

02

Исследование магнитных свойств ферроборатов неодима и самария методом спектроскопического эрбиевого зонда

© Е.П. Чукалина¹, А. Яблуновский², И.А. Гудим³

¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701 Долгопрудный, Россия

³ Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН,
660036 Красноярск, Россия

e-mail: echukalina@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

В окончательной редакции 22.07.2021 г.

Принята к публикации 07.08.2021 г.

Методом эрбиевого спектроскопического зонда исследованы ферробораты $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, активированные 1% эрбия, со структурой хангита (пространственная группа симметрии $R32$). Из анализа температурной зависимости спектров пропускания в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} установлено, что оба исследуемых соединения антиферромагнитно упорядочиваются при $T_N \approx 33$ К в легкоплоскостную магнитную структуру. Не обнаружено других фазовых переходов.

Ключевые слова: мультиферроики, оптическая спектроскопия, кристаллы с редкими землями, крамерсовские ионы.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51896.23-21

Введение

Метод эрбиевого спектроскопического зонда (см., например, [1,2]) был разработан в группе М.Н. Поповой и успешно применен для исследования магнитных фазовых переходов и типов магнитных структур в нескольких семействах изоэлектронных оксидных соединений, а именно в „голубых“ $R_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [3,4]) и „зеленых“ $R_2\text{BaCuO}_5$ [5–7]) сопутствующих фазах высокотемпературных сверхпроводников типа 1-2-3, в никелатах $R_2\text{BaNiO}_5$ [8–11] (здесь R — редкоземельный (РЗ) элемент или иттрий). В работах [12–14] этим методом были исследованы также соединения $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Eu} - \text{Er}, \text{Y}$) из семейства РЗ ферроборатов со структурой хангита и получена информация о типах реализующихся в них магнитных структур. Эта информация была позже подтверждена результатами нейтронных экспериментов. Исследования методом эрбиевого зонда для ферроборатов неодима и самария, $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, до сих пор не проводились. Они выполнены в настоящей работе.

Информация о структуре и свойствах $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Ферробораты неодима и самария кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии с пространственной группой симметрии $R32$. Кристалл $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ антиферромагнитно упорядочивается при температуре $T_N = 32 \pm 1$ К [15–17]. Комплексные исследования

магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств [17,18] и спектроскопическое исследование ориентированных монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [15] показали, что ниже температуры Нееля T_N моменты ионов Fe^{3+} упорядочиваются в ab плоскости, перпендикулярной оси c кристалла. Легкоплоскостной характер антиферромагнитной структуры был подтвержден в экспериментах по рассеянию нейтронов [19]. Магнитные свойства ферробората самария были объяснены на основе параметров кристаллического поля и параметров обменного взаимодействия между РЗ ионами и ионами железа [20]. Параметры были получены из экспериментального и теоретического исследования штарковской структуры мультиплетов иона Sm^{3+} в кристаллах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах [20].

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, проведенное в работе [21], показало наличие максимума при 32 К, связанного с антиферромагнитным упорядочением подсистемы ионов железа, и особенности при 6 К. Авторы предположили, что низкотемпературная особенность связана с трехмерным антиферромагнитным упорядочением как в подрешетке Fe^{3+} , так и в подрешетке Nd^{3+} . Позже в спектроскопическом исследовании $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [22] было установлено магнитное упорядочение при 33 К, а особенность при 6 К связана с перераспределением населенностей расщепленных крамерсовских дублетов иона Nd^{3+} . В работе [23] по исследованию магнитных и термодинамических свойств

монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с учетом спектроскопических данных показано, что низкотемпературная особенность при 6 К на температурной зависимости магнитной восприимчивости и аномалия Шоттки при 4 К на температурной зависимости теплоемкости связаны не с магнитным упорядочением РЗ подсистемы, а с перераспределением населенностей компонент крамеровских дублетов иона Nd^{3+} , расщепленных обменным взаимодействием. На основе анализа температурного поведения широкодиапазонных спектров пропускания в линейно-поляризованном свете в области переходов в ионе Nd^{3+} в кристалле $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ был выполнен расчет по теории кристаллического поля (КП) [24]. Из расчета были получены, в частности, физически обоснованные параметры КП, а также волновые функции и g -факторы для штарковских уровней иона Nd^{3+} . Результаты расчета указывают на первостепенную роль магнитной анизотропии РЗ ионов в установлении того или иного типа магнитной структуры [24].

