

СЛАБЫЙ ФЕРРОМАГNETИК БОРАТ ЖЕЛЕЗА FeVO_3 . КЛАССИЧЕСКИЙ ОБЪЕКТ ДЛЯ МАГNETИЗМА И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

*С. Г. Овчинников**, *В. В. Руденко***, *Н. В. Казак*, *И. С. Эдельман*, *В. А. Гавричков*

*Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук —
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 31 января 2020 г.,
после переработки 4 марта 2020 г.
Принята к публикации 5 марта 2020 г.

Простые решетка и магнитная структура, высокая температура Нееля, узкие линии антиферромагнитного в FeVO_3 и электронного парамагнитного резонанса в серии изоструктурных диамагнитных аналогов $\text{MVO}_3:\text{Fe}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Lu}$) делают борат железа уникальным объектом для исследований и приложений. Этот кристалл является модельным для многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, включая спиновые кроссоверы и металлизацию при мегабарных давлениях, проявление многоэлектронных эффектов в оптике и рентгеновской спектроскопии. Приводится обзор работ последнего времени по исследованиям свойств FeVO_3 .

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 100-летию А. С. Боровика-Романова

DOI: 10.31857/S0044451020070160

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы FeVO_3 имеют две антиферромагнитные подрешетки с небольшим углом скоса между ними и являются типичным примером слабых ферромагнетиков, открытие и исследование которых связано с именем А. С. Боровика-Романова и его работами второй половины 1950-х гг., в которых был обнаружен слабый ферромагнитный момент в карбонатах переходных металлов с ромбоэдрической структурой кальцита MCO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) [1], изоструктурных борату железа FeVO_3 . До этих работ слабый ферромагнетизм наблюдался только в природных, т. е. довольно грязных, кристаллах гематита и приписывался примесям. Применение высокочувствительной экспериментальной техники и использование в эксперименте синтетических кристаллов высокого качества позволили Боровику-Романову глубоко исследовать это необычное явление и показать, что наблюдаемый магнетизм есть

внутреннее свойство антиферромагнитной структуры, не связанное с загрязнением образцов, а также выдвинуть неожиданную для того времени идею о том, что в этих антиферромагнетиках спины не точно коллинеарны. В работе [1] и других работах А. С. Боровика-Романова [2–4] экспериментально исследованы основные статические и резонансные свойства ромбоэдрических кристаллов MCO_3 , а также гематита, и заложены основы феноменологического описания слабого ферромагнетизма.

Соединение FeVO_3 впервые синтезировано в 1963 г. Берналом с соавторами [5] при исследовании реакций между окислами металлов и окислом бора. Авторы описали технологию раствор-расплавной кристаллизации тонких желто-зеленых монокристаллических пластинок (в частности состава $\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{VO}_3$) с использованием борат-свинцового растворителя. В России (вернее, в СССР) кристаллы бората железа впервые были синтезированы в 1972 г. В. Н. Селезневом и В. В. Руденко в Институте физики им. Л. В. Киренского [6], кристаллы были сразу же востребованы исследователями ведущих научных учреждений страны [7–9]. Позднее Селезнев и Руденко перенесли разработанную ими технологию в Таврический

* E-mail: sgo@iph.krasn.ru

** E-mail: rvv@iph.krasn.ru

университет им. В. И. Вернадского (Симферополь). К настоящему времени крупные объемные кристаллы бората железа синтезированы методом газового транспорта Дилем с соавторами [10] и из раствора-расплава Безматерных с соавторами [11] (см. также [12, 13]). В последнее время в Крымском федеральном университете им. В. И. Вернадского успешно синтезированы тонкие пленки FeVO_3 на монокристаллических подложках GaVO_3 [14].

Кристаллы FeVO_3 занимают особое место в семействе боратов. Это соединение имеет простую решетку тригональной симметрии (структура кальцита), пространственной группы $R\bar{3}c$, высокую температуру Нееля (348 К), узкие линии антиферромагнитного резонанса и серию изоструктурных диамагнитных аналогов. Изоструктурные кристаллы немагнитных аналогов MVO_3 ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Lu}$) с примесью Fe^{3+} использованы при исследовании электронного парамагнитного резонанса для количественного описания анизотропии магнитоупорядоченных кристаллов FeVO_3 [15]. Хотя борат железа хорошо изучен, до сих пор этот кристалл привлекает внимание исследователей как удобный объект для изучения новых магнитных свойств, проявляющихся, в частности, в экспериментах по сверхбыстрой магнитной динамике [16] и при сверхвысоких давлениях [17]. Кроме того, исследования магнитных свойств кристаллов FeVO_3 как модельных объектов позволяют углубить наши представления о природе магнитной анизотропии, в частности, о взаимодействии Дзялошинского – Мория [18]. Различные эксперименты на этих кристаллах [19–22] выполнены для стимулирования и проверки многоэлектронной теории электронной структуры диэлектриков Мотта – Хаббарда, развиваемой под названием обобщенного метода сильной связи [23–26].

