# Штарковская структура и обменные расщепления уровней иона Nd<sup>3+</sup> в цепочечном никелате Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>

© М.Н. Попова, Е.А. Романов, С.А. Климин, Е.П. Чукалина, Б.В. Милль\*, G. Dhalenne\*\*

Институт спектроскопии Российской академии наук,

142190 Троицк, Московская обл., Россия

\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

119899 Москва, Россия

\*\* Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide, Université Paris-Sud,

F-91405 Orsay, France

E-mail: popova@isan.troitsk.ru

С высоким разрешением (0.1 сm<sup>-1</sup>) измерены спектры диффузионного пропускания поликристаллических образцов цепочечного никелата Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> в широких интервалах волновых чисел (1500–20000 сm<sup>-1</sup>) и температур (4.2–300 K). Определены энергии 54 штарковских подуровней иона Nd<sup>3+</sup> и обменные расщепления некоторых из них в магнитоупорядоченном состоянии Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> ( $T_N = 47.5 \pm 1$  K). Показано, что низкотемпературные магнитные свойства Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> обусловлены обменным расщеплением основного состояния (32 cm<sup>-1</sup>).

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 04-02-17346 и грантами по программам фундаментальных исследований РАН.

Благодаря особенностям своей структуры цепочечные никелаты R<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> (R — редкоземельный (P3) ион или Ү) оказались интересными модельными объектами для изучения одномерного магнетизма в системе антиферромагнитных (АФ) цепочек атомов с целочисленным спином (S = 1 для Ni<sup>2+</sup>) и кроссовера к трехмерному магнитному порядку. Как известно, одномерные изотропные (гейзенберговские) магнетики не упорядочиваются даже при T = 0: порядок разрушается флуктуациями. В 1983 г. Холдейн теоретически показал, что свойства гейзенберговской АФ-цепочки атомов существенно зависят от того, целочисленные или полуцелочисленные значения имеют спины атомов [1]. Для целочисленных спинов основное состояние — немагнитный синглет, и в спектре магнитных возбуждений имеется щель (холдейновская щель). Выводы Холдейна были подтверждены численным моделированием и экспериментами с соединениями Ni(C2H8N2)2NO2ClO4 (NENP) и CsNiCl<sub>2</sub> (см., например, [2,3]). В никелатах семейства R<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> можно плавно изменять межцепочечное взаимодействие, меняя РЗ-ион R<sup>3+</sup> или частично замещая его немагнитным ионом Y<sup>3+</sup>, что открывает новые возможности для исследования квазиодномерных холдейновских магнетиков.

Никелаты R<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> (R = Pr-Tm, Y) принадлежат к ромбической сингонии и имеют пространственную группу *Immm* ( $D_{2h}^{25}$ ) [4,5]. Наиболее характерной особенностью структуры является наличие параллельных друг другу и оси а изолированных цепочек сжатых октаздров NiO<sub>6</sub>, соединенных вершинами (рис. 1). Цепочки связаны между собой через ионы Ba<sup>2+</sup> и R<sup>3+</sup>. Ионы R<sup>3+</sup> занимают одну позицию с локальной симметрией  $C_{2v}$  (рис. 1, *b*). Соединение с R = Y (Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>) не упорядочивается по крайней мере до 100 mK [6]; его магнитная восприимчивость имеет вид кривой с широким макси-

