

# Зарядовое упорядочение и димеризация решетки в $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Один или два фазовых перехода?

© М.Н. Попова, А.Б. Сушков, Е.П. Чукалина, Е.А. Романов, М. Изобэ\*, Ю. Уэда\*

Институт спектроскопии Российской академии наук,  
142190 Троицк, Московская обл., Россия

\* Институт физики твердого тела университета Токио,  
Токио 106, Япония

E-mail: popova@isan.troitsk.ru

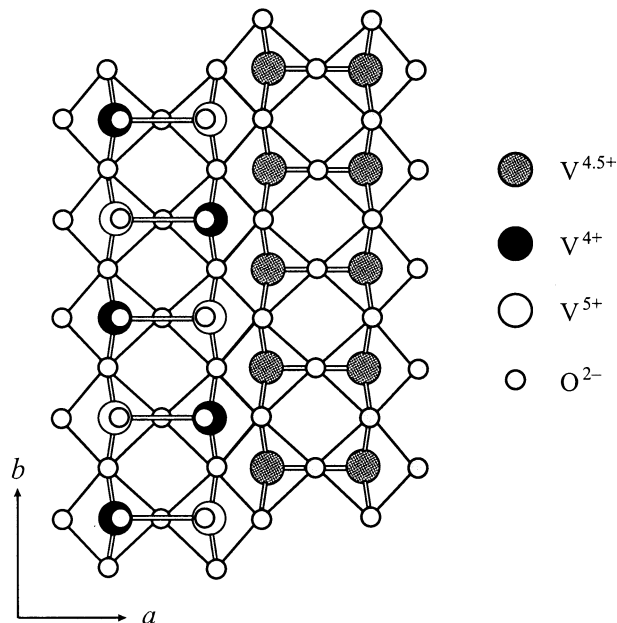
Методом оптической фурье-спектроскопии исследовались перераспределение заряда и изменение структуры квазиодномерного магнетика  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  при фазовом переходе в низкотемпературную зарядово-упорядоченную структурно-димеризованную немагнитную фазу. По спектрам пропускания поляризованного света далекого инфракрасного диапазона в области температур  $T = 6\text{--}300$  К измерены температурные зависимости изменения показателя преломления, вызванного зарядовым упорядочением, и интенсивности „сложенной“ фононной моды, возникающей при удвоении периода кристаллической решетки. Показано, что температуры фазовых переходов с упорядочением заряда и структурного совпадают,  $T_{\text{co}} \approx T_c \approx 34$  К.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-16329) и INTAS (проект N 99-0155).

Низкоразмерные оксидные магнетики привлекают в последнее время внимание исследователей в связи с обнаружением таких интересных явлений, как высокотемпературная сверхпроводимость, спин-пайерлсовский переход в системе антиферромагнитных цепочек гейзенберговских полуцелочисленных спинов ( $\text{CuGeO}_3$  [1]), щель Холдейна в цепочках целочисленных спинов ( $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  [2]). Ванадат натрия  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  считался вторым после  $\text{CuGeO}_3$  неорганическим спин-пайерлсовским соединением, после того как была измерена зависимость его магнитной восприимчивости от температуры и показано, что при высоких температурах восприимчивость имеет широкий максимум, характерный для антиферромагнитных цепочек, а при температуре  $T_c \approx 34$  К восприимчивость резко падает [3]. При этом в спектре магнитных возбуждений образуется щель  $\Delta \approx 10$  meV [4], а период кристаллической решетки удваивается по осям  $a$  и  $b$  и учетверяется по оси  $c$  [5].

В структуре  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  имеются двойные цепочки вдоль оси  $b$  („лестницы“) соединенных вершинами искаженных пирамид  $\text{VO}_5$ . Соседние двойные цепочки соединяются общими гранями, образуя слои в плоскости  $ab$  (рис. 1). Атомы Na расположены между слоями. Авторы [6], основываясь на пространственной группе симметрии  $P2_1mn$  для высокотемпературной (ВТ) структуры  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  с двумя неэквивалентными позициями ванадия, предположили, что цепочки магнитных ионов  $V^{4+}$  чередуются с цепочками немагнитных  $V^{5+}$ . Такая картина естественно объясняла одномерные магнитные свойства и спин-пайерлсовский переход в этом соединении со смешанной валентностью ( $V^{4.5+}$ ). Однако аномально большое значение  $2\Delta/kT_c \approx 6.5$  и обнаруженные в последующих экспериментах гигантская аномалия теплопроводности [7] и очень слабая зависимость  $T_c$  от магнитного поля [8] противоречили классической картине спин-пайерлсовского перехода. Вскоре было

