

## Терагерцовая спектроскопия магнитоэлектрика $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$

© А.М. Кузьменко<sup>1</sup>, В.Ю. Иванов<sup>1</sup>, А.Ю. Тихановский<sup>1</sup>, А.Г. Пименов<sup>2</sup>, А.М. Шуваев<sup>2</sup>,  
И.А. Гудим<sup>3</sup>, А.А. Мухин<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Institute of Solid State Physics, Vienna University of Technology,  
1040 Vienna, Austria

<sup>3</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН,  
660036 Красноярск, Россия

e-mail: krolandin@gmail.com, ✉ mukhin@ran.gpi.ru

Поступила в редакцию 02.08.2021 г.

В окончательной редакции 02.08.2021 г.

Принята к публикации 16.08.2021 г.

Проведены экспериментальное и теоретическое исследования субмиллиметровых (терагерцовых) спектроскопических и магнитных свойств редкоземельного алюмобората  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при температурах 3–300 К. В диапазоне частот 2–35  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах пропускания в различных поляризациях обнаружен ряд линий поглощения, идентифицированных как переходы между нижними уровнями основного мультиплета иона  $\text{Ho}^{3+}$ , расщепленного в кристаллическом поле. Они включают как переходы с основного на возбужденные состояния, так и переходы между возбужденными состояниями. Установленные условия возбуждения мод и моделирование спектров позволили разделить магнито- и электродипольные переходы и определить энергии соответствующих состояний, их симметрию и матричные элементы переходов. Обнаружены низкочастотные линии, которые не вписываются в установленную картину электронных состояний  $\text{Ho}^{3+}$ . Эти линии, по-видимому, соответствуют ионам с искаженной дефектами локальной симметрией кристаллического поля.

**Ключевые слова:** терагерцовая спектроскопия, редкоземельные алюмобораты, мультиферроики, электронные переходы.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51890.33-21

### Введение

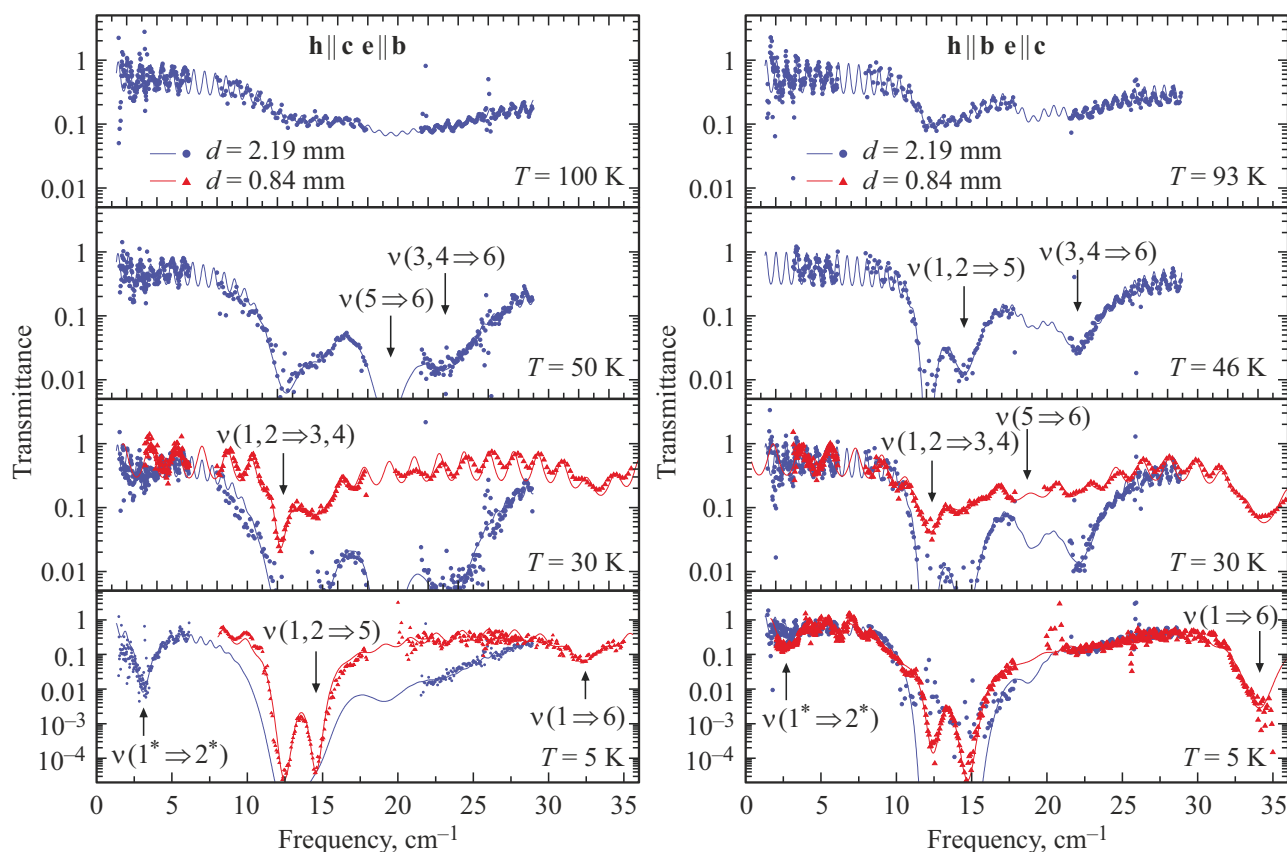
Редкоземельные бораты  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Y}, \text{La-Lu}$ ;  $M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}$ ) с кристаллической структурой тригональной симметрии (пространственная группа  $R\bar{3}2$ ) вызывают особый интерес в последние годы. Этому способствуют как значительный прогресс в выращивании крупных качественных монокристаллов [1], так и богатство магнитных, магнитоэлектрических, оптических и других физических свойств боратов [2–12]. Ферробораты  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  являются мультиферроиками, в которых при магнитном упорядочении ионов железа возникает электрическая поляризация [2]. Магнитоэлектрические взаимодействия обуславливают также аномалии диэлектрической проницаемости, которые могут проявляться в гигантских (до 300%) изменениях ее величины, как в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [3]. Алюмобораты  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  интересны своими люминесцентными и нелинейными оптическими свойствами [9,10], в них отсутствует магнитное упорядочение, а электрическая поляризация возникает лишь при приложении магнитного поля. В частности, в  $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$  обнаружен сильный квадратичный магнитоэлектрический эффект [11], сопоставимый по величине с наблюдаемым в ферроборатах [2]. В алюмоборате гольмия  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  обнаружено рекордное для кристаллов значение индуцированной магнитным полем