мумом, характерной для одномерного антиферромагнетика (отсюда была получена оценка внутрицепочечного взаимодействия  $J \approx 25 \text{ meV}$  [7]), а в спектре неупругого рассеяния нейтронов наблюдается возбуждение с энергией  $\Delta \approx 10 \,\mathrm{meV}$ , которое приписывается холдейновской щели [7]. Была получена следующая оценка верхней границы для межцепочечного взаимодействия  $J': J'/J \le 5 \cdot 10^{-4}$  [8]. Таким образом, Y<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> почти идеальная модель АФ-цепочки спинов S = 1. Замена немагнитного иттрия на РЗ-элемент приводит к росту межцепочечного взаимодействия и установлению магнитного порядка. Магнитная структура как никелевой, так и РЗ-подсистемы характеризуется вектором распространения  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$  для всех соединений с  $R \neq Y$  [9]. Однако направления магнитных моментов различны в соединениях с разными РЗ-элементами. Для R = Nd, Tb, Dy, Ho магнитные моменты параллельны кристаллической оси с [9], а для соединения Er<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> они параллельны оси а [9,10]. Температуры Нееля  $T_N$ варьируются от 12.5 К для Tm2BaNiO5 до 65 К для  $Tb_2BaNiO_5$ . Для  $Nd_2BaNiO_5$   $T_N = 48 K$  [9,11,12]. Для систем  $(\mathbf{R}_{x}\mathbf{Y}_{1-x})_{2}$ BaNiO<sub>5</sub>  $(0 \le x \le 1)$   $T_{N}(x)$  плавно меняется, что позволяет детально изучать кроссовер от одномерного (1D) квантового к трехмерному (3D) классическому антиферромагнетику и поведение холдейновских возбуждений при 1D-3D-кроссовере.

Такое исследование было выполнено для семейства  $(Nd_xY_{1-x})_2BaNiO_5$  в серии работ по неупругому рассеянию нейтронов [13,14]. Другой нейтронный эксперимент (для  $Nd_2BaNiO_5$ ) был предпринят с целью исследования взаимодействия одномерных магнитных возбуждений Ni-цепочек с электронными возбуждениями P3-подсистемы [15]. Была обнаружена и качественно объяснена интерференция этих двух типов возбуждений. Построению более полной теории явления препятство-



**Рис. 1.** Структура  $Nd_2BaTiO_5(a)$  и ближайшее окружение иона  $Nd^{3+}$  в  $Nd_2BaNiO_5(b)$ . Октаэдры  $NdO_7$  соединены в цепочки вдоль оси **а** через кислород в вершине. Чтобы показать связь Ni-O-Ni в цепочках, удалены два октаэдра.

вало, как указали авторы [15], отсутствие информации об электронных состояниях  $Nd^{3+}$  в  $Nd_2BaNiO_5$ .

Такая информация необходима также для объяснения магнитных свойств Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>. На зависимости магнитной восприимчивости от температуры  $\chi(T)$  имеется лишь очень слабая особенность при температуре магнитного упорядочения  $T_N = 48$  K [11,16,17], а также ярко выраженный максимум при существенно более низкой температуре  $T_{\text{max}} = 26$  K [11,17], когда, согласно нейтронным данным, никаких изменений магнитной структуры не происходит. Возможно, максимум на зависимости  $\chi(T)$  соответствует опустошению верхней компоненты крамерсова дублета иона Nd<sup>3+</sup>, расщепленного обменными взаимодействиями в магнитоупорядоченном состоянии, аналогично случаю Er<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> [11,18]. Чтобы проверить эту гипотезу, необходимы спектроскопические исследования.

Насколько нам известно, спектроскопическая информация о соединении  $Nd_2BaNiO_5$  ограничивается сообщением о положении трех нижайших штарковских подуровней основного состояния (144, 192 и 304 сm<sup>-1</sup>), найденных по спектрам неупругого рассеяния нейтронов, зарегистрированным с разрешением  $\approx 2.5$  сm<sup>-1</sup> [15]. Настоящая работа посвящена оптической спектроскопии высокого разрешения (0.1 сm<sup>-1</sup>) соединения  $Nd_2BaNiO_5$  и для сравнения  $Nd_{0.1}Y_{1.9}BaNiO_5$ .