найден, что (а) ВТ структура  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  на самом деле описывается группой  $Pm\bar{m}n$ , в которой имеется только одна позиция для ванадия,  $V^{4.5+}$  [9–14], так что один электрон распределен по молекулярной орбитали комплекса  $\text{V}_2\text{O}$  на перекладине „лестницы“ [9,15]; (б) в низкотемпературной (НТ) фазе происходит зарядовое упорядочение зигзагового типа [16]. (При этом детальная картина перераспределения заряда остается



**Рис. 1.** Проекция на плоскость  $ab$  двух соседних „лестниц“ в одном ванадий-кислородном слое из структуры ванадата натрия  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . В ВТ-фазе все атомы ванадия эквивалентны и имеют валентность  $V^{4.5+}$  (как в правой „лестнице“). В НТ-фазе наступает зигзаговое упорядочение (как в левой „лестнице“). Пока не выяснено упорядочены ли все „лестницы“ или через одну, как это показано на рисунке.

неясной. Соперничают модели, в которых заряды упорядочены во всех лестницах [17,18] или через одну [19,20], как на рис. 1).

В работе [21] на основании данных ЯМР утверждалось, что фазовый переход с зарядовым упорядочением происходит при  $T_{\text{co}} = 37$  К и предшествует фазовому переходу с димеризацией кристаллической решетки и образованием спиновой щели при  $T_c = 34.7$  К. Наши исследования показали, что оба процесса проявляются в инфракрасных (ИК) спектрах  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ : зарядовое упорядочение приводит к диэлектрической аномалии, которая может быть зарегистрирована по сдвигу интерференционных полос и изменению коэффициента поглощения  $\alpha$  в широкой низкочастотной полосе [16], а димеризация решетки — к появлению новых колебательных мод, генетически связанных с модами края зоны Бриллюэна ВТ фазы („сложенные моды“) [22–24]. Цель данной работы — определение температур  $T_{\text{co}}$  и  $T_c$  путем измерения положения интерференционных полос (а также  $\alpha$ ) и интенсивности „сложенных мод“ на одном образце.

## 1. Эксперимент

Кристаллы стехиометрического  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  были выращены из расплава с использованием  $\text{NaVO}_3$  в качестве флюса [25]. Монокристаллы имели размеры от  $1 \times 5 \times 0.5$  до  $3 \times 17.3 \times 1.6$  мм вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно. Для измерений пропускания в конфигурации  $k \parallel c$ ,  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$  скальванием перпендикулярно оси  $c$  были приготовлены три образца с толщинами 110.7, 14 и 7.5  $\mu\text{m}$ . Для измерений с  $k \parallel a$ ,  $E \parallel c$  использовались два образца, толщиной 1.3 мм и 150  $\mu\text{m}$ . Второй образец готовился запечатыванием в эпоксидную смолу и сошлифовкой до указанной толщины.

Во всех образцах, согласно рентгеновским, магнитным и ЭПР измерениям, наблюдался фазовый переход при  $T_c \approx 34$  К. Образцы помещались в камеру оптического криостата с парами гелия на держателе, сконструированном так, чтобы компенсировать температурные изменения длины криостата.

Спектры пропускания поляризованного света при нормальном падении регистрировались на фурье-спектрометре BOMEM DA3.002 в области  $25\text{--}300$   $\text{cm}^{-1}$  с разрешением  $0.05\text{--}1$   $\text{cm}^{-1}$  при температурах  $6\text{--}300$  К, стабилизированных с точностью  $\pm 0.1$  К. При каждой температуре снимался референтный спектр. Показатель преломления  $n$  и коэффициент поглощения  $\alpha$  ( $\alpha = 4\pi\nu\kappa$ , где  $\kappa$  — мнимая часть комплексного коэффициента преломления:  $\tilde{n} = n + i\kappa$ ) находились по экспериментально наблюдаемой картине интерференции в плоскопараллельном образце с использованием соотношений

$$\Delta\nu = \frac{1}{2dn}, \quad (1)$$

$$Tr_{\text{max}} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{(1-Re^{-\alpha d})^2}, \quad (2)$$