электрической поляризации  $\sim 3600 \mu\text{C}/\text{m}^2$  в поле 70 кОе при температуре 3 К [12]. Для всех боратов наблюдается сильная зависимость магнитных, магнитоэлектрических, спектроскопических и других свойств от типа иона R. В алюмоборате  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , исследованном в настоящей работе, характер температурных зависимостей магнитной восприимчивости и индуцированной поляризации [12] также свидетельствует о преобладании вклада низкочастотных состояний в магнитные и магнитоэлектрические свойства.

Целью настоящей работы являются терагерцовые спектроскопические исследования электронных переходов в основном мультиплете  $^5I_8$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  алюмобората  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , которые, как ожидается, должны давать основной вклад в магнитные, магнитоэлектрические и диэлектрические свойства.

### Эксперимент

Крупные (до 5 мм) монокристаллы алюмобората гольмия были выращены методом кристаллизации из раствора в расплаве на затравке [1]. Для непосредственного наблюдения электронных переходов между низкоэнергетическими состояниями иона  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  было проведено исследование методом квазиоптической



**Рис. 1.** Терагерцовые спектры пропускания  $a$ -среза  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  для поляризаций излучения  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{c}, \mathbf{e} \parallel \mathbf{b}$  (левый столбец) и  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$  (правый столбец). Значки — экспериментальные данные для разных толщин образца: кружки —  $d = 2.19$  mm, треугольники —  $d = 0.84$  mm. Линии — теория.

