

02

Синтез и оптические свойства кристаллов метабората меди, легированного никелем

© А.Д. Молчанова¹, Е.М. Мошкина², М.С. Молокеев^{2,3,4}, Е.В. Тропина¹, А.Ф. Бовина², К.Н. Болдырев¹¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Москва, Россия² Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН,
660036 Красноярск, Россия³ Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия⁴ Научно-инновационное управление, Кемеровский государственный университет,
650000 Кемерово, Россия

e-mail: nastyamolchanova@list.ru

Поступила в редакцию 16.08.2021 г.

В окончательной редакции 26.08.2021 г.

Принята к публикации 02.09.2021 г.

Приведены сведения о росте и спектроскопическом исследовании монокристаллов метабората меди, легированного никелем $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.1$). В спектрах поглощения обоих кристаллов около линий бесфонных переходов наблюдались спутники, относящиеся к центрам Cu, искаженным примесными атомами Ni. Поляризационные исследования в изотропной ab -плоскости тетрагонального кристалла $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$ показывают наличие линейного магнитного дихроизма в магнитоупорядоченном состоянии, ранее наблюдавшегося как в легированном марганцем, так и в нелегированном метаборате меди CuB_2O_4 . По зависимости сигнала дихроизма были определены температуры магнитных фазовых переходов в антиферромагнитную ($T_N = 19.1 \text{ K}$) и геликоидальную ($T^* = 8.6 \text{ K}$) структуры.

Ключевые слова: $3d$ -ионы, рост кристаллов, оптическая спектроскопия, магнитное упорядочение, купраты.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51897.41-21

Введение

Метаборат меди CuB_2O_4 вызывает неугасающий интерес в связи с его необычными физическими свойствами. Это соединение кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $I\bar{4}2d$ (No. 122), в которой катионы меди Cu^{2+} занимают две неэквивалентные позиции $4b$ и $8d$ [1] и формируют соответственно две магнитных подсистемы. Причем если в подсистеме $4b$ реализуются несколько магнитных фазовых переходов в диапазоне температур $T < T_N = 21 \text{ K}$, то $8d$ -подсистема является квазиодномерной и не упорядочивается даже при гелиевых температурах. Исследования магнитной структуры этого соединения ведутся уже более двадцати лет [2–7], однако до сих пор продолжается изучение и уточнение богатой температурно-полевой ($B-T$) фазовой диаграммы метабората. Помимо стандартных методов исследования магнитной структуры [2–7], которые применялись к CuB_2O_4 , использовался также спектроскопический метод линейного дихроизма (ЛД), который оказался информативным и точным. Так, например, исключительно с помощью этого метода удалось зарегистрировать расщепление перехода при $T^* = 9 \text{ K}$ в геликоидальную магнитную структуру на два перехода при $T_1^* = 7.9 \text{ K}$ и $T_2^* = 8.5 \text{ K}$ [8]. Позднее этим же методом была уточнена магнитная структура в окрестности 2 K и зарегистрированы еще три низкотемпературных фазо-

вых перехода [9]. Немаловажны исследования CuB_2O_4 с частичным замещением катиона Cu^{2+} другими магнитными $3d$ -ионами. В нелегированном метаборате меди не удалось наблюдать магнитоэлектрический эффект, в $\text{Cu}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{B}_2\text{O}_4$ наблюдался значительный рост намагниченности и появление электрической поляризации под действием магнитного поля [10]. Также была продемонстрирована возможность управлять намагниченностью $\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_4$ с помощью электрического поля [11]. Совсем недавно был проведен теоретический анализ механизма магнитоэлектрической связи спинов Ni^{2+} и Cu^{2+} с внешним электрическим полем в $(\text{CuNi})\text{B}_2\text{O}_4$ в контексте влияния кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия [12]. Показано, что упорядочение спинов в плоскости ab кристалла индуцирует электрическую поляризацию вдоль оси c , преимущественно обусловленную ионами никеля. Однако не изучалось влияние концентрации Ni на появление электрической поляризации, равно как и не проводилось исследований соединений $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{B}_2\text{O}_4$ с другим (кроме Ni) магнитным $3d$ -ионом M. Недавно нами был произведен рост кристалла $\text{Cu}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{B}_2\text{O}_4$ и выполнено исследование методом ЛД его магнитной структуры [13]. Было показано, что легирование марганцем приводит к понижению температур магнитных фазовых переходов T_N и T^* , а расщепления фазового перехода при T^* не наблюдается. Настоящая работа посвящена