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta\nu$  — расстояние (в волновых числах) между соседними максимумами в интерференционной картине,  $Tr_{\text{max}}$  — пропускание образца на частоте, соответствующей интерференционному максимуму,  $d$  — толщина образца,  $R$  — коэффициент отражения от одной грани. Соотношения (1)–(3) верны, если  $n \gg \kappa$ , что справедливо в нашем случае. Выполнялась также подгонка наблюдаемой в диапазоне  $30\text{--}120$   $\text{cm}^{-1}$  интерференционной картины зависимостью, рассчитанной по формуле [26]

$$Tr = \left| \frac{4\tilde{n}}{(\tilde{n}+1)^2 e^{-i\beta d} - (\tilde{n}-1)^2 e^{i\beta d}} \right|^2, \quad (4)$$

где  $\beta = 2\pi\nu\tilde{n}$ , причем  $n(\nu)$  и  $\kappa(\nu)$  при каждой температуре аппроксимировались зависимостями вида  $a + b(\nu - \nu_0)^2$ . Полученные в результате подгонки параметры  $a$ ,  $b$  использовались для вычисления интеграла

$$I(T) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\alpha(\nu, T)}{\nu_1 - \nu_2} d\nu. \quad (5)$$

Для  $c$ -поляризации, где не наблюдалось интерференции, поглощение характеризовалось величиной

$$\tilde{\alpha} = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{Tr}. \quad (6)$$

Соответственно вычислялся интеграл

$$\tilde{I}(T) = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \frac{\tilde{\alpha}(\nu, T)}{\nu_1 - \nu_2} d\nu. \quad (7)$$

Интегрирование в этом случае велось по области  $30\text{--}120$   $\text{cm}^{-1}$ , при этом вычиталась интенсивность растущей при понижении температуры новой линии около  $70$   $\text{cm}^{-1}$ , попадающей в эту область.

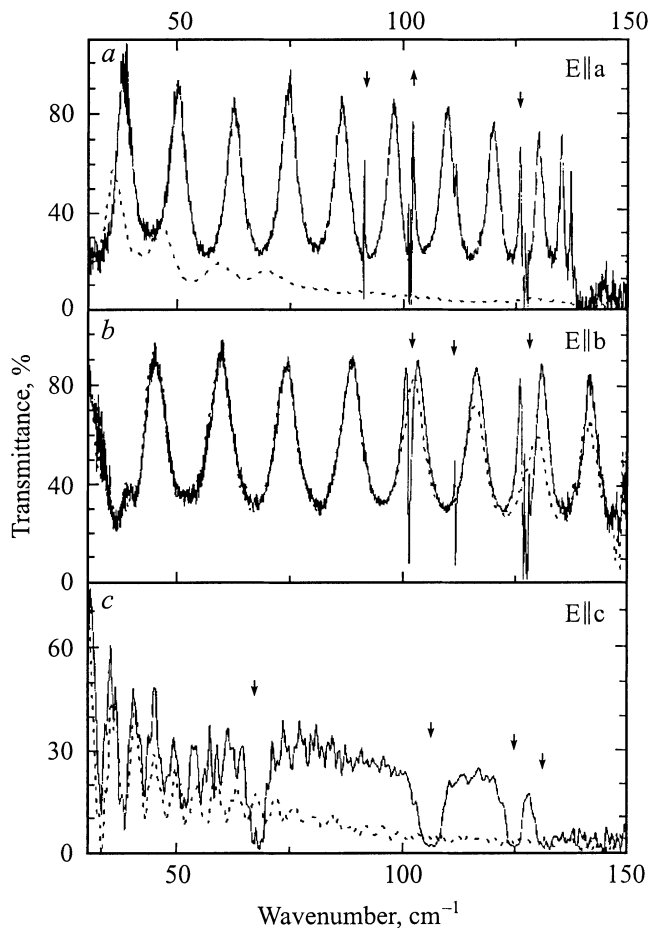
Для нахождения интенсивности какой-либо из новых фоновых мод НТ-фазы ее вклад  $\Delta\epsilon$  в диэлектрическую проницаемость  $\epsilon = \tilde{n}^2$  описывался моделью осциллятора

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi f \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (8)$$

где  $\omega_0$ ,  $\gamma$ ,  $f$  — частота, константа затухания и сила осциллятора; и при каждой температуре выполнялась подгонка к экспериментально наблюдаемому спектру с использованием соотношения (4). Найденная таким образом сила осциллятора  $f$  принималась за меру интенсивности моды.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны спектры пропускания поляризованного света монокристаллом  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  в далекой ИК области при температурах выше и ниже  $T_c$ . В поля-