Что касается исследований магнитной структуры $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, то в опубликованных статьях встречаются противоречивые данные. В работе [25] проводились измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости, рентгеноструктурные исследования и эксперименты по дифракции неполяризованных нейтронов на порошковых и монокристаллических образцах ферробората неодима. Было определено, что при 1.6 К магнитный момент подсистемы ионов Fe^{3+} составляет $4.9 \mu\text{B}$, что близко к моменту свободных ионов железа. Магнитный момент подсистемы ионов Nd^{3+} , по-видимому, насыщается из-за эффектов кристаллического поля, достигая $2.7 \mu\text{B}$. Магнитные измерения указывают на антиферромагнитное упорядочение при температуре Нееля 30.5 К. В работе [25] было также обнаружено резкое увеличение магнитного момента подсистемы ионов Nd^{3+} примерно при 15 К, которое предположительно связали с фазовым переходом из соразмерной в несоразмерную фазу. В работе [26] было проведено исследование монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при помощи нейтронографии и сферической нейтронной поляриметрии. Результаты нейтронографии показывают, что ниже $T_N = 30 \text{ K}$ магнитные моменты Fe^{3+} и Nd^{3+} лежат в базисной плоскости ab , упорядочены ферромагнитно в одной плоскости и антиферромагнитно в соседних вдоль оси c плоскостях. В работе [26] уточняется, что ниже температуры $T_{IC} = 13.5 \text{ K}$ магнитная структура переходит в несоразмерную антиферромагнитную спираль вдоль оси c с периодом примерно 1140 \AA .

Эксперимент

Исследуемые в настоящей работе монокристаллы $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) были выращены раствор-расплавным методом с использованием флюса на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [27]. Выращивание велось в групповом режиме на затравках, полученных предварительно в

режиме спонтанного зарождения. Кристаллодержатель с четырьмя затравками опускался в тигель с раствор-расплавом и вращался с заданной частотой 30 rpm. Таким образом, процесс роста длился от 10 до 15 суток, при этом температура раствор-расплава понижалась с нарастающим темпом $0.04\text{--}0.125 \text{ K/h}$, так чтобы скорость роста кристаллов не превышала 1 mm в сутки. Аналогичным методом, но на основе флюса Li_2WO_4 , были получены монокристаллы $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%). Выращенные монокристаллы имели хорошее оптическое качество и зеленую окраску, характерную для ферроборатов. Из них были вырезаны и отполированы неориентированные пластинки толщиной 2.2 mm и 4.42 mm для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) соответственно.

Спектры поглощения регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в спектральной области от 5000 до 10000 cm^{-1} со спектральным разрешением до 0.1 cm^{-1} . Температурные измерения проводились как с помощью оптического заливного гелиевого криостата, так и криостата замкнутого цикла Cryomech ST 403 в диапазоне температур от 4 до 300 К. Контроль и стабилизация температуры образца, находящегося в криостате, осуществлялись через двухканальный термоконтроллер Scientific Instruments 9700.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 изображены спектры пропускания кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ (1 at.%) в области переходов со штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} на штарковские уровни возбужденного мультиплета $^4I_{13/2}$ при четырех температурах (50, 31, 20 и 5 К).

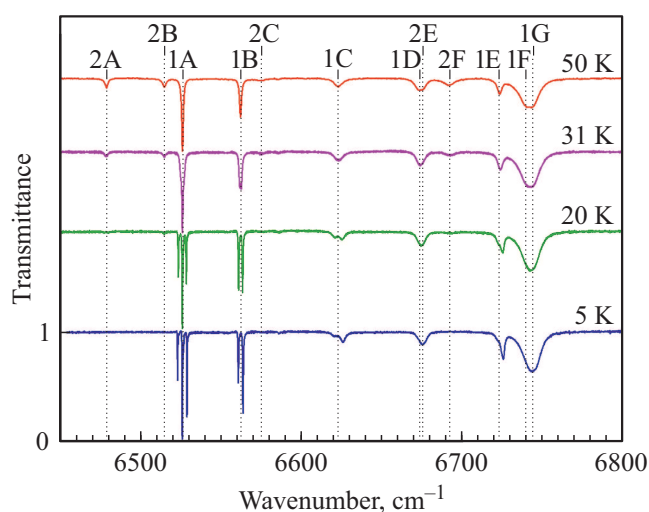


Рис. 1. Спектры пропускания кристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ (1 at.%) в области переходов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} . Спектры при разных температурах смещены по вертикали друг относительно друга. Обозначения спектральных линий приведены в соответствии со схемой на рис. 2.