### 1. Эксперимент

Поликристаллические Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> образцы Nd01Y19BaNiO5 были приготовлены методом твердофазного синтеза из порошков У2О3 (99.99%) и/или Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), NiO (99.99%) и ВаСО<sub>3</sub> (99.99%), которые смешивались и прокаливались при температуре 900°С на воздухе в течение 24 h, а затем прессовались в таблетки под давлением 2500 bar. Особое внимание уделялось содержанию летучих веществ в Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $(\sim 15\%)$ . Таблетки спекались при температурах от 1000 до 1450°C на воздухе в течение 24-50 h с промежуточным измельчением. После каждой обработки образцы исследовались на рентгеновском дифрактометре. После спекания при температуре 1450°С в образце Nd<sub>0.1</sub>Y<sub>1.9</sub>BaNiO<sub>5</sub> не было выявлено примесных фаз, дифракционная картина соответствовала пространственной группе Іттт. Дифракционная картина для Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> после обработки при температуре 1350°C также указывала на группу Іттт, однако имелись следы других фаз.

Спектры диффузионного пропускания образцов  $Nd_2BaNiO_5$  с высоким разрешением (до  $0.1 \, \text{cm}^{-1}$ ) в широких спектральном  $(1600-20\,000\,\mathrm{cm}^{-1})$  и температурном (4.2–300 К) интервалах регистрировались на Фурье-спектрометре высокого разрешения ВОМЕМ DA3.002. Порошковые образцы смешивались со спиртом и наносились на подложку из BaF<sub>2</sub>. Образец помещался в криостат с парами гелия. Для спектрального диапазона  $9000-20000 \,\mathrm{cm}^{-1}$  использовался кремниевый приемник. Для диапазона  $5000-10\,000\,{\rm cm^{-1}}$  применялись два приемника InSb. Один из них стандартный; другой, специальный, устанавливался в криостате непосредственно за образцом. Диапазон 1600 $-5000 \,\mathrm{cm}^{-1}$  регистрировался с помощью ртуть-кадмий-теллурового приемника.

# 2. Оптические спектры Nd<sub>0.1</sub>Y<sub>1.9</sub>BaNiO<sub>5</sub> и Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> в парамагнитном состоянии и штарковская структура уровней иона Nd<sup>3+</sup>

На рис. 2 показан обзорный спектр пропускания поликристаллических образцов  $Nd_2BaNiO_5$  в парамагнитном состоянии. Узкие линии соответствуют f-f-переходам в ионе  $Nd^{3+}$  с основного  ${}^4I_{9/2}$  на ряд возбужденных

Мультиплет	$E, \mathrm{cm}^{-1}$		Мультиплет	$E, \mathrm{cm}^{-1}$	
	x = 1	<i>x</i> = 0.05	WIJJIDIMIJICI	x = 1	<i>x</i> = 0.05
<sup>4</sup> <i>I</i> <sub>9/2</sub>	0 (32)	0	${}^{4}F_{5/2}$	12 241 (< 2)	12 222
,	140	130		12251 (<2)	12 231
	190	180		12330 (3.7)	12 306
	302	290	$^{2}H2_{9/2}$	12 390	12 377
	$\sim 440$	440		12438	12410
${}^{4}I_{11/2}$	1901	1909		12 490	12 470
	2029	2018		12 552	12 521
	2046	2040		12 580	12 551
	2104	2100	${}^{4}F_{7/2}$	13 190 (5.3)	13 183
	2183	2178		13 200 (5.3)	13 187
	2224	2222		13 258 (4)	13 229
${}^{4}I_{13/2}$	3807		${}^{4}S_{3/2}$	13 340 (14.5)	13 318
	3970	3956		13 352 (22)	13 327
	3992 (11)	3978	${}^{4}F_{9/2}$	14390 (2)	14 379
	4029	4022		14 468 (7)	14 447
	4119	4117		14631 (14)	14 603
	4169	4160	${}^{4}G_{5/2}$	16640 (6)	16 608
	4217	4212		16743 (10)	16 699
$4I_{15/2}$	5772			16779 (7)	16738
	5912 (16)		${}^{2}G_{7/2}$	16996	16 992
	5956 (<4)		,	17015	17 026
	6163			17057	
	6220			17 168	17 132
	6248		${}^{4}G_{7/2}$	18 585	18 600
	6353		,	18625	18 704
${}^{4}F_{3/2}$	11 188 (11.4)	11 182		18 748	
	11 323	11 290	${}^{2}G_{9/2}$	19114	

