

Штарковская структура уровней иона Yb^{3+} в $(\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и кристаллическое поле в редкоземельных титанатах со структурой пирохлора

© С.А. Климин, М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин*, А.Р. Закиров*,
Е. Antic-Fidancev**, Ph. Goldner**, P. Aschehoug**, G. Dhahenne***

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

* Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

** Laboratoire de Chimie Appliquée de l'État Solide, CNRS UMR 7574, ENSCP,
F-75231 Paris, Cedex 05, France

*** Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide, Université Paris-Sud,
F-91405 Orsay, France

E-mail: popova@isan.troitsk.ru

Исследованы спектры поглощения монокристаллов $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и спектры люминесценции и возбуждения люминесценции поликристаллических образцов $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}$ (1%) при температурах 4.2–300 К. Проведен анализ на основе теории кристаллического поля с использованием модели обменных зарядов. Исходя из найденного набора параметров кристаллического поля для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, получены наборы параметров для других редкоземельных титанатов, удовлетворительно описывающие все известные экспериментальные данные.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-02-17346 и 03-02-16449) и грантами по программам фундаментальных исследований Президиума РАН „Квантовая макрофизика“ и ОФН РАН „Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах“.

Редкоземельные (РЗ) двойные оксиды с общей формулой $\text{R}_2\text{A}_2\text{O}_7$ (где $\text{A} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Hf}$, а R — редкая земля или иттрий) имеют структуру пирохлора [1]. Гранцентрированная кубическая кристаллическая решетка (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) организована таким образом, что РЗ ионы R^{3+} образуют подрешетку тетраэдров, соединенных между собой через одну вершину (рис. 1, *a*). Магнитное диполь-дипольное взаимодействие между R^{3+} ионами не может стабилизировать какую-то одну конфигурацию магнитных моментов: основное состояние многократно вырождено. Для пояснения этой ситуации на рис. 1, *b* показана одна из шести возможных конфигураций четырех спинов, расположенных в вершинах правильного тетраэдра, таких, что два спина направлены к центру тетраэдра, а два — от центра. В результате дальний магнитный порядок в соединениях $\text{R}_2\text{A}_2\text{O}_7$ (где $\text{A} = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Yb}$), в которых R^{3+} ионы имеют магнитное основное состояние, не наблюдается вплоть до температур 0.05 К, реализуются структуры типа спиновой жидкости или спинового льда с ближним порядком [2–4]. Для интерпретации низкотемпературной магнитной структуры и спиновой динамики нужно знать энергии низколежащих состояний РЗ иона, определяемые кристаллическим полем (КП). Экспериментальные данные по положению уровней энергии РЗ ионов в пирохлорах скудны и получены в основном из нейтронных исследований [5–8]. Параметры КП, полученные ранее для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [9,10], хорошо согласуются с экспериментальными данными по намагниченности, магнитной

восприимчивости, теплоемкости и градиенту электрического поля на ядре ^{172}Yb , однако сильно различаются между собой. Кроме этого, оба набора параметров КП сильно отличаются от параметров КП, полученных для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5], что трудно объяснить. Для нахождения параметров КП важно опираться на экспериментальные данные для уровней энергии РЗ иона в возможно более широком интервале энергий. Их можно получить из оптических измерений.

Настоящая работа посвящена спектроскопическому исследованию $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, нахождению параметров КП для этого соединения и анализу тенденций в изменении параметров КП по ряду титанатов со структурой пирохлора $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

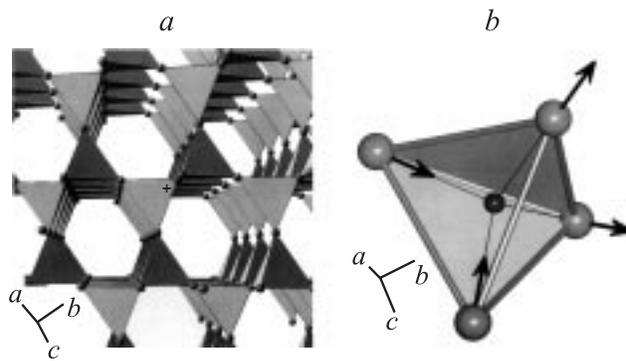


Рис. 1. *a* — подрешетка тетраэдров R_4 в структуре $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Атомы Ti и O не показаны. *b* — „фрустрация“ спинов.