субмиллиметровой (терагерцовой) спектроскопии с лампами обратной волны в качестве источника излучения [13]. Эта методика позволяет контролировать поляризацию излучения для определения условий возбуждения переходов. Проведены измерения спектров пропускания плоскопараллельных образцов  $a$ -среза (плоскость пластины перпендикулярна оси  $\mathbf{a}$  кристалла) монокристалла  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  в диапазоне частот  $2\text{--}35\text{ cm}^{-1}$ . Примеры спектров приведены на рис. 1. На фоне характерных осцилляций, обусловленных интерференцией в плоскопараллельном образце, при понижении температуры в образце наблюдалась сложная картина резонансных линий поглощения. Частоты резонансных линий не зависят от температуры, тогда как интенсивности и ширины линий сильно меняются с температурой. Поскольку при понижении температуры интенсивность некоторых линий сильно возрастала, пропускание становилось меньше уровня, возможного для детектирования, были подготовлены и измерены более тонкие образцы. Спектры для разных толщин образцов в дальнейшем описывались согласованно.

У большинства линий интенсивность растет с понижением температуры, тогда как интенсивность линий  $3, 4 \Rightarrow 6$  и  $5 \Rightarrow 6$  (рис. 1) имеет максимум и падает с

дальнейшим понижением температуры. Такое поведение свидетельствует о том, что линии, интенсивность которых растет с понижением температуры, соответствуют переходам с основного состояния на возбужденные уровни, тогда как линии, температурная зависимость интенсивности которых имеет максимум, определяются переходами между возбужденными уровнями.

## Анализ и обсуждение экспериментальных результатов

Поскольку в алюмоборате гольмия отсутствует упорядочение в магнитной подсистеме редкоземельных ионов вплоть до 2 K, то коллективные спиновые моды отсутствуют, и наблюдаемые линии естественно идентифицировать с магнито- и электродипольными электронными переходами внутри основного мультиплетта  $^5I_8$  иона  $\text{Ho}^{3+}$ , расщепленного кристаллическим полем. Для получения детальной информации о переходах полученные спектры моделировались (линии на рис. 1) с использованием формул Френеля для плоскопараллельного слоя с учетом вкладов соответствующих электронных переходов в дисперсию диэлектрической  $\epsilon^*$  и

**Таблица 1.** Правила отбора для переходов между состояниями симметрии  $\Gamma = E, A_1, A_2$  в кристаллическом поле симметрии  $D_3$  в некрамерсовском ионе  $\text{Ho}^{3+}$ . Указаны компоненты электрического  $\mathbf{d}$  и магнитного  $\boldsymbol{\mu}$  дипольных моментов, недиагональные матричные элементы которых отличны от нуля, прочерк — переходы запрещены

$\Gamma$	$E$	$A_1$	$A_2$
$E$	$d_{x,y,z}, \mu_{x,y,z}$	$d_{x,y}, \mu_{x,y}$	$d_{x,y}, \mu_{x,y}$
$A_1$	$d_{x,y}, \mu_{x,y}$	—	$d_z, \mu_z$
$A_2$	$d_{x,y}, \mu_{x,y}$	$d_z, \mu_z$	—

магнитной  $\mu^*$  проницаемостей:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu) = \varepsilon_\infty + \sum_k \frac{\Delta\varepsilon_k \nu_k^2}{(\nu_k^2 - \nu^2) + i\nu_k \gamma_k}, \quad (1)$$

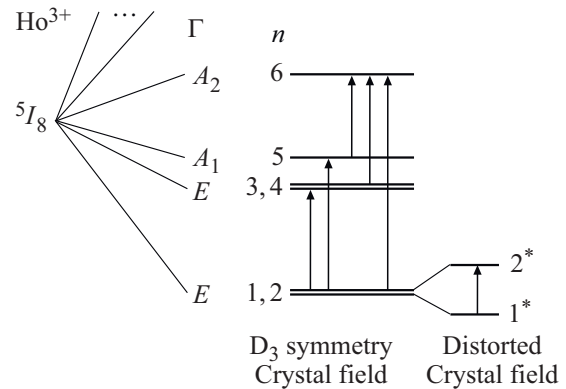
$$\mu^*(\nu) = \mu'(\nu) + i\mu''(\nu) = 1 + \sum_k \frac{\Delta\mu_k \nu_k^2}{(\nu_k^2 - \nu^2) + i\nu_k \gamma_k}, \quad (2)$$

где  $\nu_k$  — резонансные частоты,  $\Delta\mu_k$  и  $\Delta\varepsilon_k$  — вклады в магнитную и диэлектрическую проницаемости (интенсивности) и  $\gamma_k$  — ширины линий соответственно  $k$ -го электронного перехода (осциллятора), а  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Картина линий поглощения  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  оказалась достаточно богатой (рис. 1). Основной мультиплет  $^5I_8$  некрамерсовского иона  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллическом поле симметрии  $D_3$  расщепляется на синглеты ( $A_1$  и  $A_2$ ) и дублеты ( $E$ ), правила отбора между которыми для магнито-электродипольных переходов приведены в табл. 1 [8].