В настоящей работе мы приводим краткий обзор результатов исследований кристаллов FeVO_3 как опубликованных в литературе за последнее время, так и полученных в нашей группе. Статья имеет следующую структуру. В разд. 2 обсуждаются результаты по определению величины и знака взаимодействия Дзялошинского – Мория, в разд. 3 — новые данные о природе магнитной анизотропии. Раздел 4 посвящен обзору литературных данных по магнитоупругим колебаниям, в разд. 5 приведены теоретические и экспериментальные результаты по электронной структуре, в разд. 6 рассматриваются изменения магнитных и электронных свойств при спиновом кроссовере в фазе высоких и сверхвысоких давлений.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА И ВЕЛИЧИНЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЗЯЛОШИНСКОГО – МОРИЯ

Борат железа имеет простую решетку со структурой кальцита. На ромбоэдрическую ячейку приходится два иона трехвалентного железа, которые связаны антиферромагнитно с небольшим скосом подрешеток, обусловленным взаимодействием Дзялошинского – Мория (DM). В двухподрешеточном антиферромагнетике с четной относительно главной оси антиферромагнитной структурой энергия взаимодействия Дзялошинского – Мория $\mathbf{D}[\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2]$ характеризуется вектором \mathbf{D} , здесь \mathbf{s}_1 и \mathbf{s}_2 — спины соседних ионов, принадлежащих к разным магнитным подрешеткам. Следует отметить, что обычно из экспериментов определяется только модуль вектора \mathbf{D} . Недавно Дмитриенко с соавторами [18], используя экспериментальный подход, основанный на интерференции магнитного и резонансного рассеяния рентгеновских лучей, дополненной вращением антиферромагнитных моментов внешним магнитным полем, определили знак вектора Дзялошинского – Мория в FeVO_3 ; эти результаты были подробно рассмотрены в нашем обзоре [15], в настоящей статье мы уделим больше внимания некоторым работам, опубликованным позднее. Авторы [27] количественно объяснили не только знак, но и величину взаимодействия Дзялошинского – Мория в слабых ферромагнетиках, в частности, FeVO_3 . Взаимодействие DM появляется в магнитных материалах, по крайней мере, при локальном нарушении инверсионной симметрии [28, 29]. Это, соответственно, приводит к энергии обмена, которая описывается векторным произведением спинов $\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2$ и, таким образом, обмен становится антисимметричным, обуславливая неколлинеарное упорядочение.

Ионы двух магнитных подрешеток представлены на рис. 1 синими (положение 1) и красными (положение 2) сферами с чередующимися черными стрелками, обозначающими направления их спина. Атомы кислорода между двумя слоями ионов переходных металлов (ТМ) представлены как желтые сферы. Пунктирные круги подчеркивают поворот кислородного слоя. Левая и правая части показывают возможные магнитные конфигурации, которые стабилизируются в зависимости от знака взаимодействия DM. \mathbf{S}_{AFM} обозначает направление вектора антиферромагнетизма. Структурный поворот кислородных слоев по отношению к слоям ТМ сдвигает атомы кислорода от средней точки между атомами ТМ и нарушает инверсионную симметрию в кисло-

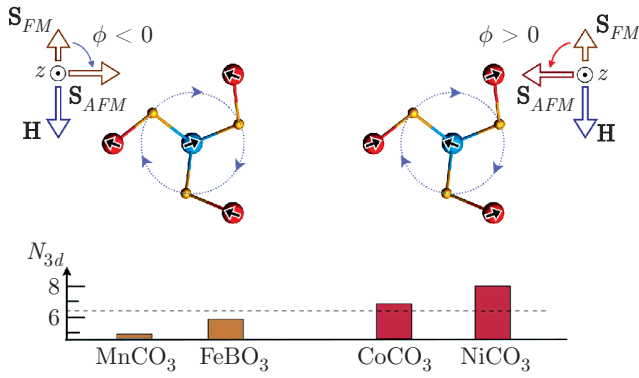


Рис. 1. (В цвете онлайн) Локальный атомный и магнитный порядок в MCO_3 ($M = Mn, Ni, Co$) и $FeBO_3$ (из работы [27])

родных узлах, что приводит к взаимодействию DM между слоями ТМ. Знак этого поворота чередуется от одного слоя к другому, так что кристалл в целом остается centrosymmetric. Магнитные моменты лежат в базисной плоскости и ориентированы параллельно внутри слоя ТМ и антипараллельно между соседними слоями. Однако благодаря взаимодействию DM антиферромагнитное расположение не совсем коллинеарно, в плоскости есть небольшой скос в одинаковом направлении для всех спинов, в результате чего и появляется макроскопическая намагниченность. Скос спинов подрешеток является прямым проявлением взаимодействия DM как по величине, так и по знаку. В таблице приведены экспериментальные и теоретические [27] отклонения углов в градусах, обусловленные взаимодействием DM.