1. Эксперимент

Монокристаллы $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с характерным размером ~ 10 nm, прозрачные, хорошего оптического качества были выращены методом „плавающей зоны“. Спектры поглощения в широком спектральном ($9000\text{--}14000\text{ cm}^{-1}$) и температурном ($4.5\text{--}300\text{ K}$) диапазоне с разрешением от 0.15 cm^{-1} были измерены на Фурье-спектрометре BOMEM DA3.002 при помощи оптического криостата производства Киевского СКБ. В эксперименте использованы три специально приготовленные плоскопараллельные пластины толщиной 1.55, 0.6 и 0.09 mm.

Спектры люминесценции изучались в соединении $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}$ (1%), поскольку в концентрированном соединении люминесценция не была обнаружена из-за эффекта концентрационного тушения. Поликристаллические образцы $(\text{Yb}_{0.99}\text{Y}_{0.01})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ были приготовлены методом твердофазного синтеза при 1400°C . Рентгеновский анализ подтвердил структуру пирохлора, но также было обнаружено небольшое количество примеси Y_2O_3 . Из полученного порошка были приготовлены спрессованные таблетки, которые прикреплялись к хладопроводу гелиевого криостата замкнутого цикла. Спектры люминесценции возбуждались непрерывным лазером Coherent 890 (Ti:сапфир) с накачкой аргоновым лазером и регистрировались при помощи охлаждаемого фотодиода InGaAs.

2. Экспериментальные результаты

Электронная конфигурация $4f^{13}$ для свободного иона Yb^{3+} имеет только два уровня: $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$. Эти уровни разделены энергетическим интервалом $\sim 10000\text{ cm}^{-1}$ [11]. В структуре пирохлора ион иттербия занимает позицию с симметрией D_{3d} (рис. 2, a). КП расщепляет основной уровень $^2F_{7/2}$ на четыре кramerсовых дублета $3\Gamma_4 + \Gamma_{56}$, а возбужденный уровень $^2F_{5/2}$ — на три кramerсовых дублета $2\Gamma_4 + \Gamma_{56}$ (рис. 2, b). Можно ожидать, что при низкой температуре в спектре поглощения будут наблюдаться три линии, соответствующие переходам с основного штарковского подуровня мультиплета $^2F_{7/2}$ на штарковские подуровни мультиплета $^2F_{5/2}$. Соответственно в спектре люминесценции должно быть четыре линии. Бесфононные переходы разрешены только в магнитодипольном приближении. Электронно-колебательные переходы разрешены в электродипольном приближении, и при условии достаточно сильного электрон-фононного взаимодействия интенсивность их может быть значительной. Именно такой случай реализуется в исследуемом соединении $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

На рис. 3 представлен спектр поглощения монокристалла $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при температуре 5 K (нижний спектр). Вместо ожидаемых трех линий в спектре наблюдается сложная структура. В ней можно выделить три самые узкие линии (10297 , 10821 и 11005 cm^{-1}). Их мы

отнесли к переходам с основного подуровня мультиплета $^2F_{7/2}$ на штарковские подуровни мультиплета $^2F_{5/2}$. Эта интерпретация подтверждается наличием сходных фоннных крыльев у каждой из трех линий. На рис. 3 спектр сдвинут по оси волновых чисел так, чтобы были совмещены положения трех самых узких линий. Положение пиков в трех фоннных крыльях совпадает. Общая протяженность фоннного крыла составляет около 600 cm^{-1} , что примерно равно протяженности фоннного спектра $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [12]. Наиболее интенсивный пик фоннного крыла при $\sim 52\text{ cm}^{-1}$ наблюдается для всех трех линий и виден также с антистоксовой стороны, причем антистоксова компонента исчезает с понижением температуры (рис. 4, a, c).