Для анализа полученного спектра использованы результаты работы [14], где была определена структура уровней основного мультиплета иона  $\text{Ho}^{3+}$  в разбавленной системе  $\text{Ho}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . На основе этих данных сделаны исходные предположения о положениях и симметрии уровней редкоземельного иона в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (рис. 2). В исследованный нами диапазон частот попадают уровни двух нижних дублетов  $E$  и двух синглетов  $A_1$  и  $A_2$ , а энергия следующего возбужденного уровня составляет  $126 \text{ cm}^{-1}$ . В работе [15] уровни энергии и параметры кристаллического поля из работы [14] были использованы для описания магнитных и магнитоэлектрических свойств неразбавленного  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , что показало их хорошее соответствие параметрам концентрированного состава. Таким образом, из 17 состояний мультиплета  $^5I_8$  будут рассмотрены шесть, переходы между которыми наблюдались в исследованных терагерцовых спектрах.

В табл. 2 приведены условия возбуждения для переходов между различными состояниями с учетом правил отбора (табл. 1) и даны обозначения наблюдаемых мод: указаны уровни, переходы между которыми дают вклад



**Рис. 2.** Схема нижних электронных состояний основного мультиплета иона  $\text{Ho}^{3+}$  в кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Стрелки обозначают наблюдаемые в спектрах переходы. Справа — схема дополнительного расщепления основного состояния за счет возможных искажений локальной симметрии кристаллического поля.

**Таблица 2.** Идентификация наблюдаемых резонансных мод по условиям возбуждения (магнито- или электродипольные). В первой колонке — условное обозначение резонансной линии, которое отображает уровни соответствующих ей переходов; во второй — частоты резонансных линий; далее — вклады в интенсивность линии для разных поляризаций излучения

$n_i \Rightarrow n_j$	$\nu(n_i \Rightarrow n_j), \text{ cm}^{-1}$	$a$ -cut		$c$ -cut
		$\mathbf{h} \parallel \mathbf{c}, \mathbf{e} \parallel \mathbf{b}$	$\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}, \mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{h} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{e} \parallel \mathbf{b}$
1, 2 $\Rightarrow$ 3, 4	12.3	$\Delta\mu_c, \Delta\varepsilon_b$	$\Delta\mu_b, \Delta\varepsilon_c$	$\Delta\mu_a, \Delta\varepsilon_b$
1, 2 $\Rightarrow$ 5	14.5	$\Delta\varepsilon_b$	$\Delta\mu_b$	$\Delta\mu_a, \Delta\varepsilon_b$
5 $\Rightarrow$ 6	18.9	$\Delta\mu_c$	$\Delta\varepsilon_c$	—
3, 4 $\Rightarrow$ 6	21.2	$\Delta\varepsilon_b$	$\Delta\mu_b$	$\Delta\mu_a, \Delta\varepsilon_b$
1, 2 $\Rightarrow$ 6	34	$\Delta\varepsilon_b$	$\Delta\mu_b$	$\Delta\mu_a, \Delta\varepsilon_b$

в соответствующую резонансную линию. Для идентификации условий возбуждения мод приведены также их вклады в  $\varepsilon^*$  или  $\mu^*$  для разных ориентаций переменного магнитного  $\mathbf{h}$  и электрического  $\mathbf{e}$  полей относительно кристаллографических осей.

Таким образом, большую часть линий (кроме 1, 2  $\Rightarrow$  3, 4) в образце  $a$ -среза можно однозначно идентифицировать как магнито- либо электродипольные в каждой из поляризаций. Соответствующие частоты переходов, полученные из моделирования наблюдаемых резонансных линий в спектрах пропускания, позволили определить значения энергий рассмотренных состояний:  $E_{1,2} = 0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{3,4} = 12.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_5 = 14.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_6 \approx 34 \text{ cm}^{-1}$ , что хорошо согласуется с результатами работы [14]. Ненулевые матричные элементы магнито-дипольных переходов, выраженные в магнетонах Бора ( $\mu_B$ ), приведены в табл. 3. Параметры резонансных линий (частоты и вклады), наблюдаемых в  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , приведены на рис. 3. На рис. 3,  $b, e$  приведено описание температурных зависимостей вкладов в магнитную

