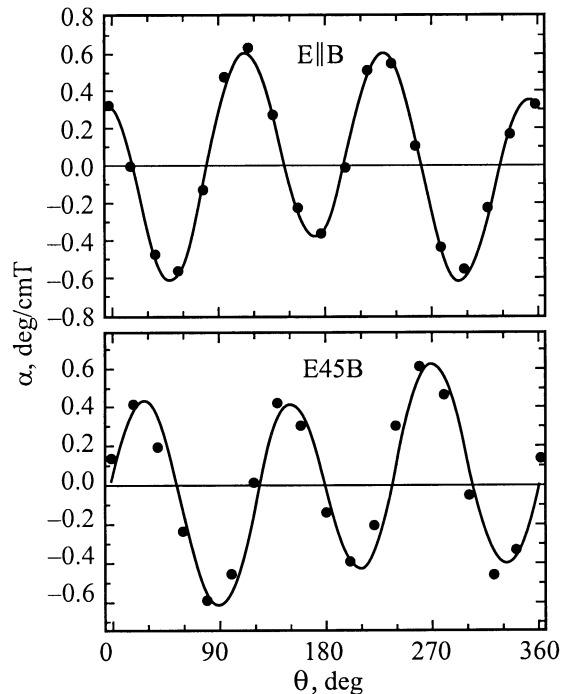


Рис. 3. Угловые зависимости $d\alpha/dB$ в бораците $CuBr$ в геометриях $E \parallel B$ и $E45B$.

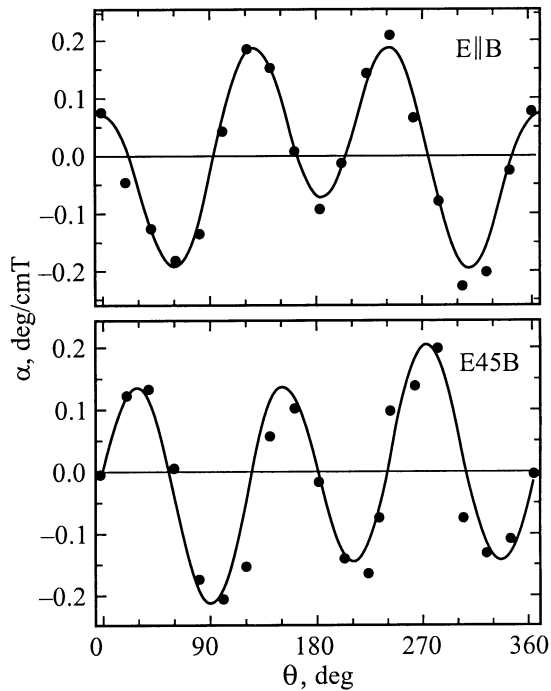


Рис. 4. Угловые зависимости $d\alpha/dB$ в борците NiBr в геометриях $E \parallel B$ и $E45B$ при $T = 450$ К.

НД в исследованных в данной работе образцах борцита CoI и по величине и по характеру анизотропии соответствует результатам [11]. Как показывают рис. 2, 3, величина НД в борците CuBr меньше, чем борците CoI. Если в CoI-борците величина $d\alpha/dB$ в экстремумах достигает $d\alpha/dB \approx 2^\circ/\text{cmT}$, то в CuBr-борците она составляет $d\alpha/dB \approx 0.6^\circ/\text{cmT}$. Тем не менее характер анизотропии, т.е. соотношения между величинами $d\alpha/dB$ при углах $\theta = 0, 180^\circ$ и $\theta = 60, 120^\circ$ в геометрии $E \parallel B$, а также при $\theta = 90, 270^\circ$ и $\theta = 30, 150^\circ$ в геометрии $E45B$, в этих борцитах одинаковы.