Энергии штарковских уровней иона  $Nd^{3+}$  в цепочечных никелатах  $(Nd_xY_{1-x})_2$  BaNiO<sub>5</sub>, определенные по спектрам при T = 90 K (в скобках указаны обменные расщепления в ст<sup>-1</sup> для  $Nd_2$ BaNiO<sub>5</sub> при T = 5 K)



**Рис. 2.** Спектр пропускания  $Nd_2BaNiO_5$  при температуре ~ 100 К. Внизу указаны области применяемых приемников излучения (МСТ — ртуть-кадмий-теллур). Сверху представлены положения мультиплетов иона  $Nd^{3+}$  в соединении  $LaCl_3:Nd^{3+}$  [19].



**Рис. 3.** Схема расщепления уровней Nd<sup>3+</sup> в кристаллическом поле и расщепление крамерсовых дублетов в магнитоупорядоченном состоянии. Оптические переходы, которые "вымерзают" при низких температурах, указаны пунктирными линиями.



Wavenumber, cm<sup>-1</sup>

**Рис. 4.** Спектры пропускания  $(Nd_x Y_{1-x})_2 BaNiO_5$  при температуре 100 К в области переходов с основного состояния  ${}^4I_{9/2}$  иона  $Nd^{3+}$  на возбужденные (указаны в правом нижнем углу каждого фрагмента). Спектральные линии обозначены в соответствии со схемой на рис. 3.



**Рис. 5.** Спектр пропускания  $Nd_2BaNiO_5$  при различных температурах. Линии, соответствующие переходам с возбужденных подуровней мультиплета <sup>4</sup> $I_{9/2}$ , исчезают при уменьшении температуры. При 40 К видны обменные расщепления линий IA и IB.



**Рис. 6.** Заселенности возбужденных уровней с энергией  $E_i$ , вычисленные по формуле  $n_i/N = \exp(-E_i/kT)/\sum_{j=1}^{5} \exp(-E_j/kT)$  (сплошные линии), и экспериментально измеренные интенсивности спектральных линий (точки).

уровней. Для сравнения приведены положения уровней  $Md^{3+}$  в LaCl<sub>3</sub> [19]. Положения нижних уровней  ${}^{4}I_{11/2}$ ,  ${}^{4}I_{13/2}$  и  ${}^{4}I_{15/2}$  одинаковы для  $Nd_2BaNiO_5$  и LaCl<sub>3</sub>, в то время как вышележащие уровни в  $Nd_2BaNiO_5$  смещены в сторону меньших энергий по отношению к LaCl<sub>3</sub>. Такой нефелоксетический сдвиг [20,21] обусловлен большим перекрытием волновых функций возбужденных состояний  $Nd^{3+}$  с волновыми функциями лигандов в  $Nd_2BaNiO_5$ .