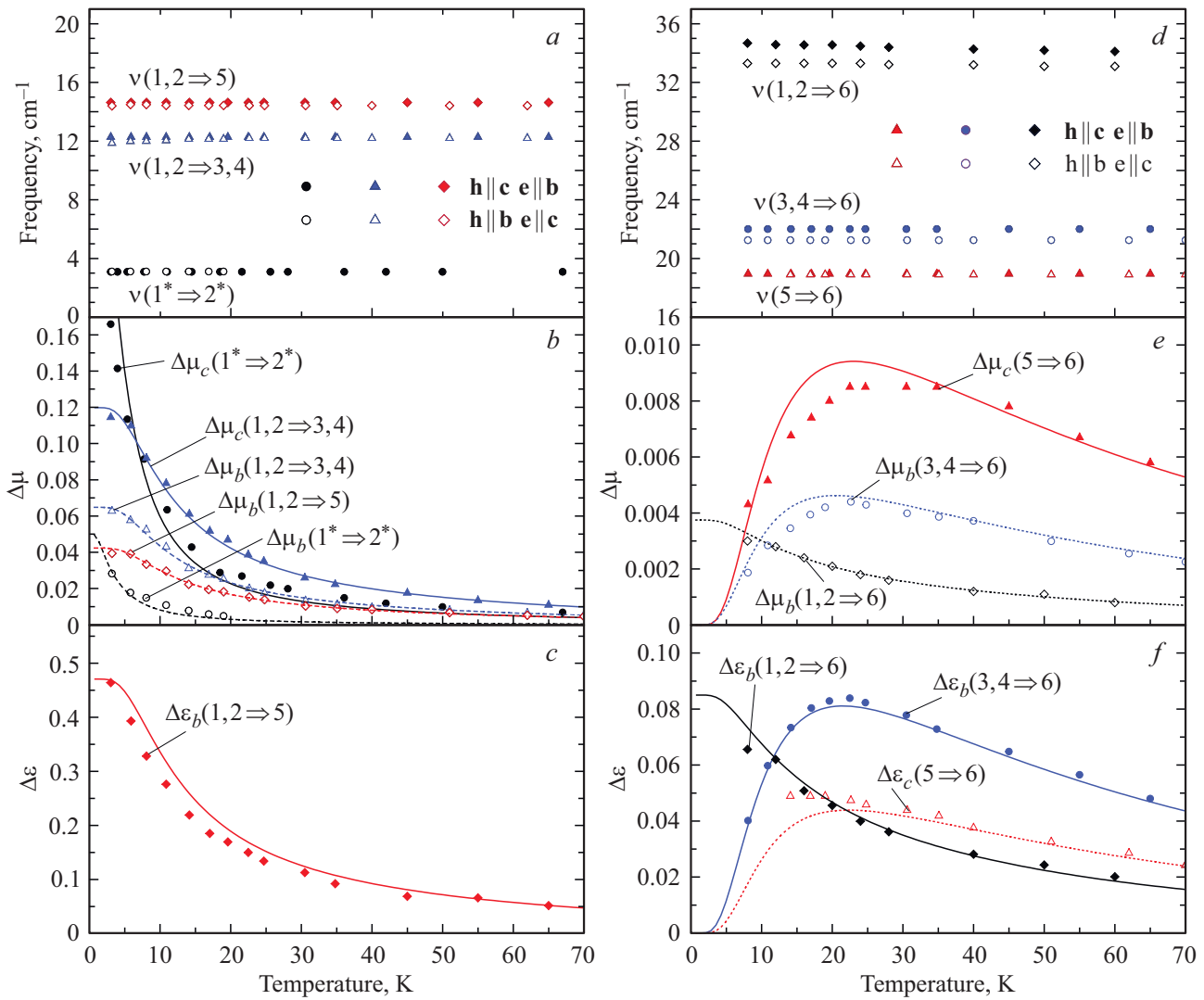


Рис. 3. Температурные зависимости параметров резонансных мод: частот (*a, d*), вкладов в магнитную (*b, e*) и диэлектрическую (*c, f*) проницаемости. Символы — эксперимент, линии — теория.