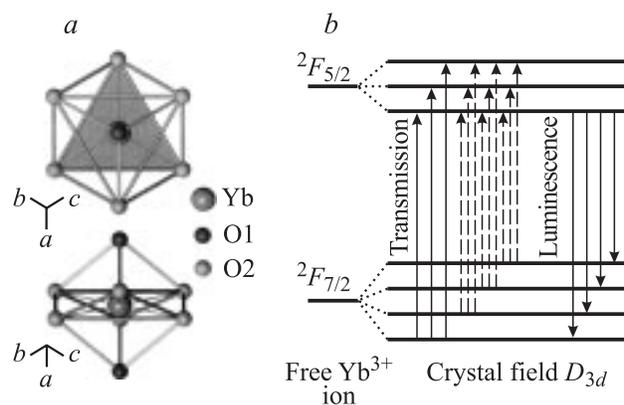


Рис. 2. a — ближайшее окружение иона иттербия в структуре $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (симметрия D_{3d}). Два структурно неэквивалентных типа ионов O^{2-} вносят разный вклад в КП. b — схема штарковских уровней для иона Yb^{3+} в КП симметрии D_{3d} . Сплошные стрелки показывают переходы в поглощении и люминесценции при низкой температуре. Штриховые — соответствуют поглощению при повышенной температуре, когда растет заселенность возбужденных штарковских уровней.

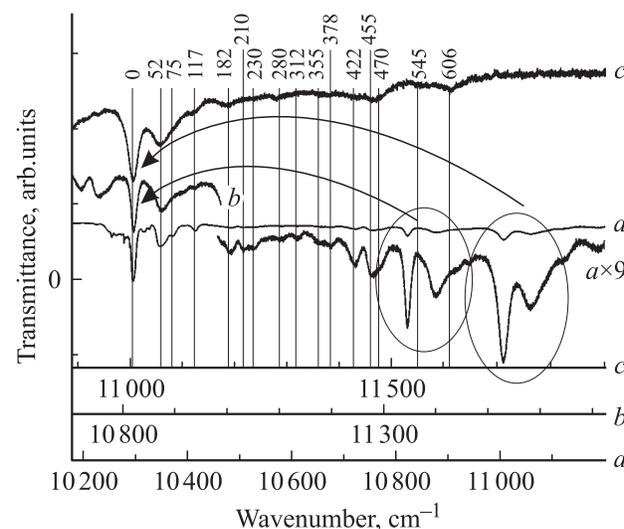
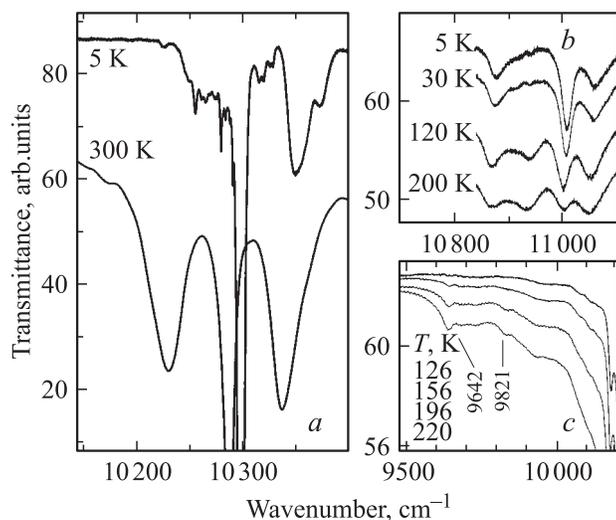


Рис. 3. Спектр пропускания $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при 5 K. Цифры в верхней части рисунка обозначают положение пиков в фоннных крыльях относительно бесфононной линии (в cm^{-1}).