В кристаллическом поле с локальной симметрией  $C_{2v}$  каждый уровень свободного иона Nd<sup>3+</sup>, характеризуемый значением *J* полного момента, расщепляется на J + 1/2 крамерсовых дублета (см. схему на рис. 3). Все спектры могут быть проанализированы в рамках единственного неодимового центра. Чтобы облегчить анализ штарковских расщеплений, мы использовали разбавленное соединение Nd<sub>0.1</sub>Y<sub>1.9</sub>BaNiO<sub>5</sub>, которое не упорядочивается по крайней мере до 10 К и спектр которого не усложнен обменными расщеплениями. Спектры пропускания обоих соединений сравниваются на рис. 4. Энергии штарковских подуровней мультиплетов иона Nd<sup>3+</sup>, найденные по спектрам, представлены в таблице. Штарковские подуровни основного состояния  ${}^{4}I_{9/2}$  были определены по спектрам при повышенных температурах (рис. 5). Интенсивности линий, разгорающихся при повышении температуры, коррелируют с заселенностью возбужденных штарковских подуровней основного состояния (рис. 6). Полученные значения энергий нижайших уровней (140, 190, 302 cm<sup>-1</sup>) находятся в хорошем согласии с нейтронными данными (144, 192,  $304 \,\mathrm{cm}^{-1}$ ) [15].

Экспериментально определенные положения 54 штарковских уровней иона Nd<sup>3+</sup> в Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> могут быть использованы для анализа в рамках теории кристаллического поля.

### Обменные расщепления в спектрах Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>. Модель молекулярного поля

В магнитоупорядоченном состоянии магнитные взаимодействия снимают крамерсово вырождение ионов Nd<sup>3+</sup>, что приводит к расщеплению спектральных линий (см. схему на рис. 3). На рис. 7 показано изменение одной из линий при понижении температуры. Появляющееся при  $\sim 50$  К расщепление увеличивается, линии сужаются, так что при  $T \leq 35$  К отчетливо видны все четыре компоненты расщепленной линии, при



**Рис. 7.** Линия IA (рис. 4, *d*) при различных температурах. Обозначения соответствуют схеме на рис. 3.

1444



**Рис. 8.** Температурные зависимости расщепления  $\Delta$  основного состояния иона Nd<sup>3+</sup> (1), энергии *Е* моды 4 meV, наблюдавшейся в спектре нейтронного рассеяния (2) и магнитного момента  $m_{\rm Ni}$  (3). Зависимость  $\Delta(T)$  получена из спектроскопических измерений данной работы, E(T) и  $m_{\rm Ni}(T)$  — из экспериментов по рассеянию нейтронов [14].

этом низкочастотные компоненты "вымораживаются". Анализируя спектры, можно определить возникающие при магнитном упорядочении в кристалле обменные расщепления крамерсовых дублетов, соответствующих начальному и конечному уровням оптического перехода. Найденные по спектрам расщепления при T = 5 К приведены в таблице.

На рис. 8 показана температурная зависимость расщепления основного состояния  $\Delta(T)$ , а также температурные зависимости энергии моды 4 meV, зарегистрированной в спектре нейтронного рассеяния [14], и магнитного момента никелевой подсистемы  $m_{\rm Ni}(T)$ , определенного из нейтронных данных [14]. Из рис. 8 однозначно следует, что мода 4 meV, наблюдавшаяся в экспериментах по рассеянию нейтронов в Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> и первоначально сопоставленная со штарковским уровнем иона Nd<sup>3+</sup> [22], в действительности отвечает переходу между компонентами основного крамерсова дублета Nd<sup>3+</sup>, расщепленного магнитным взаимодействием в магнитоупорядоченном состоянии, т.е. соответствует перевороту неодимового магнитного момента, как и предполагалось в работе [12].

Для  $T < 0.9T_N$  величина расщепления основного состояния РЗ-иона в Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> пропорциональна магнитному моменту никелевой подсистемы (рис. 8), так же как и в случае Er<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> [11,18]. Это означает, что к данной системе применима модель молекулярного поля. РЗ-ионы ведут себя так, как если бы они находились в некотором эффективном магнитном поле  $B_{\rm eff}$ , созданном упорядоченной никелевой подсистемой [11,17,18]. В рамках этого приближения можно записать

$$\Delta(T) = 2m_{\rm Nd}^{(0)} B_{\rm eff}(T), \qquad (1)$$

$$B_{\rm eff}(T) = \lambda m_{\rm Ni}(T). \tag{2}$$

Здесь  $m_{\rm Nd}^{(0)}$  — магнитный момент одного иона Nd<sup>3+</sup> в основном состоянии,  $\lambda$  — константа молекулярного