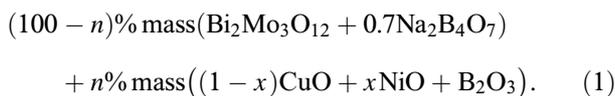
Таблица 1. Параметры решетки $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$

| | CuB_2O_4 [15] | $\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_4$ | $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_4$ |
|----------------------|-------------------------------|--|--|
| a , Å | 11.506 | 11.49707(11) | 11.496293(95) |
| c , Å | 5.644 | 5.624995(69) | 5.624381(58) |
| V , Å ³ | 747.198 | 743.527(17) | 743.345(14) |

росту и спектроскопическому исследованию кристаллов метабората меди, легированного никелем $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.1$).

Рост кристаллов

Монокристаллические образцы $\text{CuB}_2\text{O}_4:\text{Ni}$ были получены с помощью раствор-расплавного метода в режиме спонтанной кристаллизации. Раствор-расплавная система имеет вид



Растворы-расплавы готовились последовательным сплавлением смесей порошков оксидов, представленных в раствор-расплавной системе (1), в платиновом тигле при $T = 1000^\circ\text{C}$. На этапе гомогенизации растворы-расплавы выдерживались при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Затем температура в печи понижалась: сначала быстро (со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{h}$) до $T = (T_{\text{нас}} - 10)^\circ\text{C}$ (здесь $T_{\text{нас}1} = 840^\circ\text{C}$ и $T_{\text{нас}2} = 895^\circ\text{C}$ — температуры насыщения растворов-расплавов для $x_1 = 0.05$ и $x_2 = 0.1$, соответственно, они определялись как изложено в [14]), затем медленно (со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{day}$). Через 3 дня тигель извлекался из печи, раствор-расплав выливался. Выросшие монокристаллы были отделены от стенок тигля и остатков раствора-расплава с помощью 20%-водного раствора азотной кислоты HNO_3 . Были получены два образца с $x_1 = 0.05$ и $x_2 = 0.10$, концентрация кристаллообразующих окислов была $n_1 = 35\%$ и $n_2 = 40\%$ соответственно. Фаза $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$ являлась высоко-температурной кристаллизующейся фазой в широкой области температур (не менее 40°C). Полученные монокристаллы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$ представляют собой удлиненные темно-синие призмы с размерами до $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}$. В объеме кристаллов присутствуют трещины, вызванные резким охлаждением после этапа роста.

Структура полученных кристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$ была проанализирована с помощью порошкового рентгено-структурного анализа. В результате эксперимента была подтверждена однофазность образцов и получены параметры кристаллической решетки. Рентгенограмма сравнивалась с аналогичной для нелегированного CuB_2O_4 из порошковой базы данных (карта № 72-2024 PDF-2) [15]. Данные представлены в табл. 1.

Уменьшение параметров решетки в сравнении с чистым CuB_2O_4 , вероятно, свидетельствует о том, что никель присутствует в синтезированных образцах ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ Å}$, $r(\text{Cu}^{2+}) = 0.73 \text{ Å}$). Однако при сравнении параметров решетки образцов с $x_1 = 0.05$ и $x_2 = 0.10$ различие наблюдается только в четвертом знаке. Это, вероятно, может означать, что в полученных образцах уже достигнута предельная концентрация никеля.

Оптическая спектроскопия

Для оптических измерений были вырезаны плоско-параллельные пластинки ориентации (001), которые затем были отполированы. Толщина образцов составила $230 \mu\text{m}$. Измерение спектров поглощения в оптическом диапазоне $11\,000\text{--}14\,000 \text{ cm}^{-1}$ проводилось на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR с разрешением 0.8 cm^{-1} . Охлаждение образцов производилось в криостате замкнутого цикла Cryomech ST403 при температурах $T < T_N$: $5\text{--}21 \text{ K}$. Регистрировались спектры поглощения света, распространяющегося вдоль тетрагональной оси c кристалла. Сигнал ЛД был найден как разность коэффициентов поглощения κ (cm^{-1}) для света, поляризованного вдоль и перпендикулярно направлению антиферромагнитных спинов $\{[110], [\bar{1}\bar{1}0]\}$ и $\{[110], [\bar{1}10]\}$, которые ниже T_N являются источником оптической анизотропии в кристаллографически изотропной плоскости (ab) тетрагонального кристалла (подробнее об этом в работе [8]).