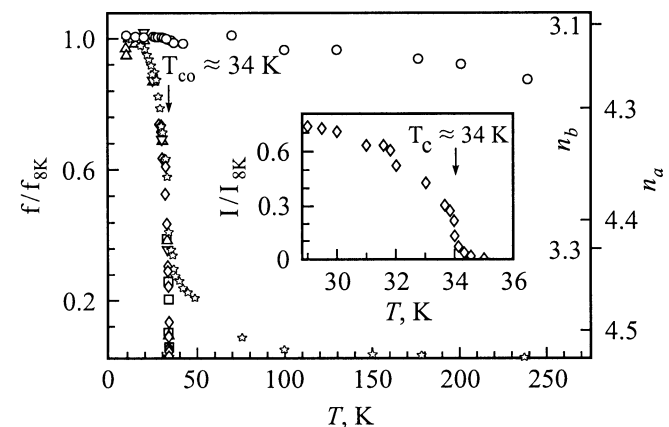
**Рис. 2.** Спектры пропускания  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  при температурах  $T \approx 40 \text{ K} > T_c$  (штрих) и  $T = 8 \text{ K} < T_c$  (сплошная линия). Для спектров в  $a$ - и  $b$ -поляризациях ( $k \parallel c$ ) образец имел толщину  $d_1 = 110.7 \mu\text{m}$ . Спектры в  $c$ -поляризации ( $k \parallel a$ ) относятся к другому образцу (толщиной  $d_2 = 1.3 \text{ mm}$ ). Стрелками указаны новые линии, появляющиеся в низкотемпературной фазе.

ризациях  $E \parallel a$  и  $E \parallel b$  хорошо видна интерференция в плоскопараллельном образце ( $d = 110.7 \mu\text{m}$ ). Только один фотон ВТ-фазы ( $\omega_0 = 140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E \parallel a$ ) попадает в рассматриваемый интервал частот [12]. Новые фотонные линии НТ-фазы („сложенные моды“) [22–24] указаны стрелками. Для  $a$ -поляризации в ВТ-фазе виден мощный континуум длинноволнового поглощения [12,22,27], он исчезает в НТ-фазе: на фоне просветления кристалла углубляются и сдвигаются интерференционные полосы. На порядок более слабое континуальное поглощение присутствует и в  $c$ -поляризации (следует обратить внимание, что спектр в  $c$ -поляризации зарегистрирован на образце в 12 раз толще, чем образец для  $a$ -поляризации). Изменение при фазовом переходе в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  коэффициента поглощения и показателя преломления (или, что то же, диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ ) в области низких частот связано с зарядовым упорядочением [16,28].

На рис. 3 показаны температурные зависимости коэффициента преломления света в  $a$ - и  $b$ -поляризациях и интенсивности одной из „сложенных“ фотонных мод, возникающих в НТ-фазе из-за димеризации решетки. Аномалия в виде ступеньки для  $n_a$  (и  $\epsilon'_a$ ) в совокупности с отсутствием изменений для  $n_b$  соответствуют зигзаговому упорядочению заряда на перекладинах „лестниц“, ориентированных вдоль оси  $a$ , — упорядочению антисигнетоэлектрического типа [16,28]. Температура фазового перехода с зарядовым упорядочением в  $ab$ -плоскости может быть найдена по точке перегиба в зависимости  $n_a(T)$  и составляет  $T_{co} = 33.6 \pm 0.4 \text{ K}$ . В пределах точности измерений она равна температуре структурного фазового перехода  $T_c = 33.9 \pm 0.3 \text{ K}$ , найденной по точке перегиба в температурной зависимости „сложенной“ моды  $101 \text{ cm}^{-1}$ .

Ненулевая интенсивность „сложенной“ моды при  $T > T_c$  (вставка на рис. 3) и заметные изменения показателя преломления при  $T > T_{co}$  связаны с ближним порядком [29]. Его влияние гораздо сильнее проявляется в зависимости  $n_a(T)$ , характеризующей зарядовое упорядочение, чем в зависимости  $I(T)$ , характеризующей структурные изменения. Этот факт можно объяснить тем, что зарядовые флуктуации двумерны, в то время как структурные флуктуации вблизи точки перехода трехмерны [30], а роль ближнего порядка возрастает для низкоразмерных систем [29]. Заметим, что проявление зарядовых флуктуаций в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  вплоть до температуры  $\approx 100 \text{ K}$  было зарегистрировано в работе [31] по смягчению поперечной ультразвуковой моды  $C_{66}$  (распространяющейся вдоль оси  $b$  и поляризованной вдоль оси  $a$ ), взаимодействующей с зарядовыми флуктуациями зигзагового типа.