На рис. 4 представлены угловые зависимости $d\alpha/dB$ в борците NiBr при $T = 450$ К. Величина НД в этом борците $d\alpha/dB \approx 0.2^\circ/\text{cmT}$ существенно меньше, чем в борцитах CoI и CuBr. Тем не менее, как видно из рис. 4, и в борците NiBr НД обнаруживает тот же характер анизотропии. Таким образом, зависимости, представленные на рис. 2–4, показывают, что, если величина НД существенным образом зависит от типа $3d$ -иона, входящего в структуру борцита, то анизотропия НД в кристаллах с различными ионами металла и различными ионами галогенов одна и та же.

Отметим, что зависимости $\alpha(B)$ в геометрии $E45B$ во всех исследованных кристаллах линейны. Это свидетельствует о том, что НД на исследованной длине волны существенно больше, чем квадратичное по магнитному полю дупреломление, связанное с эффектом Коттона–Мутона. Таким образом, в области прозрачности борцитов их магнитооптические свойства определяются двумя невязанными явлениями: эффектом Фарадея и невязанным дупреломлением.

3. Обсуждение результатов

Из анализа угловых зависимостей НД были получены величины параметров A и g тензора γ_{ijkl} . В расчетах использовалась величина показателя преломления $n = 1.9$. В табл. 3 приведены величины максимального значения НД (геометрия $E45B$ $\theta = 90^\circ$), параметров A и g , их отношения, а так же величины постоянной Верде в исследованных кристаллах. Как видно из табл. 3, величина НД и эффекта Фарадея не коррелируют между собой. Действительно, величина НД в борците CoI на порядок больше, чем в борците NiBr, в то время как величина эффекта Фарадея в них отличается примерно в 3 раза. Величина эффекта Фарадея в борците CuBr почти в 40 раз меньше, чем в борците CoI и на порядок меньше, чем в борците NiBr. Напротив, НД в CuBr-борците всего в 4 раза меньше, чем в борците CoI и в 3 раза больше, чем в борците NiBr. Отсутствие корреляции свидетельствует о различии микроскопических механизмов этих явлений. Как известно, эффект Фарадея обусловлен расщеплением энергетических уровней в магнитном поле и проявлением матричных элементов оптических переходов типа $\text{Im}(d_{ab}^i d_{ba}^i)$, где \mathbf{d} — оператор дипольного момента перехода, $|a\rangle$ и $|b\rangle$ — волновые функции основного и возбужденного состояний [19,20]. НД также связано с расщеплением уровней в магнитном поле, но проявлением матричных элементов другого типа: $\text{Re}(d_{ab}^i m_{ba}^i)$ в случае магнитоэлектрического механизма и $\text{Im}(d_{ab}^i Q_{ba}^{jk})$ в случае квадрупольного механизма [11], где \mathbf{m} — оператор магнитного момента, Q^{jk} — оператор квадрупольного момента. Поскольку отношение параметров $A/g = 2$ (табл. 3) выполняется для различных $3d$ -ионов, имеющих различную электронную конфигурацию $\text{Co}^{2+}(3d^7)$, $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$, $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$, НД в основном определяется именно магнитоэлектрическим механизмом.

Как показано в [11], величина НД, обусловленная магнитоэлектрической восприимчивостью второго порядка на оптических частотах, определяется выражением

$$\partial\alpha/\partial B = N \sum_{b,ijt} \text{Re}(d_{a,b}^i m_{b,a}^j) Z_{ab} \omega_{ab} \mu_{B} g_t / k(T - T_c^m), \quad (1)$$

где N — параметр, зависящий от числа $3d$ -ионов в единице объема и угла f между кристаллографическими осями X , Y , Z и локальными осями

Таблица 3. Максимальная величина $d\alpha/dB$, параметры A и g , отношение A/g и постоянная Верде V в исследованных кристаллах на длине волны $\lambda = 633$ nm

Борцит	CoI	CuBr	NiBr
$d\alpha/dB, ^\circ/\text{cmT}$	2.5	0.62	0.2
$A, 10^{-8} \mu\text{m/T}$	16.6	4.2	1.35
$g, 10^{-8} \mu\text{m/T}$	8.7	2.2	0.67
A/g	1.9	1.9	2.0
$V, ^\circ/\text{cmT}$	81	-2.3	27.4