Результаты

На рис. 1 приведено сравнение спектров поглощения в α -поляризации ($\mathbf{k} \parallel c$, $\mathbf{E} \perp c$, $\mathbf{H} \perp c$) чистого и двух легированных ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$, $x = 0.05, 0.1$) метаборатов меди. Как и в спектре CuB_2O_4 , в спектрах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$ можно наблюдать бесфонные линии (БФЛ) Cu^{2+} и их вибронную структуру. При этом БФЛ Cu^{2+} в спектрах легированных метаборатов уширены, а их максимальный коэффициент поглощения практически в два раза ниже, чем в нелегированном метаборате меди. Кроме того, около самой низкочастотной БФЛ Cu^{2+} в позиции $4b$ ($\nu = 11338 \text{ cm}^{-1}$) как слева, так и справа можно увидеть слабые узкие ($\delta\nu < 10 \text{ cm}^{-1}$) спутники, отсутствующие в спектре чистого метабората. Следующая БФЛ $8d$ ($\nu = 12713 \text{ cm}^{-1}$) также обладает спутником с более низкой частотой и двойным контуром ($\nu_1 = 12676 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 12661 \text{ cm}^{-1}$). Ранее подобная картина наблюдалась для кристаллов редкоземельных алюминиевых боратов, легированных иттербием [16–18], где примесный атом искажал кристаллическое окружение иттербия, что приводило к смещению БФЛ. Здесь, по всей видимости, спутники обусловлены искажениями позиций Cu^{2+} вследствие воздействия соседних ионов Ni^{2+} , имеющих отличный от ионов Cu^{2+} ионный радиус. В табл. 2, 3

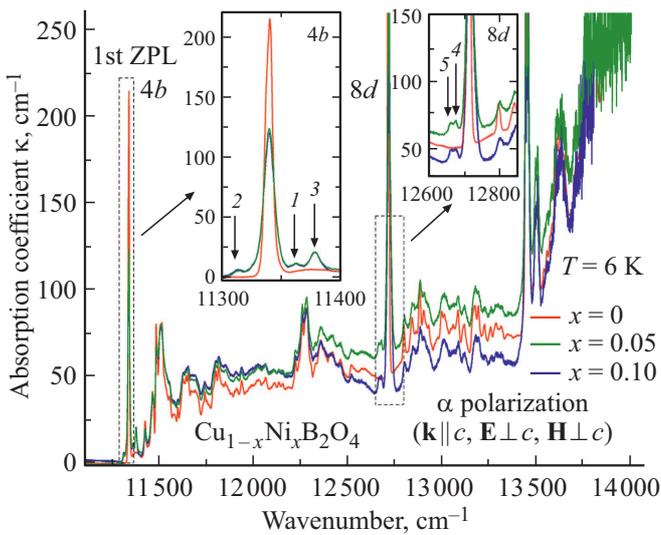


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$: $x = 0, 0.05, 0.1$ в α -поляризации ($\mathbf{k} \parallel c, \mathbf{E} \perp c, \mathbf{H} \perp c$) при температуре 6 К. Стрелочками показаны спутники первой БФЛ в спектрах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$, связанные с искажением кристаллической решетки из-за включения иона Ni^{2+} .

приведены параметры всех линий, зарегистрированных в окрестности первых БФЛ подсистем $\text{Cu}(4b)$ и $\text{Cu}(8d)$ соответственно. Как и можно было ожидать, интегральная интенсивность линий-спутников в $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_4$ выше, чем в $\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_4$, при этом интенсивность основной БФЛ в $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_4$ ниже. Таким образом, суммарная разность интенсивностей БФЛ и спутников для двух концентраций в пределах погрешности равна нулю.