Таким образом, наши данные не дают основания считать, как это делают авторы работы [21], что зарядовое



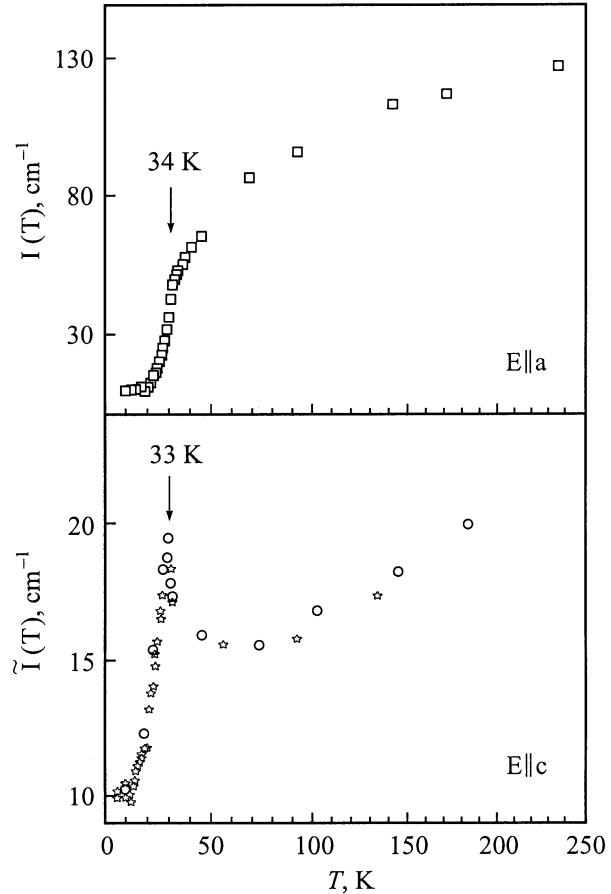
**Рис. 3.** Температурные зависимости относительной интенсивности „сложенной“ моды с частотой около  $101 \text{ cm}^{-1}$  (разные символы относятся к разным сериям измерений) и показателей преломления на частоте около  $82 \text{ cm}^{-1}$  для поляризации  $E \parallel a$  (звездочки) и поляризации  $E \parallel b$  (кружки). Вставка показывает более подробно поведение интенсивности вблизи температуры перехода.

упорядочение в  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  происходит в виде отдельного фазового перехода при температуре на 2–3 К выше, чем температура последующего структурно-магнитного фазового перехода.

Из-за отсутствия интерференции в  $c$ -поляризации нам не удалось непосредственно измерить здесь изменение показателя преломления с температурой. Однако, так как действительная и мнимая части  $\tilde{n}$  (или  $\epsilon$ ), связанные соотношениями Крамерса–Кронига, изменяются сходным образом [32], мы попытались исследовать характер изменения  $n_c$  по изменению поглощения континуума. Температурные зависимости поглощения в длинноволновом континууме представлены на рис. 4. В  $a$ -поляризации характер изменения для поглощения такой же, как для показателя преломления, с точкой перегиба при  $T_{co} = 33.6 \pm 0.4$  К (ср. рис. 3 и 4). В  $c$ -поляризации наблюдается пик при температуре  $33.0 \pm 0.3$  К. Пик в температурной зависимости диэлектрической проницаемости характерен для перехода в сегнетоэлектрическую фазу. Такая фаза могла бы возникнуть за счет смещения при  $T < T_c$  всех  $V^{4.5+\delta}$  в одном направлении вдоль оси  $c$ , а всех  $V^{4.5-\delta}$  — в противоположном, как это следует из работ [13,19]. То, что соответствующая пику температура отличается от  $T_{co}$ , связано, скорее всего, с разбросом качества образцов, а не с различными температурами зарядового упорядочения в  $ab$ -плоскости и вдоль оси  $c$ . Имеющиеся у нас образцы, к сожалению, не дают возможности измерить температурные зависимости  $\epsilon_a$  и  $\epsilon_c$  на одном образце.