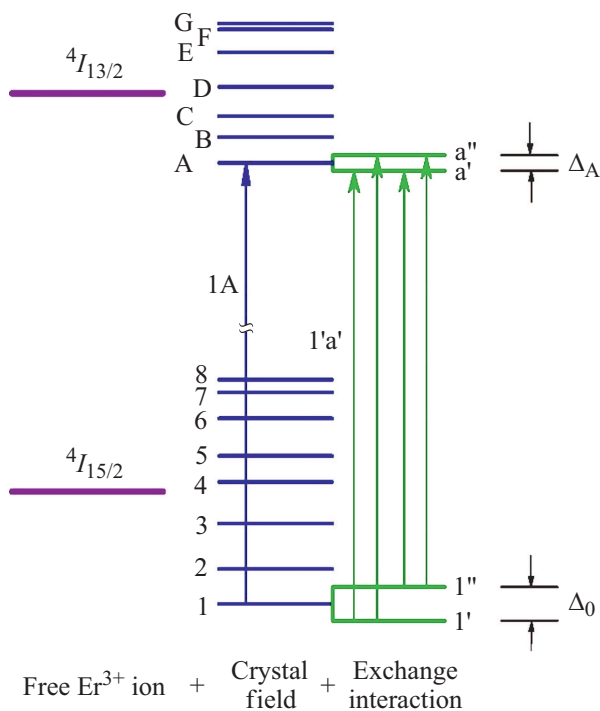


Рис. 2. Схема штарковских уровней основного $4I_{15/2}$ и возбужденного $4I_{13/2}$ мультиплетов иона Er^{3+} в кристаллическом поле и обменные расщепления кramerсовских дублетов в магнитоупорядоченном состоянии кристалла.

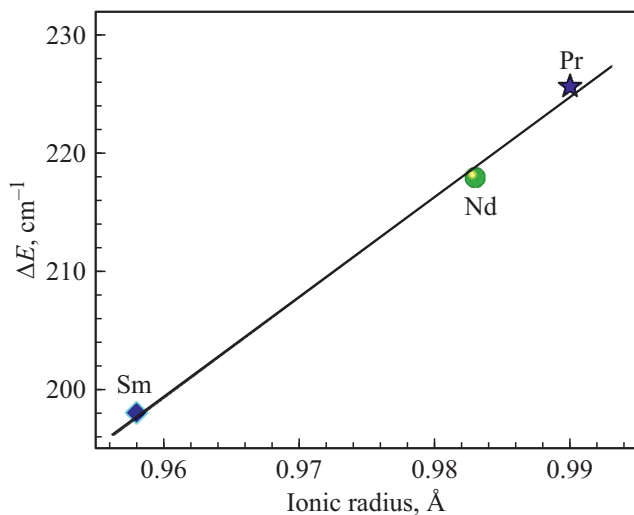


Рис. 3. Зависимость расщепления ΔE мультиплета $4I_{13/2}$ зондового иона Er^{3+} в кристаллах $RFe_3(BO_3)_4:Er^{3+}$ ($R = Pr, Nd, Sm$, указаны на рисунке) от ионного радиуса иона R^{3+} .

В кристаллическом поле энергетические уровни свободного R^3 иона в общем случае расщепляются на $(2J + 1)$ штарковских уровней (J — полный момент системы). Ион Er^{3+} ($4f^{11}$) является кramerсовским, и его уровни энергии остаются двукратно вырожденными в отсутствие магнитного поля. При температуре Нееля $T_N = 33$ К кристалл $NdFe_3(BO_3)_4$ магнитно упорядочи-

вается за счет обменных Fe–Fe-взаимодействий. При этом в возникающем эффективном магнитном поле происходит снятие кramerсовского вырождения, и каждый штарковский уровень иона эрбия расщепляется на два подуровня. На рис. 2 представлена схема штарковских расщеплений основного $4I_{15/2}$ и первого возбужденного $4I_{13/2}$ уровней свободного иона Er^{3+} в кристаллическом поле, а также расщепления кramerсовских дублетов за счет обменного Er–Fe-взаимодействия при $T < T_N$. Штарковские уровни основного мультиплета $4I_{15/2}$ обозначены арабскими цифрами, а возбужденных — заглавными латинскими буквами.

На схеме обозначен переход 1A со штарковского уровня 1 мультиплета $4I_{15/2}$ на уровень A мультиплета $4I_{13/2}$. При магнитном упорядочении снимается кramerсовское вырождение дублетов: уровень 1 расщепляется на кramerсовские подуровни $1'$ и $1''$, а уровень A — на a' и a'' . Тогда спектральная линия, соответствующая переходу 1A, расщепляется в общем случае на четыре компоненты, относящиеся к переходам $1'a'$, $1''a'$, $1''a''$ и $1'a''$. Обменное расщепление основного уровня обозначим Δ_0 , возбужденного уровня A — Δ_A .