проницаемость  $\mu^*$  от магнитодипольных переходов. Для вклада в магнитную проницаемость перехода между состояниями  $i$  и  $j$  имеем

$$\Delta\mu_{i,j}^{b,c} = 4\pi\rho \frac{N_A}{M_{\text{mol}}} \frac{2(\mu_{ij}^{b,c})^2}{Z(E_j - E_i)} \left( e^{-\frac{E_i}{k_B T}} - e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \right), \quad (3)$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $M_{\text{mol}}$  — молярная масса;  $Z$  — статсумма;  $\mu_{ij}^{b,c}$  — модуль матричного элемента перехода (табл. 3) для соответствующей ориентации переменного магнитного поля  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}$  либо  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{c}$ ;  $E_{i,j}$  — энергии начального и конечного состояний перехода. Нужно отметить, что выражение (3) дает вклад наблюдаемой резонансной линии в магнитную проницаемость только для переходов между синглетами ( $5 \Rightarrow 6$ ). Для вычисления вкладов линий, определяемых состояниями, включающими вырожденные дублеты, необходимо суммировать вклады компонент

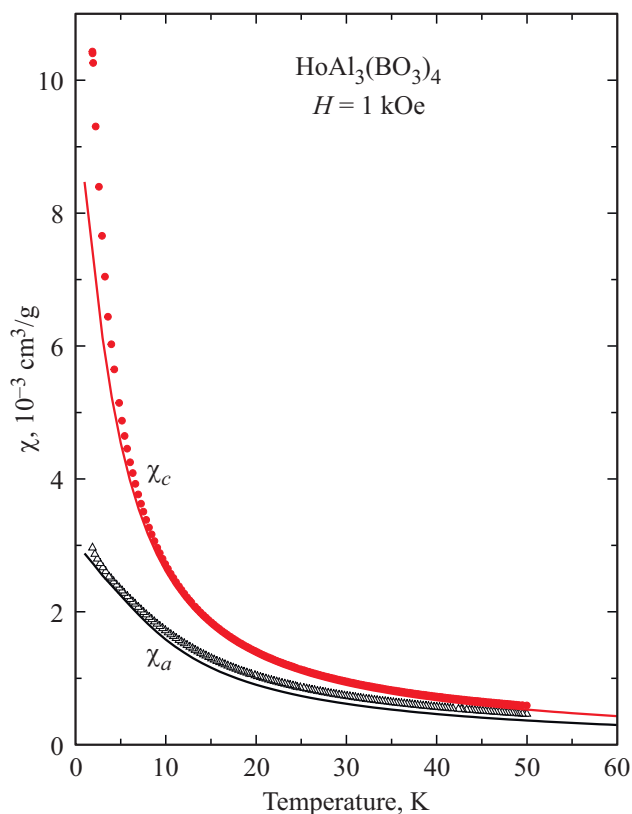
$\Delta\mu_{ij}^{b,c}$  переходов дублета. Например, вклад перехода  $1,2 \Rightarrow 6$   $\Delta\mu_b(1,2 \Rightarrow 6) = \Delta\mu_{16}^b + \Delta\mu_{26}^b = 2\Delta\mu_{16}^b$ .

Аналогичными зависимостями описаны вклады в диэлектрическую проницаемость электродипольных переходов (рис. 3, *c, f*):

$$\Delta\epsilon_{i,j}^{b,c} = 4\pi\rho \frac{N_A}{M_{\text{mol}}} \frac{2(d_{ij}^{b,c})^2}{Z(E_j - E_i)} \left( e^{-\frac{E_i}{k_B T}} - e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \right), \quad (4)$$

где  $d_{ij}^{b,c}$  — матричный элемент перехода. Из описанных температурных зависимостей вкладов электроактивных мод (рис. 3, *c, f*) получены следующие значения матричных элементов (электрические дипольные моменты в дебаях):  $d_{15}^b = d_{25}^b = 0.1$  D,  $d_{16}^b = d_{26}^b = 0.06$  D,  $d_{36}^b = d_{46}^b = 0.11$  D,  $d_{56}^c = 0.12$  D.

В спектрах пропускания помимо идентифицированных линий поглощения наблюдалась низкочастотная мода  $1^* \Rightarrow 2^*$ . Ее вклад в разных поляризациях растет вплоть до низких температур, что указывает на то, что она



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости алюмобората  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  вдоль ( $\chi_c$ ) и перпендикулярно ( $\chi_a$ ) оси  $c$  кристалла. Значки — эксперимент, линии — расчет суммы вкладов в магнитную восприимчивость от всех наблюдаемых низкочастотных переходов.