Таблица 1. Энергии (cm^{-1}), симметрия (неприводимые представления группы D_{3d}) и g -факторы для штарковских уровней РЗ ионов в $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}$ (1%)		$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($^2F_{7/2}, ^2F_{5/2}$)		$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($^4I_{15/2}$)		$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3I_8)		$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (7F_6)	
Эксперимент	Эксперимент	Вычисления	Эксперимент [8]	Вычисления	Эксперимент [5,21]	Вычисления	Эксперимент [4,6]	Вычисления	
0		0(Γ_4)	0	0	0(E)	0(E)	0(E)	0(E)	
$g_{\parallel} = 1.79$; $g_{\perp} = 4.27$		$g_{\parallel} = 1.836$; $g_{\perp} = 4.282$		(Γ_4)	$g_{\parallel} = 18.70$	$g_{\parallel} = 19.32$	$g_{\parallel} = 10.2 \pm 0.6$	$g_{\parallel} = 10.4$	
$^2F_{7/2}$			$g_{\perp} > 6$	$g_{\parallel} = 2.32$; $g_{\perp} = 6.8$	—	166(A_2)	$12.1 \pm 0.5(E)$	$12.1(E)$	
[10]				51.6(Γ_{56})	177.4(E)	177(E)	$g_{\parallel} = 11.8 \pm 1.6$	$g_{\parallel} = 13.4$	
481	476	528(Γ_4)	51	58.8(Γ_4)	209.7(E)	213(E)	83.5 ± 0.7	76.4(A_2)	
657	655	649(Γ_{56})	59	135(Γ_4)	—	224(A_1)	116.7	120(A_1)	
976	—	972(Γ_4)	—	447(Γ_4)	475.8(E)	471(E)		284(E)	
10291	10297	10293	—	458(Γ_{56})	—	545(A_1)		314(A_2)	
		(Γ_4)	—	490(Γ_4)	—	564(A_2)		318(A_1)	
$^2F_{5/2}$		10736	—	710(Γ_{56})	572.6(E)	565(E)		439(E)	
		(Γ_4)	—		621(E)	617(E)		510(A_1)	
10847	10821	11004			—	647(A_1)			
		(Γ_{56})			—	647(A_1)			
11014	11005								

Положения двух возбужденных штарковских подуровней основного состояния $^2F_{7/2}$ были определены из температурной зависимости спектра в области антистоксовой электронно-колебательной структуры линии $10\,297\text{ cm}^{-1}$ (рис. 4, *c*). На рис. 4, *a, c* присутствует также ряд узких линий (вблизи $10\,297\text{ cm}^{-1}$), которые можно объяснить наличием других центров Yb^{3+} в исследуемом кристалле.

**Рис. 4.** Фрагменты спектров пропускания $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при различных температурах.

На рис. 5 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции иона Yb^{3+} в образце $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Спектр *a* получен при возбуждении на длине волны 920 nm . Видно, что при низкой температуре спектр состоит более чем из четырех линий. Интерпре-

тация спектра (выделение бесфононных линий) осложнена двумя обстоятельствами: наличием линий иттербия, входящего в матрицу примеси Y_2O_3 , и сравнимой интенсивностью бесфононных линий и их фононных крыльев. Положения уровней Yb в Y_2O_3 по данным работы [13] приведены на рис. 5, *f*. Линия люминесценции 9700 cm^{-1} на рис. 5, *a* относится к $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$ [13]. Находящуюся недалеко более узкую линию 9630 cm^{-1} мы приписали иону иттербия в исследуемой матрице $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Для проверки данного отнесения проведено исследование спектров возбуждения с регистрацией излучения на частоте 9700 (Yb^{3+} в Y_2O_3 , рис. 5, *b*) и 9630 cm^{-1} (Yb^{3+} в $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, рис. 5, *c*). Линии $10\,510$