Имеющихся у нас спектроскопических и структурных данных недостаточно, чтобы сделать вывод о вхождении примесных ионов Ni^{2+} в какую-то одну или обе кристаллографические позиции Cu^{2+} и (во втором случае) о равномерном распределении по позициям. Нами был выполнен анализ, аналогичный проведенному в работе [16]. Исходя из предположения, что Ni^{2+} может занимать обе позиции Cu^{2+} , было построено несколько ближайших координационных сфер Cu^{2+} для центров $4b$ и $8d$ (рис. 2, цифрами указаны номера координационных сфер). Также в табл. 4 приведены расстояния от предполагаемого центра Ni^{2+} до основных положений Cu^{2+} . Чем меньше это расстояние, тем сильнее искажение кристаллического поля для данного иона Cu^{2+} и тем больше спектральное смещение спутника от основной линии [16–18], при этом интенсивность должна быть пропорциональна количеству эквивалентных центров Cu^{2+} вокруг Ni^{2+} .

Из полученных данных можно сделать вывод, что большинство спутников первой БФЛ $\text{Cu}(4b)$ связано с Ni в позиции $8d$ ($\text{Ni}(4b)$ в первом приближении обладает лишь одной координационной сферой $\text{Cu}(4b)$). Если предполагать, что Ni также входит в позиции $4b$, то по принципу взаимности для $\text{Cu}(8d)$ наиболее близкие кристаллографические позиции относятся к $\text{Ni}(4b)$. В связи

Таблица 2. Параметры БФЛ $\text{Cu}(4b)$ 11339 cm^{-1} и спутников в спектрах поглощения кристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$: $x = 0, 0.05, 0.1$; $\Delta\nu$ — расстояние до основной линии, $\delta\nu$ — полная ширина на полувысоте, $S = \int \kappa(\nu)d\nu$ — интегральная интенсивность (κ — коэффициент поглощения); i — номер спутника с рис. 1, при этом 0 — основная БФЛ

| i ($4b$) | 0 | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------|---------|--------|--------|---------|
| $x = 0.1$ | | | | |
| $\Delta\nu, \text{ cm}^{-1}$ | 0 | 22.66 | -26.62 | 38.5 |
| $\delta\nu, \text{ cm}^{-1}$ | 10.43 | 4.93 | 6.13 | 9.44 |
| $S, \text{ cm}^{-2}$ | 1435.98 | 90.33 | 49.77 | 223.35 |
| S_i/S_{total} | | 0.05 | 0.028 | 0.124 |
| $x = 0.05$ | | | | |
| $\Delta\nu, \text{ cm}^{-1}$ | 0 | 22.63 | -25 | 38.56 |
| $\delta\nu, \text{ cm}^{-1}$ | 10.33 | 4.75 | 5.7 | 9.22 |
| $S, \text{ cm}^{-2}$ | 1446.03 | 89.124 | 45.03 | 219.326 |
| S_i/S_{total} | | 0.05 | 0.025 | 0.122 |

Таблица 3. Параметры спутников БФЛ $\text{Cu}(8d)$ 12714 cm^{-1} $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$

| i ($8d$) | 4 | 5 |
|------------------------------|-------|-------|
| $x = 0.1$ | | |
| $\Delta\nu, \text{ cm}^{-1}$ | -41.1 | -53.2 |
| $\delta\nu, \text{ cm}^{-1}$ | 11.4 | 10.1 |
| $S, \text{ cm}^{-2}$ | 121.1 | 107.1 |
| $x = 0.05$ | | |
| $\Delta\nu, \text{ cm}^{-1}$ | -39.6 | -52.5 |
| $\delta\nu, \text{ cm}^{-1}$ | 8.1 | 12.1 |
| $S, \text{ cm}^{-2}$ | 75.6 | 121.9 |

с этим можно предположить следующее распределение ионов никеля, влияющих на окружение ионов меди: самый далеко отстоящий спутник $\text{Cu}(4b)$ № 3 (см. вставку на рис. 1) соответствует искажению атомом $\text{Ni}(8d)$, который находится на расстоянии 3.693 \AA (рис. 2, a , атом 1), спутник № 2 — к атому $\text{Ni}(8d)$ на расстоянии 4.647 \AA (рис. 2, a , атом 3), спутник № 1 — к атому $\text{Ni}(8d)$ на расстоянии 5.653 \AA (рис. 2, a , атом 6) либо к атому $\text{Ni}(4b)$ на расстоянии 5.644 \AA (рис. 2, b , атом 3). Такое же сопоставление было проведено для спутников первой БФЛ $\text{Cu}(8d)$. В табл. 4 приведены данные о радиусах координационных сфер и связанных с ними спутников.