На рис. 3 приведена зависимость расщепления ΔE мультиплета $4I_{13/2}$ зондового иона Er^{3+} от ионного радиуса иона R^{3+} для ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4:Er^{3+}$ ($R = Sm, Nd, Pr$ [28]), имеющих структуру $R32$. Зависимость $\Delta E(T)$ носит линейный характер. Уменьшение ионного радиуса приводит к уменьшению расстояний $R-O$ и, следовательно, к увеличению перекрытия волновых функций иона Er^{3+} и соседних лигандов. Сила кристаллического поля увеличивается, что вызывает увеличение расщепления мультиплетов иона Er^{3+} [29,30].

Далее обратимся к спектрам зондового иона эрбия в магнитоупорядоченном состоянии ферроборатов самария и неодима. На рис. 4 приведены спектральные линии 1A и 1B в области перехода $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} в $SmFe_3(BO_3)_4:Er^{3+}$ и $NdFe_3(BO_3)_4:Er^{3+}$ при различных температурах.

Ниже температуры Нееля T_N упорядоченные магнитные моменты железа создают эффективное магнитное поле на ионах эрбия, что приводит к снятию вырождения штарковских уровней (кramerсовских дублетов) иона Er^{3+} и расщеплению соответствующих спектральных линий в исследуемых соединениях. Линия 1A иона Er^{3+} в кристаллическом поле ферробората неодима расщепляется на три компоненты, что указывает на одинаковые величины расщепления Δ_0 основного состояния и расщепления Δ_A первого возбужденного уровня A мультиплета $4I_{13/2}$.

Для центральной компоненты линии 1A иона Er^{3+} в кристаллическом поле $SmFe_3(BO_3)_4$ наблюдается слабовыраженное плечо, что позволяет разделить линию на четыре компоненты. Обозначения на рис. 4 соответствуют схеме рис. 2. Анализ расщепления спектральных линий 1A при различных температурах позволил определить обменные расщепления основного состояния Δ_0 мультиплета $4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в $SmFe_3(BO_3)_4$