Отметим, что температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  в виде ступеньки для  $\epsilon_a$  и пика для  $\epsilon_c$  наблюдались ранее на частотах 1 кГц [33], 1 МГц–1 ГГц [34], 16.5 ГГц [32]. Измерения  $\epsilon_a(T)$  и  $\epsilon_c(T)$  на одном и том же образце показали, что в обеих зависимостях имеются аномалии при одной и той же температуре (34.4 [33] и 33 К [32]). Сравнивая данные по  $\epsilon_c$  для 1 кГц [33], 1 МГц–1 ГГц [34], 1–3 ТГц [12], находим, что дисперсия  $\epsilon$  отсутствует вплоть до терагерцового диапазона. Отсюда из соотношения  $\omega\tau \ll 1$  для времени диэлектрической релаксации  $\tau$  получаем оценку  $\tau < 1.6 \cdot 10^{-13}$  с.

То, что зарядовое, структурное и магнитное состояния ванадата натрия изменяются в одном фазовом переходе, можно естественным образом объяснить, рассматривая особенности этого соединения. В  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  один  $d$ -электрон принадлежит двум атомам ванадия, что дает дополнительную электронную степень свободы. Вероятность перескока электрона вдоль „перекладины лестницы“ существенно больше, чем вероятности перескоков вдоль „лестницы“ или между „лестницами“ [9,15]. Зигзаговое упорядочение зарядов в  $ab$ -плоскостях при низких температурах можно представить как антисегнетоэлектрическое упорядочение диполей на „перекладинах лестниц“ [16,28]. Поскольку каждый электрон обладает спином ( $S = 1/2$ ), зарядовые и спиновые степени свободы тесно связаны. Мостовой и Хомский для описания процессов в ванадате натрия предложили спин-изоспиновую



**Рис. 4.** Температурные зависимости интенсивности длинноволнового континуума в поглощении для  $a$ - и  $c$ -поляризаций (измерены на разных образцах с толщинами  $d_1 = 110.7 \mu\text{m}$  для  $E \parallel a$  и  $d_2 = 1.3 \text{ mm}$  для  $E \parallel c$ ). Величины  $I(T)$  и  $\tilde{I}(T)$  вычислялись соответственно по формулам (5) с  $\nu_1 = 30$ ,  $\nu_2 = 120 \text{ cm}^{-1}$  для  $E \parallel a$  и (7) с  $\nu_1 = 30$ ,  $\nu_2 = 100 \text{ cm}^{-1}$  для  $E \parallel c$ , как описано в тексте.

модель и использовали ее, чтобы показать, что в результате зигзагового зарядового упорядочения открывается щель в спектре магнитных возбуждений [28,35]. В их модели квазиодномерная система спинов сильно связана с низкоэнергетической антисегнетоэлектрической модой экситонного типа (изоспиновой модой); наблюдаемое зарядовое упорядочение соответствует смягчению этой моды. Изоспиновое возбуждение смягчается в  $Q$ -точке  $(1/2, 1/2, 1/4)$  зоны Бриллюэна, соответствующей волновому вектору сверхструктуры кристаллической решетки НТ-фазы [28]. Изменение радиусов электронных облаков ванадия вызывает смещения равновесных положений окружающих ионов кислорода, что соответствует структурному фазовому переходу. Таким образом, зарядовые, спиновые и решеточные степени свободы ванадата натрия тесно связаны между собой; естественным представляются зарядовое упорядочение, изменение магнитного состояния и структуры решетки в одном фазовом переходе.