Таблица 4. Расстояния (Å) между предполагаемыми примесными центрами Ni²⁺ и ближайшими соседними ионами Cu²⁺, в скобках указаны количество и позиция ионов Cu²⁺ в данной координационной сфере

| № координационной сферы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ni(4b) | 3.693 (4,8d) | 4.647 (4,8d) | 5.644 (2,4b) | 5.653 (4,8d) | — | — |
| № линии на рис. 1 | 5 | 4 | 1 | | | |
| Ni(8d) | 3.693 (2,4b) | 4.405 (4,8d) | 4.647 (2,4b) | 4.796 (2,8d) | 5.644 (2,8d) | 5.653 (2,4b) |
| № линии на рис. 1 | 3 | 4 | 2 | 4 | 1 | |

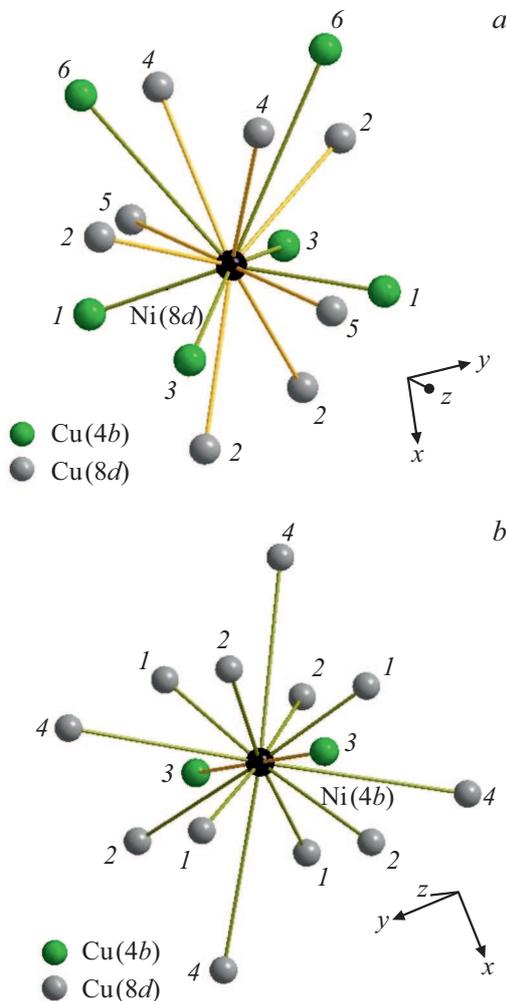


Рис. 2. Cu²⁺ в координационных сферах Ni²⁺ в позициях 4b (a) и 8d (b). Неэквивалентные позиции меди показаны разными цветами. Цифрами обозначены порядковые номера координационных сфер.

Также важно отметить, что полный спектр бесфоновых и вибронных переходов в нелегированном метаборате меди был зарегистрирован на кристалле тол-