поля. Взяв экспериментальные величины  $m_{\rm Nd}^{(0)} = 2.65 \mu_{\rm B}$ и  $m_{\rm Ni}^{(0)} = 1.6 \mu_{\rm B}$  из работы по рассеянию нейтронов [9], при аппроксимации нашей экспериментальной зависимости  $\Delta(T)$  с помощью уравнений (1) и (2) мы получили  $\lambda = 7.61 \mu_{\rm B}$ . Это значение достаточно хорошо согласуется с величиной, полученной в работе [17] ( $\lambda = 7.51 \mu_{\rm B}$ ) из анализа магнитной восприимчивости Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>.

При  $T > T_N$  расщепление спектральных линий не исчезает полностью. Оставшееся расщепление связано с ближним порядком. Ранее мы предположили, что температура магнитного упорядочения может быть найдена по точке перегиба на зависимости  $\Delta(T)$  [23,24]. Сравнение оптических и нейтронных данных для Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub> (рис. 8) подтверждает это предположение. На основании спектроскопических данных мы получили  $T_N = 47.5 \pm 1$  К, что согласуется со значением  $T_N = 48$  К, определенным в работах по дифракции нейтронов [9,16].

## Магнитный момент неодимовой подсистемы в магнитоупорядоченном состоянии Nd, BaNiO<sub>5</sub>

Возбужденные штарковские подуровни основного мультиплета (140, 190 ст<sup>-1</sup> и т.д.; см. таблицу) практически не заселены при  $T < T_N$ . Поэтому только основной крамерсов дублет вносит вклад в магнитный момент  $m_{\rm Nd}$  неодимовой подсистемы, и можно записать

$$m_{\rm Nd}(T) = m_{\rm Nd}^{(0)} \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = m_{\rm Nd}^{(0)} \, \text{th} \, \frac{\Delta(T)}{2kT}.$$
 (3)

Здесь  $m_{\rm Nd}(T)$  — магнитный момент на один ион Nd<sup>3+</sup>,  $n_1$  и  $n_2 = n_1 \exp(\Delta/kT)$  — соответственно заселенности нижнего и верхнего подуровней основного крамерсова дублета.



**Рис. 9.** Температурные зависимости магнитного момента  $Nd^{3+}$  в магнитоупорядоченном состоянии  $Nd_2BaNiO_5$ , полученные из спектроскопических данных по формуле (3) (1) и из данных по нейтронному рассеянию (2).

На рис. 9 показана зависимость  $m_{\rm Nd}(T)$ , вычисленная по формуле (3) с использованием спектроскопических данных по расщеплению основного состояния  $\Delta(T)$  и измеренная в нейтронном эксперименте [14]. Хорошее согласие подтверждает применимость спектроскопической методики для исследования магнитных свойств цепочечных никелатов.

Наши данные дают также прямое обоснование подхода (впервые предложенного в нашей работе [11]), примененного в [17] для вычисления магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>, и показывают, что максимум на зависимости  $\chi(T)$  при температуре  $T_{\rm max} \sim 26\,{
m K}$ (согласно [11], 30 К), существенно меньшей, чем температура магнитного упорядочения  $T_N = 47.5 \, \text{K}$ , связан с опустошением верхней компоненты основного крамерсова дублета иона Nd<sup>3+</sup>, расщепленного Nd-Ni-взаимодействиями в магнитоупорядоченном состоянии Nd<sub>2</sub>BaNiO<sub>5</sub>. С помощью этого подхода можно оценить температуру такого максимума по формуле  $kT_{\rm max} = 0.65\Delta(0)$ , не проводя вычислений всей зависимости  $\chi(T)$  [23]. Подставляя найденные по спектрам значения  $\Delta(0) = 32 \, {\rm cm}^{-1}$ , получаем оценку  $T_{\rm max} = 30 \, {\rm K}$ , что близко к наблюдаемому значению.