соответствует переходам с основного состояния. Таким образом, она не может быть интерпретирована как переход между возбужденными уровнями  $3, 4 \Rightarrow 5$ . Для определенности при описании интенсивности этой линии она рассматривалась как магнитодипольная и описывалась при помощи выражения (3) вкладом в магнитную проницаемость (рис. 3, *b*). Для этого описания получены значения матричных элементов  $\mu_{1 \rightarrow 2}^b = 2.1 \mu\text{В}$ ,  $\mu_{1 \rightarrow 2}^c = 4.2 \mu\text{В}$ . Данная мода может содержать также вклад электродипольных переходов. Возможной причиной появления этой моды могли бы быть переходы между компонентами основного дублета, расщепленного за счет локальных искажений их симметрии  $D_3$  для ряда позиций редкоземельных ионов (см. правую часть рис. 2). Для вышележащих мод заметных признаков такого расщепления не обнаружено, что может свидетельствовать о небольшом количестве искаженных позиций. Этот эффект может быть обусловлен примесями  $\text{Bi}$  аналогично обнаруженному ранее в  $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [16] и  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [17]. Другой причиной понижения локальной  $D_3$ -симметрии ионов  $\text{Ho}^{3+}$  могли бы быть янтеллеровские искажения кристаллического окружения редкоземельного иона, снимающие вырождение двух состояний нижнего дублета. Это могло бы сопровождаться

**Таблица 3.** Модули матричных элементов для магнитодипольных переходов (в магнетонах Бора) между нижними состояниями симметрии  $\Gamma = E, A_1, A_2$  основного мультиплетта иона  $\text{Ho}^{3+}$ , найденные из экспериментальных значений магнитных вкладов. Прочерк — значение не определено

a) $\mu^{a,b}$							
$n$	$\Gamma$	1	2	3	4	5	6
		$E$	$E$	$E$	$E$	$A_2$	$A_1$
1	$E$	0	0	0	$\leq 3.6$	3.2	1.5
2	$E$	0	0	$\leq 3.6$	0	3.2	1.5
3	$E$	0	$\leq 3.6$	0	0	—	3.0
4	$E$	$\leq 3.6$	0	0	0	—	3.0
5	$A_2$	3.2	3.2	—	—	0	0
	$A_1$	1.5	1.5	3.0	3.0	0	0
b) $\mu^c$							
$n$	$\Gamma$	1	2	3	4	5	6
		$E$	$E$	$E$	$E$	$A_2$	$A_1$
1	$E$	—	0	$\leq 4.9$	0	0	0
2	$E$	0	—	0	$\leq 4.9$	0	0
3	$E$	$\leq 4.9$	0	—	0	0	0
4	$E$	0	$\leq 4.9$	0	—	0	0
5	$A_2$	0	0	0	0	0	6.1
6	$A_1$	0	0	0	0	6.1	0

также и кооперативными искажениями решетки, которые требуют дальнейших исследований. В какой степени эти два механизма могут сосуществовать и влиять друг на друга, также требует дальнейших исследований.

Для высокочастотных мод ( $1, 2 \Rightarrow 6$ ), ( $3, 4 \Rightarrow 6$ ) наблюдалось некоторое несоответствие частот в поляризациях  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{e} \parallel \mathbf{b}$  и  $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$  (рис. 3, *d*). Это может быть обусловлено дополнительным искажением формы линии за счет оптической активности (вращения плоскости поляризации и изменения эллиптичности прошедшего излучения), проявляющейся в других алюмоборатах, в частности в  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [18].

На основе теоретического описания идентифицированных магнитных линий определены модули недиагональных матричных элементов (табл. 3). Ввиду неопределенности в условиях возбуждения моды  $1, 2 \Rightarrow 3, 4$  ее интенсивность описана магнитодипольным вкладом в магнитную проницаемость (2). Поэтому для величин недиагональных матричных элементов переходов между дублетами  $1, 2 \Rightarrow 3, 4$  (табл. 3) определена фактически верхняя граница их значений. Не исключено, что часть интенсивности линии переходов  $1, 2 \Rightarrow 3, 4$  может быть обусловлена и электродипольным переходом.