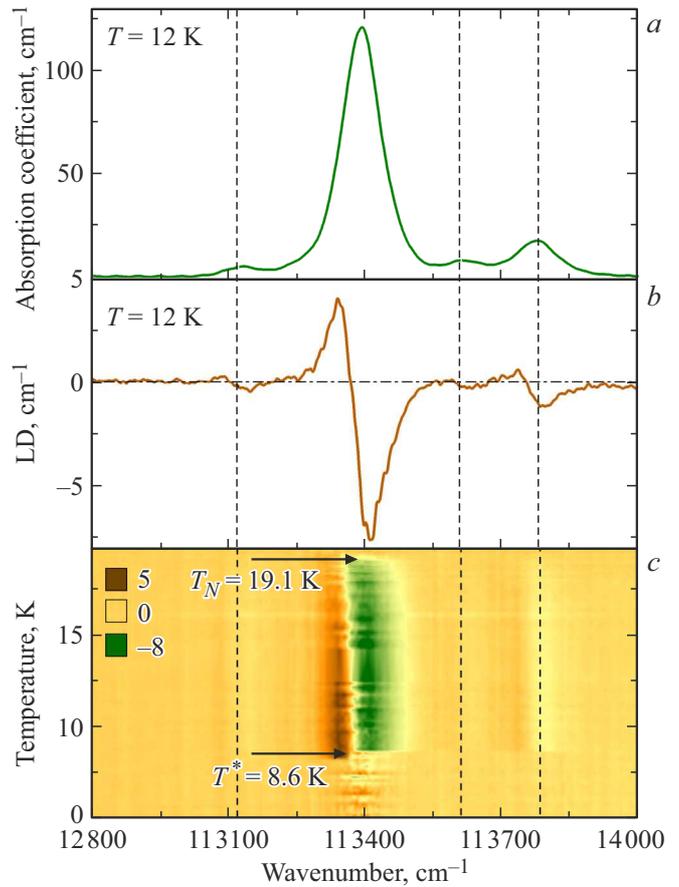


Рис. 3. Спектры кристалла Cu_{0.9}Ni_{0.1}B₂O₄ в области первой экситонной БФЛ Cu(4b): спектры поглощения при 12 К (a); спектры ЛД при 12 К (b); спектры ЛД, представленные как цветовая карта интенсивности в осях волновое число — температура (c).

щиной 59 μm, так как на образцах большей толщины линии были перенасыщены. В настоящей работе спектры Cu_{1-x}Ni_xB₂O₄ были зарегистрированы на образцах толщиной 230 μm, меньшей толщины достигнуть не удалось из-за хрупкости образца. Таким образом, из шести БФЛ Cu²⁺ нам удалось зарегистрировать три, и мы не обладаем сведениями о параметрах и спутниках остальных БФЛ. Несомненно, анализ полной спектральной картины мог бы пролить свет на вопрос о распределении примесных центров Ni²⁺ по позициям меди. Имеющихся данных для этого пока недостаточно.

На рис. 3 показаны спектры ЛД в области первой БФЛ Cu(4b) с частотой около 11 340 см⁻¹ в спектре поглощения Cu_{0.9}Ni_{0.1}B₂O₄. На цветовой карте интенсивности (рис. 3, c) видно появление линейного дихроизма ниже температуры T = 19.1 К, что свидетельствует о магнитном фазовом переходе в антиферромагнитную структуру [8,9,13]. Таким образом, была определена температура Нееля. Как и в работе [8], мы полагаем, что за появление ЛД ответственно магнитное давидовское расщепление. На линиях спутников также наблюдается

дихроизм, что хорошо видно в спектре ЛД при 12 К (рис. 3, *b*). Температура перехода в антиферромагнитную фазу понизилась в сравнении с чистым метаборатом, что закономерно, так как добавление еще одного магнитного иона разупорядочивает магнитную подсистему меди. При температуре $T^* = 8.6$ К линейный дихроизм исчезает, что свидетельствует, по всей видимости, о магнитном фазовом переходе в геликоидальную структуру, как это было обнаружено для нелегированного метабората [8]. В отличие от чистого метабората, а также от $\text{Cu}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{B}_2\text{O}_4$ [13], при понижении температуры дихроизм не появляется вплоть до самых низких измеренных температур. Можно предположить, что по крайней мере до 5 К магнитная структура $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_4$ остается простой геликоидальной и не переходит в эллиптическую. Однако для лучшего понимания магнитной структуры легированного никелем метабората меди при низких температурах требуются дополнительные исследования (измерения намагниченности, рассеяние нейтронов и т. д.).