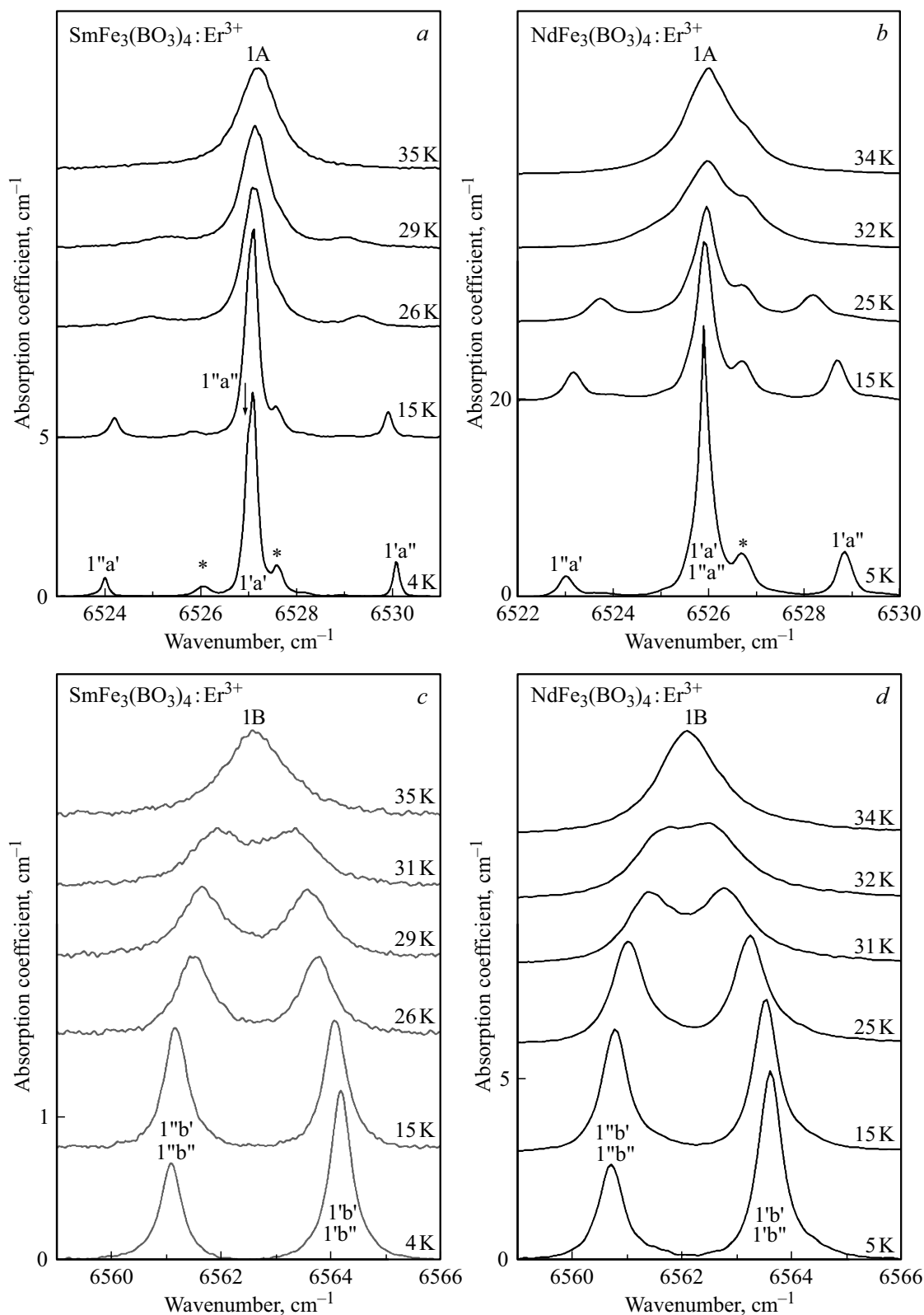


Рис. 4. Линии поглощения 1A (a, b) и 1B (c, d) в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} в кристаллах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) (a, c) и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) (b, d). Спектры при разных температурах смещены по вертикали друг относительно друга. Звездочкой (*) обозначены линии примеси.

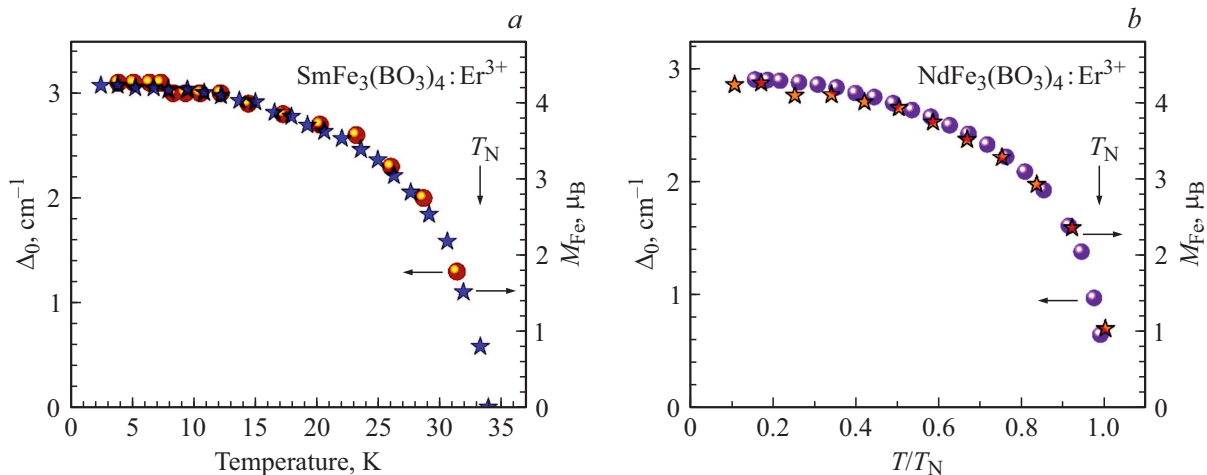


Рис. 5. Температурные зависимости обменного расщепления основного кramerсовского дублета Δ_0 иона Er^{3+} (кружки) в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) (a) и в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) (b) и величины магнитных моментов M_{Fe} ионов Fe^{3+} (звездочки) по данным измерений рассеяния нейтронов в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (a) [19] и в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (b) [26].

Обменные расщепления (cm^{-1}) основного состояния Δ_0 и уровней А и В первого возбужденного мультиплета $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} – Δ_A и Δ_B соответственно, в кристаллических полях ферроборатов неодима, самария и празеодима

Обменное расщепление уровня	$\text{NdFe}(\text{BO}_3)_4$	$\text{SmFe}(\text{BO}_3)_4$	$\text{PrFe}(\text{BO}_3)_4$ [28]
Δ_0	2.9	3.08	1.49
Δ_A	2.9	3.01	3.9
Δ_B	~ 0.0	~ 0.0	–

и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Полученные результаты в сравнении с данными по $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [28] представлены в таблице.

Линия 1В расщепляется на две компоненты, что свидетельствует о пренебрежимо малом значении расщепления уровня В мультиплета $^4I_{13/2}$. Это подтверждается тем фактом, что расщепление линии 1В при 5 К равно значению Δ_0 .

На рис. 5 приведена температурная зависимость $\Delta_0(T)$ расщепления основного состояния иона Er^{3+} для исследуемых соединений. Аппроксимация этой зависимости к нулю дает температуру магнитного упорядочения $T_N = 33 \pm 1$ К как для $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, так и для $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, что неплохо согласуется с литературными данными. Сравнение спектроскопических результатов по расщеплению основного состояния зондового иона Er^{3+} с данными по величине магнитного момента железа, полученными из экспериментов по рассеянию нейтронов в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [19] и в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [26], также представленное на рис. 5, подтверждает гипотезу эффективного магнитного поля на ионах эрбия, пропорционального магнитному моменту железа M_{Fe} .