## Список литературы

- [1] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 23, 3651 (1993).
- [2] J. Darriet, L.P. Regnault. *Solid State Commun.* **86**, 7, 409 (1993).
- [3] M. Isobe, Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 5, 1178 (1996).
- [4] T. Yoshihama, M. Nishi, K. Nakajima, Y. Fujii, M. Isobe, Y. Ueda. *Physica* **B234–236**, 539 (1997).
- [5] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yoshihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda, H. Sawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 326 (1997).
- [6] A. Carpy, J. Galy. *Acta Cryst.* **B31**, 1481 (1975).
- [7] A.N. Vasil'ev, V.V. Pryadun, D.I. Khomskii, G. Dhallenne, A. Revcolevschi, M. Isobe, Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 9, 1949 (1998).
- [8] W. Schenelle, Yu. Grin, R.K. Kremer. *Phys. Rev.* **B59**, 1, 73 (1999).
- [9] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden, C. Geibel. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5164 (1998).
- [10] A. Meetsma, J.L. de Boer, A. Damascelli, T.T.M. Palstra, J. Jegoudez, A. Revcolevschi. *Acta Cryst.* **C54**, 1558 (1998).
- [11] H.G. von Schnering, Y. Grin, M. Kaupp, M. Somer, R.K. Kremer, O. Jepsen, T. Chatterji, M. Weiden. *Z. Kristallogr.* **213**, 246 (1998).
- [12] М.Н. Попова, А.Б. Сушков, С.А. Голубчик, Б.Н. Маврин, В.Н. Денисов, Б.З. Малкин, А.И. Ицхакова, М. Изобэ, Ю. Уэда. *ЖЭТФ* **115**, 6, 2170 (1999).
- [13] J. Lüdecke, A. Jobst, S. van Smaalen, E. Morré, C. Geibel, H.G. Krane. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 18, 3633 (1999).
- [14] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe, Y. Ueda. *Phys. Rev.* **B59**, 5, 3299 (1999).
- [15] P. Horsch, F. Mack. *Eur. Phys. J.* **B5**, 367 (1998).
- [16] A.I. Smirnov, M.N. Popova, A.B. Sushkov, S.A. Golubchik, D.I. Khomskii, M.V. Mostovoy, A.N. Vasil'ev, M. Isobe, Y. Ueda. *Phys. Rev.* **B59**, 22, 14546 (1999).
- [17] T. Ohama, A. Goto, T. Shimizu, E. Ninomiya, H. Sawa, M. Isobe, Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 9, 2751 (2000).
- [18] H. Nakao, K. Ohwada, N. Takesue, Y. Fujii, M. Isobe, Y. Ueda, M.V. Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, J.C. Woicik, I. Koyama, Y. Murakami. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 20, 4349 (2000).
- [19] J.L. de Boer, A.M. Meetsma, J. Baas, T.T.M. Palstra. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 17, 3962 (2000).
- [20] S. van Smaalen, J. Lüdecke. *Europhys. Lett.* **49**, 2, 250 (2000).
- [21] Y. Fagot-Revurat, M. Mehring, R.K. Kremer. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 18, 4176 (2000).
- [22] М.Н. Попова, А.Б. Сушков, А.Н. Васильев, М. Изобэ, Ю. Уэда. Письма в *ЖЭТФ* **65**, 9, 711 (1997).
- [23] M.N. Popova, A.B. Sushkov, S.A. Golubchik, M. Isobe, Y. Ueda. *Physica* **B284–286**, 1617 (2000).
- [24] M.N. Popova, A.B. Sushkov, S.A. Klimin, E.P. Chukalina, B.Z. Malkin, M. Isobe, Y. Ueda. E-prints archive cond-mat/0107319.
- [25] M. Isobe, C. Kagami, Y. Ueda. *J. Crystal Growth* **181**, 314 (1997).
- [26] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики*. Наука, М. (1970).
- [27] S.A. Golubchik, M. Isobe, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, M.N. Popova, A.B. Sushkov, Y. Ueda, A.N. Vasil'ev. *J. Phys. Soc. Japan* **66**, 12, 4042 (1997); **68**, 1, 318 (1999).
- [28] M.V. Mostovoy, J. Knoester, D.I. Khomskii. E-prints archive cond-mat/0009464.
- [29] L.J. De Jongh, A.R. Miedema. *Adv. Phys.* **23**, 1, 6 (1974).
- [30] S. Ravy, J. Jegoudez, A. Revcolevschi. *Phys. Rev.* **B59**, 2, R681 (1999).
- [31] H. Schwenk, S. Zherlitsyn, B. Lüthi, E. Morre, C. Geibel. *Phys. Rev.* **B60**, 13, 9194 (1999).
- [32] M. Poirier, P. Fertey, J. Jegoudez, A. Revcolevschi. *Phys. Rev.* **B60**, 10, 7341 (1999).
- [33] Y. Sekine, N. Takeshita, N. Mōri, M. Isobe, Y. Ueda. *Techn. Report of ISSP. SerA*, N 3371, Japan (1998).
- [34] С.В. Демичев, А.А. Пронин, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.Н. Васильев, М. Изобэ, Ю. Уэда. *ФТТ* **43**, 2, 307 (2001).
- [35] M.V. Mostovoy, D.I. Khomskii. *Solid State Commun.* **113**, 159 (2000).