Заключение

Выращены раствор-расплавным методом и исследованы монокристаллы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.1$). Определены параметры кристаллической решетки. В спектрах поглощения кристаллов около БФЛ меди наблюдались спутники, принадлежащие искаженным никелем центрам Cu^{2+} . Исследование положения спутников, а также анализ возможных позиций никеля в ближайшем окружении меди позволили предположить замещение Ni^{2+} в узлах кристаллической решетки, приводящее к искажению кристаллического поля и появлению тонкой структуры около БФЛ ионов меди. Как и в нелегированном метаборате меди CuB_2O_4 , в магнитоупорядоченном состоянии $\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_4$ обнаружен линейный дихроизм, связанный с магнитным давидовским расщеплением. По температурным зависимостям спектров дихроизма установлены температура Нееля ($T_N = 19.1$ К) и температура перехода в магнитную геликоидальную структуру ($T^* = 8.6$ К). В отличие от чистого метабората меди, расщепления перехода при T^* и переходов в магнитную эллиптическую геликоидальную структуру не наблюдалось.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-12-00413.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **27**, 677 (1971). DOI: 10.1107/S0567740871002759
- [2] G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotinov, A. Balaev, K. Sablina, A. Amato, B. Roessli, J. Schefer, U. Staub. *J. Magn. Mater.*, **205**(1), 105 (1999). DOI: 10.1016/S0304-8853(99)00449-7
- [3] M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, B. Ouladdiaf, A. Amato, C. Baines, U. Staub, G.A. Petrakovskii. *Physica B-Condensed Matter*, **318**(4), 277 (2002). DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00788-3
- [4] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, М.А. Попов, К.А. Саблина, Л.А. Прозорова, С.С. Сосин, Г. Шимчак, Р. Шимчак, М. Баран. *Письма в ЖЭТФ*, **78**(9), 569 (2003). DOI: 10.1134/1.1641486
- [5] B. Roessli, J. Schefer, G.A. Petrakovskii, B. Ouladdiaf, M. Boehm, U. Staub, A. Vorotinov, L. Bezmaternikh. *Phys. Rev. Lett.*, **86**(9), 1885 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.1885
- [6] M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, A.S. Wills, B. Ouladdiaf, E. Lelievre-Berna, U. Staub, G.A. Petrakovskii. *Phys. Rev. B*, **68**(2), 024405 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.024405
- [7] S. Martynov, G.A. Petrakovskii, B. Roessli. *J. Magn. Mater.*, **269**(1), 106 (2004). DOI: 10.1016/S0304-8853(03)00571-7
- [8] K.N. Boldyrev, R.V. Pisarev, L.N. Bezmaternykh, M.N. Popova. *Phys. Rev. Lett.*, **114**(24), 247210 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.247210
- [9] А.Д. Молчанова, К.Н. Болдырев. *Опт. и спектр.*, 2019, **127**(1), 33 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19070191
- [10] N.D. Khanh, N. Abe, K. Kubo, M. Akaki, M. Tokunaga, T. Sasaki, T. Arima. *Phys. Rev. B*, **87**(18), 184416 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.184416
- [11] M. Saito, K. Ishikawa, S. Konno, K. Taniguchi, T. Arima. *Nature Materials*, **8**(8), 634 (2009). DOI: 10.1038/nmat2492
- [12] M.V. Eremin, A.R. Nurmukhamedov. *JETP Letters*, **114**(1), 35 (2021). DOI: 10.1134/S0021364021130063
- [13] A.D. Molchanova, K.N. Boldyrev, A.S. Erofeev, E.M. Moshkina, L.N. Bezmaternykh. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, **917**, 072003 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/917/7/072003
- [14] E. Moshkina, M. Molokeev, N. Belskaya, I. Nemtsev, A. Molchanova, K. Boldyrev. *CrystEngComm*. Accepted in 2021. DOI: 10.1039/D1CE00750E
- [15] G.K. Abdullaev, K.S. Mamedov. *J. Structural Chemistry*, **22**(4), 637 (1981). DOI: 10.1007/BF00784113
- [16] M.N. Popova, K.N. Boldyrev, P.O. Petit, B. Viana, L.N. Bezmaternykh. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 455210 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/45/455210
- [17] К.Н. Болдырев, М.Н. Попова, Л.Н. Безматерных, М. Betinelli. *Квантовая электроника*, **41**(2), 120 (2001). DOI: 10.1070/QE2011v041n02ABEH014419
- [18] 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**(11), 1885 (2012). DOI: 10.1016/j.optmat.2012.05.021