Таким образом, обосновывается применимость метода эрбиевого спектроскопического зонда для исследова-

ния магнитных фазовых переходов и типов магнитных структур в ферроборатах. Сравним величины обменного расщепления Δ_0 основного кramerсовского дублета иона Er^{3+} при $T = 5$ К в исследуемых ферроборатах $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) и $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%), приведенные в таблице, со значением $\Delta_0 = 1.46 \text{ cm}^{-1}$ для легкоосного магнетика $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 at.%) [28]. Отметим, что все три соединения имеют кристаллическую структуру $R32$. Величина Δ_0 для легкоплоскостных ферроборатов неодима и самария приблизительно в 2 раза больше, чем для легкоосного ферробората празеодима. В проведенных ранее исследованиях типов магнитных структур методом эрбиевого спектроскопического зонда ферроборатов со структурой $P3_121$ такое соотношение для Δ_0 в соединениях с легкоплоскостной и легкоосной магнитной структурой примерно сохраняется, однако абсолютные значения другие [14], что можно объяснить другой симметрией РЗ центра (D_3 для соединений с пространственной группой $R32$ и C_2 — с группой $P3_121$). В отличие от исследованных ранее РЗ ферроборатов со структурой $P3_121$ в случае соединений $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, имеющих структуру $R32$, отсутствуют магнитонезвивалентные позиции для РЗ ионов при температурах ниже T_N . В связи с этим спектральные линии, соответствующие поглощению в ионах Er^{3+} , более узкие, чем аналогичные линии в спектрах магнитоупорядоченных ферроборатов со структурой $P3_121$.

Поскольку в работе [26] по рассеянию нейтронов в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ говорилось о фазовом переходе в несоответствующую фазу при температуре $T_{\text{IC}} = 13.5$ К, представляло интерес провести детальное исследование температурных зависимостей характеристик спектральных линий на предмет поиска особенностей, которые могли бы свидетельствовать о дополнительных фазовых переходах. Мы построили температурные зависимости сдвига