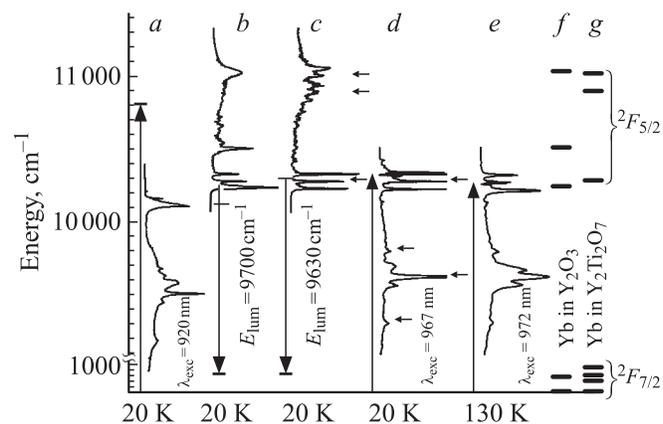
**Рис. 5.** *a* — спектр люминесценции Yb^{3+} в образце $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; *b, c* — спектры возбуждения люминесценции с регистрацией излучения на частотах 9700 и 9630 cm^{-1} соответственно; *d, e* — спектры селективного возбуждения люминесценции; *f* — уровни Yb^{3+} в образце Y_2O_3 [13]; *g* — уровни Yb^{3+} в $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Таблица 2. Параметры кристаллического поля B_p^k (cm^{-1}) и длины связей (nm) между РЗ и ближайшими ионами кислорода ($R(RE-O1) = R_1$, $R(RE-O2) = R_2$) в РЗ титанатах $R_2 Ti_2 O_7$

		B_0^2	B_0^4	B_0^6	B_3^4	B_3^6	B_6^6	R_1	R_2
$Tb_2 Ti_2 O_7$		440	2535	850	735	-630	850	0.2194	0.2496
$Ho_2 Ti_2 O_7$	[5]	550 ± 18	2216 ± 14	701 ± 7	675 ± 9	-504 ± 5	819 ± 9		
	МОЗ	552	2476	782	700	-583	845	0.2187	0.2489
		532	2475	805	716	-596	838		
$Er_2 Ti_2 O_7$		534	2524	748	698	-521	755	0.2182	0.2488
$Tm_2 Ti_2 O_7$		540	2510	850	670	-505	775	0.2179	0.2474
$Yb_2 Ti_2 O_7$ ($Y_2 Ti_2 O_7 : Yb^{3+}$)	[10]	539	569	1568	916	-510	790	0.2172	0.2454
	МОЗ	590	2186	822	611	-498	701	0.2187	0.2477
		546	2540	840	602	-462	757		

и $11030 cm^{-1}$ на рис. 5, *b* соответствуют данным работы [13] и подтверждают наше отнесение. Оставшиеся узкие линии на рис. 5, *b* можно объяснить тем, что излучение на частоте $9700 cm^{-1}$ может также принадлежать фоновому крылу от линии $9630 cm^{-1}$ для Yb^{3+} в $Y_2 Ti_2 O_7$. Спектр на рис. 5, *c* мы интерпретируем как спектр, состоящий из трех бесфононных линий (помечены стрелками), каждая из которых окружена фоновными крыльями со стоковой и антистоковой стороны, причем наиболее интенсивный пик фоновного крыла имеет сдвиг $52 cm^{-1}$, такой же как и в спектрах пропускания. Полученные из спектра *c* позиции штарковских подуровней мультиплета $^2F_{5/2}$ иона иттербия в титанате приведены в табл. 1. Чтобы получить спектр люминесценции иттербия в $Y_2 Ti_2 O_7$, мы провели измерение спектров люминесценции с селективным возбуждением на длинах волн $967 nm$ (рис. 5, *d*, возбуждение в фоновное крыло с более существенной отстройкой от уровня иттербия в $Y_2 O_3$) и $972 nm$ (рис. 5, *e*), что соответствует точному возбуждению в уровень Yb в $Y_2 Ti_2 O_7$, но с малой отстройкой от относительно широкого уровня Yb в $Y_2 O_3$. Спектры *d* и *e* отличаются незначительно, в них можно выделить четыре линии, соответствующие переходам на четыре штарковских подуровня основного мультиплета (помечены стрелками). Из их положения вычислены значения энергий штарковских подуровней мультиплета $^2F_{7/2}$, приведенные в табл. 1. Отметим, что для наиболее интенсивных линий явно видны сателлиты $\pm 52 cm^{-1}$.