На рис. 4 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , линии — суммарный вклад всех наблюдаемых магнитодипольных переходов, предполагается, что переходы  $1, 2 \Rightarrow 3, 4$  дают вклад только в намагниченность. Этот результат

подтверждает превалирующий вклад в намагниченность рассмотренных нижних электронных состояний  $\text{Ho}^{3+}$ . Основной дублет  $1 \Rightarrow 2$  в неискаженных позициях мог бы дать дополнительный вклад в намагниченность вдоль оси  $c$  за счет диагональных матричных элементов, тогда в направлении, перпендикулярном  $c$ , неискаженные позиции не должны давать дополнительного вклада в намагниченность, что согласуется с описанием магнитной восприимчивости (рис. 4).

## Заключение

Методом терагерцовой спектроскопии в диапазоне частот  $2\text{--}35\text{ см}^{-1}$  проведено прямое наблюдение электронных переходов между нижними уровнями основного мультиплета иона  $\text{Ho}^{3+}$  в алюмоборате  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Резонансные линии, обнаруженные в спектрах пропускания, идентифицированы как электронные переходы, возбуждаемые электрической или магнитной компонентой переменного поля излучения. Из теоретического описания температурных зависимостей параметров резонансных линий восстановлены как положения уровней энергии, так и матричные элементы переходов. Помимо линий, соответствующих переходам между уровнями  $\text{Ho}^{3+}$  в высокосимметричном кристаллическом поле алюмобората, обнаружены дополнительные низкочастотные линии, соответствующие предположительно позициям редкой земли в искаженном локальными дефектами кристаллическом поле. Установлено, что намагниченность  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при низких температурах определяется преимущественно наблюдаемыми переходами.

## Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-12-10531).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] V.L. Temerov, A.E. Sokolov, A.L. Sukhachev, A.F. Bovina, I.S. Edel'man, A.V. Malakhovskii. *Crystallogr. Rep.*, **53**, 1157 (2008).
- [2] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. *Физика низких температур*, **36** (6), 640 (2010).
- [3] А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Нарижная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. *Письма в ЖЭТФ*, **93** (5), 305 (2011).
- [4] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, T.T.M. Palstra. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **61**, 481 (2005).
- [5] M.N. Popova, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, I.A. Gudim. *Phys. Rev. B*, **95**, 125131 (2017).
- [6] M.N. Popova, B.Z. Malkin, K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, D.A. Erofeev, V.L. Temerov, I.A. Gudim. *Phys. Rev. B*, **94**, 184418 (2016).
- [7] M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh. *Phys. Rev. B*, **80**, 195101 (2009).
- [8] M.N. Popova, E.P. Chukalina, D.A. Erofeev, I.A. Gudim, I.V. Golosovsky, A. Gukasov, A.A. Mukhin, B.Z. Malkin. *Phys. Rev. B*, **103**, 094411 (2021).
- [9] A.V. Malakhovskii, I.S. Edelman, A.E. Sokolov, V.L. Temerov, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya. *Phys. Lett. A*, **371**, 254 (2007).
- [10] A.V. Malakhovskii, U.V. Valiev, I.S. Edelman, A.E. Sokolov, I.Yu. Chesnokov, I.A. Gudim. *Optical Materials*, **32**, 1017 (2010).
- [11] R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. *Phys. Rev. B*, **81**, 220402(R) (2010).
- [12] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. *Phys. Rev. B*, **83**, 180417(R) (2011).
- [13] A.A. Volkov, Yu.G. Goncharov, G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.M. Prokhorov. *Infrared Phys.*, **25**, 369 (1985).
- [14] A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera, N. Magnani, I. Földvári, E. Beregi. *Phys. Rev. B*, **76**, 165130 (2007).
- [15] N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.K. Zvezdin. *Solid State Phenomena*, **215**, 95 (2014).
- [16] А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, Г.А. Командин, А. Шуваев, А. Пименов, В. Дзиом, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. *Phys. Rev. B*, **94**, 174419 (2016).
- [17] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, N.I. Leonyuk. *Optical Materials*, **34**, 1885 (2012).
- [18] А.М. Кузьменко, В. Дзиом, А. Шуваев, А. Пименов, D. Szaller, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А. Пименов. *Phys. Rev. B*, **99**, 224417 (2019).