#### Список литературы

- [1] F.D.M. Haldane. Phys. Rev. Lett. 50, 15, 1153 (1983).
- [2] W.J.L. Buyers, R.M. Morra, R.L. Armstrong, M.J. Hogan, P. Gerlach, K. Hirakawa. Phys. Rev. Lett. 56, 4, 371 (1986).
- [3] Z. Tun, W.J.L. Buyers, A. Harrison, J.A. Rayne. Phys. Rev. B 43, 16, 13 331 (1991).
- [4] S. Schiffler, H. Müller-Buschbaum. Z. Anorg. Allg. Chem. 532, 10 (1986).
- [5] E. García-Matres, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal. J. Solid State Chem. 103, 322 (1993).
- [6] K. Kojima, A. Keren, L.P. Le, G.M. Luke, B. Nachumi, W.D. Wu, Y.J. Uemura, K. Kiyono, S. Miyasaka, H.Takagi, S. Uchida. Phys. Rev. Lett. 74, 17, 3471 (1995).
- [7] J. Darriet, L.P. Regnault. Solid State Commun. 86, 7, 409 (1993).
- [8] Guangyong Xu, J.F. Ditusa, T. Ito, K. Oka, H. Takagi, C. Broholm, G. Aeppli. Phys. Rev. B 54, 10, 6827 (1996).
- [9] E. García-Matres, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal. Eur. Phys. J. B 24, 59 (2001).
- [10] K.A. Alonso, J. Amador, J.L. Martinez, I. Rasines, J. Rodríguez-Carvajal, R. Saez-Puche. Solid State Commun. 76, 4, 467 (1990).
- [11] G.G. Chepurko, Z.A. Kazei, D.A. Kudrjavtsev, R.Z. Levitin, B.V. Mill, M.N. Popova, V.V. Snegirev. Phys. Lett. A 157, *1*, 81 (1991).
- [12] A. Zheludev, J.M. Tranquada, T. Vogt, D.J. Buttrey. Phys. Rev. B 54, 9, 6437 (1996).
- [13] T. Yokoo, A. Zheludev, M. Nakamura, J. Akimitsu. Phys. Rev. B 55, 17, 11516 (1997).
- [14] T. Yokoo, S.A. Raymond, A. Zheludev, S. Maslov, E. Ressouche, I. Zaliznyak, R. Erwin, M. Nakamura, J. Akimitsu. Phys. Rev. B 58, 21, 14424 (1998).
- [15] A. Zheludev, S. Maslov, T. Yokoo, J. Akimitsu, S. Raymond, S.E. Nagler, K. Hirota. Phys. Rev. B 61, 17, 11601 (2000).

- [16] A. Zheludev, J.P. Hill, D.J. Buttrey. Phys. Rev. B 54, 10, 7216 (1996).
- [17] E. García-Matres, J.L. García-Munos, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal. J. Magn. Magn. Mater. 149, 363 (1995).
- [18] M.N. Popova, S.A. Klimin, E.P. Chukalina, B.Z. Malkin, R.Z. Levitin, B.V. Mill, E. Antic-Fedancev. Phys. Rev. B 68, 15, 155 103 (2003).
- [19] G.H. Dieke. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. Interscience, N.Y. (1968). P. 142.
- [20] P. Caro, O. Beaury, E. Antic. J. de Phys. 37, 671 (1976).
- [21] E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Caro. New J. Chem. 11, 6, 467 (1987).
- [22] A. Zheludev, J.M. Tranquada, T. Vogt, D.J. Buttrey. Phys. Rev. B 54, 10, 7210 (1996).
- [23] M.N. Popova. Proc. SPIE 2706, 182 (1996).
- [24] M.N. Popova. J. Alloys Comp. 275–277, 142 (1998).