Таким образом, из анализа спектров пропускания и люминесценции получены экспериментальные значения уровней энергии для иона иттербия соответственно в $Yb_2 Ti_2 O_7$ и $Y_2 Ti_2 O_7$. Кроме этого, обнаружено сильное электрон-фононное взаимодействие, которое следует принимать во внимание при анализе спиновой динамики во фрустрированном магнетике $Yb_2 Ti_2 O_7$.

3. Расчет спектра по теории кристаллического поля

Эффективный гамильтониан РЗ иона в КП симметрии D_{3d}

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^{(2)} + B_0^4 C_0^{(4)} + B_0^6 C_0^{(6)} + B_3^4 (C_3^{(4)} - C_{-3}^{(4)}) + B_3^6 (C_3^{(6)} - C_{-3}^{(6)}) + V_6^6 (C_6^{(6)} + C_{-6}^{(6)}) \quad (1)$$

содержит шесть независимых ненулевых параметров B_q^k ($C_q^{(k)}$ — сферические тензорные операторы). Оценить величины параметров КП можно в рамках модели обменных зарядов (МОЗ) [14]

$$B_q^k = B_q^{(el)k} + B_q^{(ex)k}, \quad (2)$$

здесь $B_q^{(el)k}$ — вклад электростатического поля решетки, а $B_q^{(ex)k}$ — вклад обменных зарядов. При расчете $B_q^{(el)k}$ в настоящей работе учитывалось экранирование [15] и пространственное распределение заряда лигандов [16]. Потенциал поля обменных зарядов определяется линейными комбинациями из квадратов интегралов перекрывания S_s, S_σ, S_π волновых $4f$ -функций РЗ иона и $2s, 2p$ -функций ближайших ионов кислорода, которые определяют эффективность „обмена“ [14],

$$S_k(R_L) = G_s [S_s(R_L)]^2 + G_\sigma [S_\sigma(R_L)]^2 + [2 - k(k+1)/12] G_\pi [S_\pi(R_L)]^2. \quad (3)$$

Здесь R_L — расстояние от РЗ иона до лиганда; G_s, G_σ, G_π — феноменологические параметры МОЗ. Интегралы перекрывания были вычислены с радиальными волновыми функциями из работ [17] ($4f$ -функции для РЗ ионов) и [18] (O^{2-}). Наличие двух структурных позиций для ионов кислорода O1 и O2 (рис. 2, *a*) приводит к существенно разным параметрам МОЗ: $G_\sigma = G_s = G_\pi = 13.5$ (O1) и

$G_{\sigma} = G_s = G_{\pi}/0.8 = 20$ (O2). Эти значения получены с учетом найденных ранее соотношений между параметрами G_{α} [14,19], а также данных по КП для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [5] и данных по параметрам МОЗ для Yb^{3+} в $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [20].

Вычисленные в рамках МОЗ параметры КП далее варьировались, чтобы получить наилучшее совпадение спектра собственных значений оператора (1) с полученными из эксперимента энергетическими уровнями Yb^{3+} в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Используя результаты расчета для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, мы нашли параметры КП также для кристаллов $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Полученные в результате варьирования параметры КП приведены в табл. 2. Отметим, что получена зависимость, близкая к монотонной, параметров КП от ионного радиуса РЗ иона и расстояний до ближайших лигандов. Вычисленные с этими параметрами уровни энергии и g -факторы сравниваются с экспериментальными данными в табл. 1.

Вычисленные волновые функции иона Yb^{3+} в КП были использованы для расчета температурной зависимости градиента электрического поля на ядре ^{172}Yb в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, результаты вычислений хорошо согласуются с экспериментальными данными [10]. Вычисленные относительные интенсивности магнитодипольных переходов в спектре пропускания (1:0.171:0.298) неплохо согласуются с экспериментально определенными относительными интегральными интенсивностями бесфононных линий (1:0.09:0.22, рис. 3).