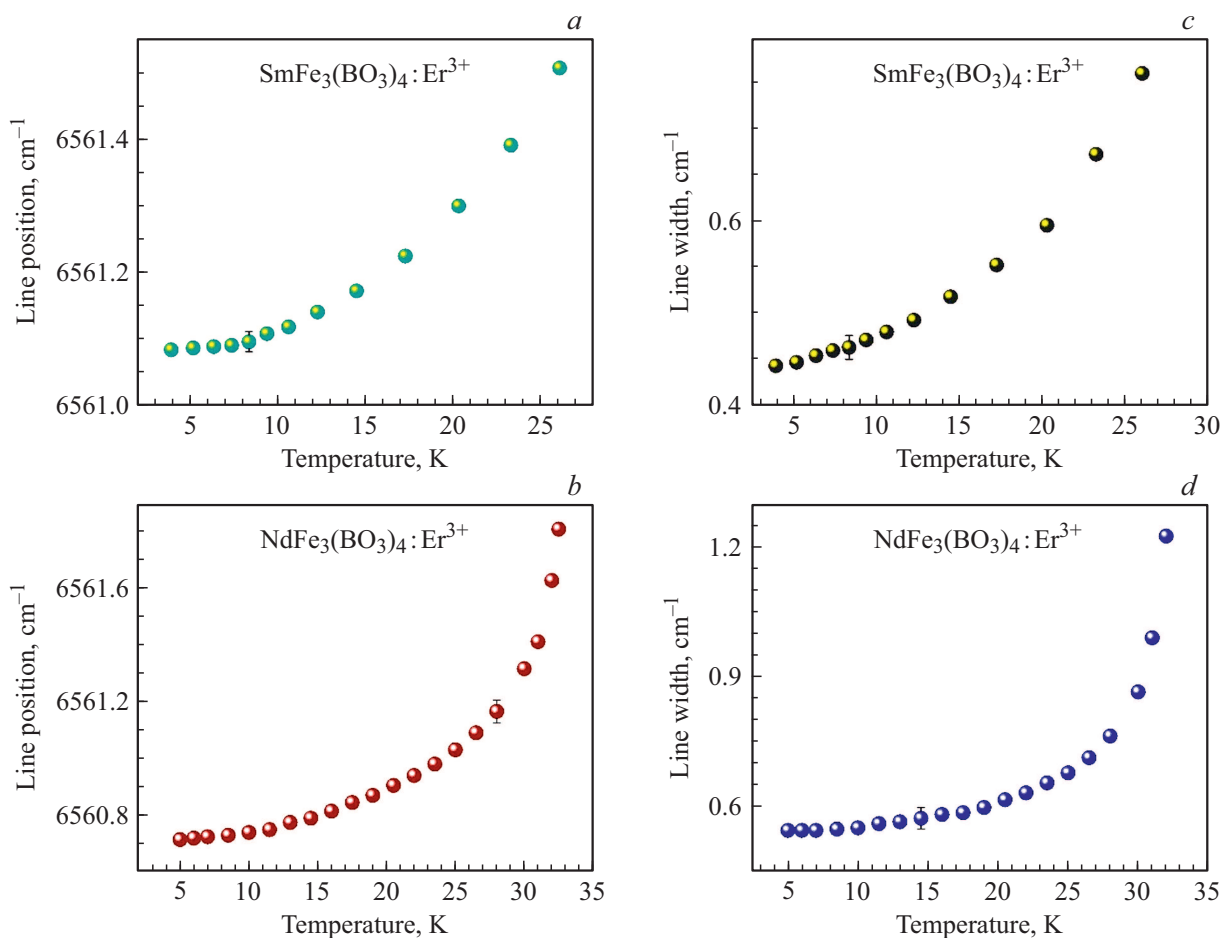


Рис. 6. Температурные зависимости положения (*a, b*) и полуширины (*c, d*) низкочастотной компоненты линии 1В иона Er³⁺ в кристаллическом поле SmFe₃(BO₃)₄:Er (1 at.%) (*a, c*) и NdFe₃(BO₃)₄:Er (1 at.%) (*b, d*).

и полуширины низкочастотной компоненты линии 1В иона Er³⁺ в SmFe₃(BO₃)₄:Er (1 at.%) и NdFe₃(BO₃)₄:Er (1 at.%). Они показаны на рис. 6. На представленных зависимостях отсутствуют какие-либо особенности в области температур 13–15 К как для SmFe₃(BO₃)₄, так и для NdFe₃(BO₃)₄. Таким образом, спектры эрбиевого зонда в ферроборатах неодима и самария не позволяют обнаружить какие-либо дополнительные фазовые переходы в этих соединениях.

Заключение

Исследованы температурные зависимости спектров поглощения в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионе Er³⁺ в ферроборатах NdFe₃(BO₃)₄:Er (1 at.%) и SmFe₃(BO₃)₄:Er (1 at.%), кристаллическая структура которых описывается пространственной группой *R*32 вне зависимости от температуры. Оба этих соединения демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 33 \pm 1$ К. Других фазовых переходов не зарегистрировано. Проведено сравнение с данными по легкоосному магнетику PrFe(BO₃)₄, изученному ранее методом эрбиевого спектроскопического зонда. Показано, что

метод может быть успешно применен, чтобы различить легкоосный и легкоплоскостной типы магнитного упорядочения в ферроборатах со структурой *R*32 (ранее такой вывод был сделан относительно ферроборатов со структурой *P*3₁21 [12–14]).

Благодарности

Работа выполнена на Уникальной Научной Установке (УНУ) ИСАН „Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения“ (УНУ МШСВР ИСАН), <http://www.ckp-rf.ru/usu/508571>