кислородо-галогенного октаэдра x, y, z ($f \sim 24^\circ$), $Z_{ab} = (\omega_{ab}^2 - \omega^2)/[(\omega_{ab}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_{ab}^2\omega^2]$, ω_{ab} — резонансная частота оптического перехода, Γ_{ab} — параметр затухания, g_t — величина g -фактора основного состояния при направлении магнитного поля \mathbf{V} вдоль локальной оси октаэдра $\mathbf{t}(x, y, z)$, $|a_t|, |b_t|$ — волновые функции основного и возбужденного состояний при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{t}$, μ_B — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана. Поскольку локальное окружение $3d$ -ионов в борацитах имеет симметрию D_{2d} , магнитоэлектрический тензор $G_{ijk}(\omega)$ содержит три независимых компоненты и индексы ijt принимают значения uzx, zxy, xuz . Проведем, пользуясь (1), сравнение величин матричных элементов $\text{Re}(d_{ab}^i m_{ba}^j)$ для различных оптических переходов в одноосцилляторной модели. Для этого предположим, что НД на длине волны $\lambda = 633 \text{ nm}$ определяется ближайшей к ней сильной полосой поглощения. В случае борацита CoI это переход ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4E({}^4P)$ при $E_0 = 2.1 \text{ eV}$, для борацита $CuBr$ — ${}^2B_1({}^2D) \rightarrow {}^2E({}^2D)$ при $E_0 = 1.5 \text{ eV}$ и для $NiBr$ -борацита переход ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3E^b({}^3P)$ при $E_0 = 2.9 \text{ eV}$ (табл. 2). Величину параметра Γ_{ab} можно оценить из спектров поглощения [16,17] $\Gamma_{ab} \sim 0.1 \text{ eV}$. Пренебрежем анизотропией g -фактора, т.е. заменим в (1) g_t на $g = (g_{\perp} + g_{\parallel})/2$, и введем обозначение $\text{Re}(d_{ab}^i m_{ba}^j) \equiv \text{Re}(d_{ax}^i m_{bx}^j + d_{ay}^i m_{by}^j + d_{az}^i m_{bz}^j)$. Величина g -фактора основного состояния ионов Co^{2+} $g = 4.2$, а ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} $g = 2.2$ [21,22]. Подставляя эти величины, а также значения $d\alpha/dB$ (табл. 3) и T_c^m (табл. 1) в (1) получаем, что величина $\text{Re}(d_{ab}^i m_{ba}^j)$ для перехода, ответственного за НД, в $CuBr$ -бораците в 1.8 раз больше, чем в бораците CoI , а в NiI -бораците составляет 0.8 этой величины. Приведенная грубая оценка показывает, что для различных оптических переходов величины матричных элементов $\text{Re}(d_{ab}^i m_{ba}^j)$ могут отличаться в несколько раз, но тем не менее они являются величинами одного порядка. Более точная информация о величине и знаке матричных элементов $\text{Re}(d_{ab}^i m_{ba}^j)$ может быть получена по спектральным измерениям НД или невзаимного линейного дихроизма.

Таким образом, основным механизмом, определяющим величину и анизотропию НД в борацитах, является проявление магнитоэлектрической восприимчивости второго порядка на оптических частотах. Величина и знак магнитоэлектрической восприимчивости определяется матричными элементами оптических переходов $\text{Re}(d_{ab}^i m_{ba}^j)$, которые могут быть получены из спектральных измерений НД или невзаимного линейного дихроизма. Величина НД в борацитах $\sim 2^\circ/\text{cmT}$ сравнима с наблюдающейся в полупроводниках и магнитных полупроводниках вблизи края зоны [4,5,9] и может быть легко измерена с помощью современной поляриметрической техники. Отметим, что полученная в данной работе величина НД в бораците $CuBr$ $d\alpha/dB = 0.6^\circ/\text{cmT}$ всего в 4 раза меньше, чем величина эффекта Фарадея ($V = 2.4^\circ/\text{cmT}$). Отсутствие корреляции между величиной НД и эффекта Фарадея в различных борацитах показывает, что эти явления имеют совершенно разную

дисперсию. Это в свою очередь свидетельствует о различном соотношении (и по величине и по знаку) между матричными элементами типа $\text{Im}(d_{ab}^i d_{ba}^j)$ и $\text{Re}(d_{ab}^i m_{ba}^j)$ для различных оптических переходов и между состояниями внутри $3d$ -оболочки ионов металла.