Основные результаты работы сформулируем следующим образом. Из измеренных спектров поглощения $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и люминесценции $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}$ (1%) найдены уровни энергии для электронной конфигурации $4f^{13}$ иона Yb^{3+} в титанатах со структурой пироклора. Спектры поглощения и люминесценции состоят из бесфононных линий и сравнимых по интенсивности фононных крыльев, что говорит о сильном электрон-фононном взаимодействии в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. С использованием в вариационной процедуре начальных величин параметров КП, вычисленных в рамках модели обменных зарядов, достигнуто хорошее согласие рассчитанных уровней энергии и g -факторов для ряда титанатов $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb}$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с полученными в данной работе и имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz. *Can. J. Chem.* **47**, 971 (1969).
- [2] S.T. Bramwell, M.J. Harris, B.C. Den Hertog, M.J.P. Gingras, J.S. Gardner, D.F. McMorrow, A.R. Wildes, A.L.O. Cornelius, J.D.M. Champion, R.G. Melko, T. Fennell. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 4, 047 205 (2001).
- [3] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, B.S. Shastry. *Nature* **399**, 333 (1999).
- [4] M.J.P. Gingras, B.C. Den Hertog, M. Faucher, J.S. Gardner, S.R. Dunsiger, L.J. Chang, B.D. Gaulin, N.P. Raju, J.E. Greedan. *Phys. Rev. B* **62**, 10, 6496 (2000).

- [5] S. Rosenkranz, A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan, B.S. Shastry. *J. Appl. Phys.* **87**, 9, 5914 (2000).
- [6] J.S. Gardner, B.D. Gaulin, A.J. Berlinsky, P. Waldron, S.R. Dunsiger, N.P. Raju, J.E. Greedan. *Phys. Rev. B* **64**, 22, 224 416 (2001).
- [7] J.S. Gardner, S.R. Dunsiger, B.D. Gaulin, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan, R.F. Kiefl, M.D. Lumsden, W.A. MacFarlane, N.P. Raju, J.E. Sonier, I. Swainson, Z. Tun. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5, 1012 (1999).
- [8] J.D.M. Champion, M.J. Harris, P.C.W. Holdsworth, A.S. Wills, G. Balakrishnan, S.T. Bramwell, E. Cizmar, T. Fennell, J.S. Gardner, J. Lago, D.F. McMorrow, M. Orendac, A. Orendacova, D.McK. Paul, R.I. Smith, M.T.F. Telling, A. Wildes. *Phys. Rev. B* **68**, 2, 020 401 (2003).
- [9] A. Sengupta, J. Jana, D. Ghosh. *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 331 (1999).
- [10] J.A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, M. Rams, K. Krolas, G. Dhalenne. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 9301 (2001).
- [11] G.H. Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience, N. Y. (1968).
- [12] M.T. Vandemborre, E. Husson, J.P. Chatry, D. Michel. *J. Raman Spectr.* **14**, 2, 63 (1983).
- [13] E. Antic-Fidancev, J. Holsa, M. Lastusaari. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 863 (2003).
- [14] B.Z. Malkin. In: *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions* / Eds A.A. Kaplyanski, R.M. Macfarlane. North-Holland, Amsterdam (1987). Ch. 2.
- [15] R.P. Gupta, S.K. Sen. *Phys. Rev. A* **7**, 3, 850 (1973).
- [16] D. Garcia, M. Faucher. *Phys. Rev. B* **30**, 4, 1703 (1984).
- [17] A.J. Freeman, R.E. Watson. *Phys. Rev.* **127**, 6, 2058 (1962).
- [18] E. Clementi, A.D. McLean. *Phys. Rev.* **133**, 2A, A419 (1964).
- [19] M. Faucher, D. Garcia, C.K. Jørgensen. *Chem. Phys. Lett.* **129**, 387 (1986).
- [20] G.A. Bogomolova, L.A. Bumagina, A.A. Kaminskii, B.Z. Malkin. *Sov. Phys. Solid State* **19**, 1428 (1977).
- [21] R. Siddharthan, B.S. Shastry, A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, S. Rosenkranz. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 9, 1854 (1999).