Авторы благодарны К.Н. Болдыреву за помощь при регистрации части спектров пропускания и С.А. Климину за важные замечания по рукописи. Выражаем благодарность М.Н. Поповой за плодотворное руководство тематикой, мудрое наставничество молодежи, ценные обсуждения и замечания по рукописи.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00413).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] M.N. Popova. *J. Alloys and Compounds*, **275–277**, 142 (1998). DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00292-8
- [2] M.N. Popova. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Elsevier, 2001), p. 3786-3790.
- [3] M.N. Popova, I.V. Paukov, M.N. Popova, Ja. Zoubkova. *Sol. State Commun.*, **79** (7), 569 (1991). DOI: 10.1016/0038-1098(91)90911-E
- [4] M.N. Popova, S.A. Klimin, R. Troć, Z. Bukowski. *Solid State Commun.*, **102** (1), 71 (1997). DOI: 10.1016/S0038-1098(96)00700-4
- [5] N.I. Agladze, G.G. Chepurko, M.N. Popova, E.P. Hlybov. *Phys. Lett. A.*, **133** (4–5), 260 (1988). DOI: 10.1016/0375-9601(88)91028-6
- [6] I.V. Paukov, M.N. Popova, B.V. Mill'. *Phys. Lett. A.*, **169** (1–2), 301 (1992). DOI: 10.1016/0375-9601(92)90463-V
- [7] М. Баран, С.А. Климун, Р.З. Левитин, Б.В. Милль, М.Н. Попова, Р. Шумчак. *ЖЭТФ*, **111** (1), 318 (1997) [M. Baran, R. Szumczak, S.A. Klimin, M.N. Popova, R.Z. Levitin, B.V. Mill'. *JETP*, **84**, 175 (1997). DOI: 10.1134/1.558265].
- [8] Yu.A. Hadjiiskii, R.Z. Levitin, B.V. Mill', I.V. Paukov, M.N. Popova, V.V. Snegirev. *Solid State Commun.*, **85** (9), 743 (1993). DOI: 10.1016/0038-1098(93)90663-8
- [9] Yu.A. Hadjiiskii, I.V. Paukov, M.N. Popova, B.V. Mill'. *Phys. Lett. A.*, **189** (1–2), 109 (1994). DOI: 10.1016/0375-9601(94)90827-3
- [10] M.N. Popova, Yu.A. Hadjiiskii, I.V. Paukov, B.V. Mill'. *Phys. Lett. A.*, **203** (5–6), 412 (1995). DOI: 10.1016/0375-9601(95)00391-F
- [11] S.A. Klimin, A.S. Galkin, M.N. Popova. *Phys. Lett. A.*, **376** (23), 1861 (2012). DOI: 10.1016/j.physleta.2012.03.013
- [12] M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, L.N. Bezmaternykh. *JMMM*, **300** (1), e440-e443 (2006). DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.10.187
- [13] T.N. Stanislavchuk, E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *Phys. Lett. A.*, **368** (5), 408–411 (2007). DOI: 10.1016/j.physleta.2007.04.044
- [14] M.N. Popova. *JMMM*, **321** (7), 716 (2009). DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.11.033
- [15] E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *Phys. Lett. A.*, **374** (15–16), 1790 (2010). DOI: 10.1016/j.physleta.2010.02.018
- [16] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камиллов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. *Физ. Низк. Темп.*, **36** (6), 640 (2010). [A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakov, S.S. Krotov, K.I. Kamilov, V.Yu. Ivanov, A.A. Mukhin, A.K. Zvezdin, A.M. Kuz'menko, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov. *Low Temp. Phys.*, **36** (6), 511 (2010). DOI: 10.1063/1.3457390].
- [17] 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) [A.A. Mukhin, G.P. Vorob'ev, V.Yu. Ivanov, A.M. Kadomtseva, A.S. Narizhnaya, A.M. Kuz'menko, Yu.F. Popov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *JETP Letters*, **93** (5), 275 (2011). DOI: 10.1134/S0021364011050079].
- [18] Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, И.А. Гудим. *ЖЭТФ*, **138** (2), 226 (2010). [Yu.F. Popov, A.P. Pyatakov, A.M. Kadomtseva, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, A.A. Mukhin, V.Yu. Ivanov, I.A. Gudim. *JETP*, **111** (2), 199 (2010). DOI: 10.1134/S1063776110080066].
- [19] C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **24** (38), 386002 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/38/386002
- [20] М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, Д.А. Ерофеев, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. *ЖЭТФ*, **145** (1), 128 (2014). DOI: 10.7868/S0044451014010131 [M.N. Popova, E.P. Chukalina, B.Z. Malkin, D.A. Erofeev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *JETP*, **118** (1), 111 (2014). DOI: 10.1134/S1063776114010142].
- [21] J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero. *Chem. Mater.*, **9** (1), 237 (1997). DOI: 10.1021/cm960313m
- [22] E.P. Chukalina, D.Yu. Kuritsin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, S.A. Kharlamova, V.L. Temerov. *Phys. Lett. A.*, **322** (3–4), 239 (2004). DOI: 10.1016/j.physleta.2003.12.062
- [23] N. Tristan, R. Klinger, C. Hess, B. Buchner, E. Popova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh. *JMMM*, **316** (2), e621 (2007). DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.03.046
- [24] M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov, E. Antic-Fidancev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov. *Phys. Rev. B.*, **75** (22), 224435 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.224435
- [25] P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, V. Temerov, D. Velikanov. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **18** (34), 7975 (2006). DOI: 10.1088/0953-8984/18/34/010
- [26] M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh. *Phys. Rev. B.*, **81** (9), 094429 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.094429
- [27] I.A. Gudim, E.V. Eremin, V.L. Temerov. *J. Crystal Growth.*, **312** (16–17), 2427 (2010). DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2010.05.013
- [28] M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh. *Phys. Rev. B.*, **80** (19), 195101 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.195101
- [29] P. Caro, O. Beaury, E. Antic. *J. de Physique*, **37** (6), 671 (1976).
- [30] E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, P. Caro. *New J. Chem.*, **11** (6), 467 (1987).