Автор выражает благодарность В.Н. Гридневу за полезные обсуждения, Г.Т. Андреевой за монокристаллы борацитов и Н.Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурных исследований.

Список литературы

- [1] D.L. Portigal, E.J. Burstein. Phys. Chem. Sol. **32**, 3, 603 (1968).
- [2] В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. Наука, М. (1979). 432 с.
- [3] В.А. Маркелов, М.А. Новиков, А.А. Туркин. Письма в ЖЭТФ **25**, 6, 406 (1966).
- [4] В.В. Krichevstov, R.V. Pisarev, A.A. Rzhnevsky, V.N. Gridnev, H.-J. Weber. Phys. Rev. **B57**, 3, 14 611 (1998).
- [5] Б.Б. Кричевцов, Р.В. Писарев, А.А. Ржевский, В.Н. Гриднев, Х.-Ю. Вебер. ЖЭТФ **114**, 3, 1018 (1998).
- [6] Е.Л. Ивченко, В.П. Кочерешко, Г.В. Михайлов, И.Н. Уральцев. Письма в ЖЭТФ **37**, 164 (1983); Phys. Stat. Sol. **B121**, 221 (1984).
- [7] В.П. Кочерешко, Г.В. Михайлов, И.Н. Уральцев. ФТТ **25**, 769 (1983).
- [8] О.В. Гоголин, В.А. Цветков, Е.Г. Цицишвили. ЖЭТФ **87**, 3, 1038 (1984).
- [9] Б.Б. Кричевцов, Р.В. Писарев, А.А. Ржевский, Х.-Ю. Вебер. Письма в ЖЭТФ **69**, 7, 514 (1999).
- [10] Е.Г. Цицишвили. ФТП **20**, 4, 650 (1986).
- [11] В.В. Krichevstov, A.A. Rzhnevsky, H.-J. Weber. Phys. Rev. **B61**, 15, 10 084 (2000).
- [12] R.J. Nelmes. J. Phys. **C7**, 9, 3840 (1974).
- [13] R.J. Nelmes, F.R. Thornley. J. Phys. **C7**, 9, 3855 (1974).
- [14] G. Quezel, H. Schmid. Sol. Stat. Commun. **6**, 7, 447 (1968).
- [15] M. Clin, J.-P. Rivera, H. Schmid. Ferroelectrics **108**, 213 (1990).
- [16] R.V. Pisarev, V.V. Druzhinin, S.D. Prochorova, N.N. Nesterova, G.T. Andreeva. Phys. Stat. Sol. **35**, 1, 145 (1969).
- [17] Н.Н. Нестерова. Исследование электронной конфигурации $3d$ -ионов в полях тетрагональной симметрии и влияние сегнетоэлектрического упорядочения на электронные спектры борацитов. Канд. дисс. Л. (1974). 162 с.
- [18] H. Schmid, H. Tippman. J. Cryst. Growth **46**, 723 (1979).
- [19] L.D. Barron. Molecular Light Scattering and Optical Activity. Cambridge University Press, Cambridge (1980). 408 p.
- [20] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov. Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials. Institute of Physics Publishing, Bristol (1997). 386 p.
- [21] В. Лоу. Парамагнитный резонанс в твердых тела. Изд-во иностр. лит., М. (1961). 242 с.
- [22] M.P. Petrov, S.A. Kizhaev, G.T. Andreeva, G.A. Smolensky. J. Phys. Soc. Japan **28**, Suppl. S128 (1970).