Авторы работы [27] провели также эксперименты по дифракции поляризованных рентгеновских лучей для определения знака скоса магнитных моментов подрешеток в $FeBO_3$, сравнив результаты с результатами для трех других слабых ферромагнетиков $MnCO_3$, $CoCO_3$ и $NiCO_3$, включающих ионы с различной заселенностью $3d$ -состояний. Схема эксперимента и основные результаты показаны на рис. 2.

Голубые кривые получены при измерении ниже энергии резонанса и показывают интенсивность чисто магнитного рассеяния, которая симметрична и не чувствительна к фазе рассеяния. Красные кривые описывают резонанс и включают сильный интерференционный член, нарушающий симметрию и задающий фазу магнитного рассеяния, выявляющую знак взаимодействия DM. Экспериментальные данные (символы) показаны вместе с результатами под-

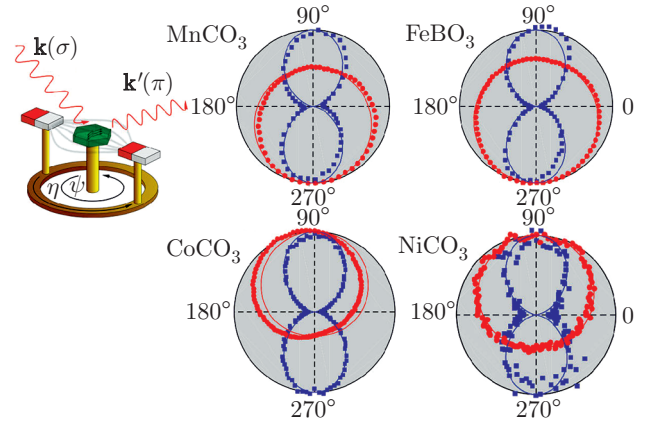


Рис. 2. (В цвете онлайн) Схема рентгеновского дифракционного эксперимента (схематический вид и основные результаты), нормализованные экспериментальные значения интенсивности дифракции в зависимости от величины η — угла поворота магнита относительно c -оси кристалла, тонкие сплошные линии — подгонка (из работы [27])

гонки (сплошные линии) с использованием следующего выражения [27]:

$$I(E, \psi, \eta) = f_m^2 \sin^2 \eta + |\Theta(E)|^2 \cos^2 3\psi + 2\sigma_\varphi f_m |\Theta(E)| \cos 3\psi \sin \eta, \quad (1)$$

где f_m — действительная положительная величина, связанная с амплитудой нерезонансного магнитного рассеяния, E — энергия рентгеновского излучения, $\Theta(E)$ — комплексное выражение, связанное с амплитудой упругого рентгеновского резонанса. Для нерезонансных данных $\Theta(E) = 0$ [27]. Расчеты по формуле (1) проведены с помощью программы FDMNES для спектроскопии рентгеновских лучей [30]. Из выражения (1) видно, что можно извлечь знак взаимодействия DM ($\sigma_\varphi = \pm$), вращая магнитное поле при сохранении фиксированного азимута кристалла ψ и энергии рентгеновского излучения (E). Знак фактора магнитной структуры (σ_φ) определен по отклонению измеряемой интенсивности от $\eta = 90^\circ$ или $\eta = 270^\circ$ (т.е. повышаются красные кольца на рис. 2 или понижаются). Из рис. 2 видно, что для $FeBO_3$ и $MnCO_3$ угол скоса подрешеток отрицательный, тогда как для $CoCO_3$ и $NiCO_3$ он положительный.

Величина угла скоса, приведенная в таблице, рассчитана в приближении локальной плотности с учетом кулоновского взаимодействия U и спин-орбитальной связи SOC (LDA+U+SO) [27] в рамках пакета VASP [31, 32]. Из таблицы видно, что расчет воспроизводит знак и величину взаимодействия DM в $FeBO_3$, наблюдаемых экспериментально. Важ-

Таблица. Экспериментальная и теоретическая величины угла отклонения Дзялошинского–Мория (в градусах), а также число электронов N_{3d} на $3d$ -орбиталях для FeVO_3

Состав	Магнитный ион	N_{3d}	Угол скоса моментов подрешеток, град. (эксперимент)	Угол скоса моментов подрешеток, град. (расчет)
FeVO_3	Fe^{3+}	5.8	-0.9	-0.8

но отметить то, что для диэлектрика FeVO_3 расчет показал не чисто ионную химическую связь, а ионно-ковалентную.

3. МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ FeVO_3

3.1. Слабый ферромагнетизм вдоль оси третьего порядка и базисная анизотропия, вызванные взаимодействием

Дзялошинского–Мория и кубическим электрическим полем кристаллов FeVO_3 [33]

Кристаллы FeVO_3 являются удобным объектом обнаружения и исследования новых магнитных эффектов (как правило, с привлечением параметров анизотропных взаимодействий). В работе [33] приведены расчеты базисной анизотропии и слабого ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка FeVO_3 . Свободная энергия для кристалла FeVO_3 может быть записана в виде

$$\Phi = \left[\frac{1}{2} BM^2 + \frac{1}{2} a \cos^2 \theta + d_{DM}(L_x M_y - L_y M_x) + q \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi + t M_z \sin^3 \theta \sin 3\varphi \right], \quad (2)$$

где использованы стандартные обозначения вектора антиферромагнетизма и ферромагнетизма:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/M, \\ \mathbf{M} &= (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/M, \\ M &= 2|\mathbf{M}_1| = 2|\mathbf{M}_2| = Ng\beta s B_{5/2}(x). \end{aligned}$$

Здесь B — параметр обменного взаимодействия, выраженный в единицах магнитного поля, θ и φ — полярный и азимутальный углы для вектора антиферромагнетизма.

Первый член в (2) представляет собой обменную энергию, второй и третий члены описывают соответственно одноосную анизотропию и энергию взаимодействия Дзялошинского, последние два члена — энергия базисной анизотропии. Несмотря на

относительно простую кристаллическую структуру FeVO_3 , поведение магнитной системы при вращении вектора антиферромагнетизма в плоскости (111) и учете двух последних членов в (2) является относительно сложным, что, в частности, следует из данных электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [34], показывающего эффективное распределение осей кубического кристаллического поля в решетке $\text{MVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$ ($M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Lu}$) (см. также рис. 3 в [33]).

Минимизация свободной энергии (2) приводит к выражениям для базисной анизотропии

$$E_q \sin^6 \theta \cos 6\varphi = -\frac{(qM)^2}{4M(a + d_{DM}^2/B)} \sin^6 \theta \cos 6\varphi$$

и слабого ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка

$$M_z = -\frac{tM}{B} \sin^3 \theta \sin 3\varphi.$$

Для расчета «микроскопических» выражений базисной гексагональной анизотропии и слабого ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка запишем гамильтониан, учитывающий две неэквивалентные позиции ионов Fe^{3+} в решетке FeVO_3 [33]:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= g\beta \mathbf{H}_j^{eff} \mathbf{s}_j + \frac{1}{3} D_{cf} O_{2j}^0 + \frac{F_{cf}}{180} O_{4j}^0 - \\ &- \frac{a_{cf}}{180} \left[O_{4j}^0 - 20\sqrt{2} \left(O_{4j}^3 \cos 3\alpha_{cfj} - \tilde{O}_{4j}^3 \sin 3\alpha_{cfj} \right) \right] + \\ &+ d_{DM}(s_{x1}s_{y2} - s_{y1}s_{x2}), \quad (3) \end{aligned}$$

где первый член обменного взаимодействия записан в приближении молекулярного поля; \mathbf{s}_j — оператор спина j -го иона; D_{cf} , F_{cf} и a_{cf} — соответственно аксиальные и кубическая константы; O_{nj}^m — эквивалентные спиновые операторы, вид и матричные элементы которых приведены, например, в [35]; второй, третий и четвертый (при константе гамильтониана a_{cf}) члены описывают взаимодействия аксиальной

и, соответственно, кубической симметрии. Последний член описывает взаимодействие Дзялошинского–Мория. В (3) α_{cfj} — угол между проекциями осей кубического кристаллического поля и проекциями плоскостей симметрии кристалла на плоскость (111) в j позициях 1 и 2 (часть плоскостей симметрии кристалла обозначена тонкими сплошными линиями, см. рис. 3). Такое распределение осей кубического кристаллического поля следует из экспериментов по ЭПР на изоструктурных диамагнитных аналогах с примесью Fe^{3+} [34]. Отметим, что здесь под осями кристаллического поля понимаются кристаллографически выделенные эквивалентные на-

правления, характеризующиеся определенной симметрией и физическими свойствами. Такие направления могут быть определены, в частности, рентгеноструктурным методом.

Собственные значения гамильтониана (3) получены методом теории возмущений. Выражения для энергетических уровней использованы для вычисления величин и температурных зависимостей базисной магнитной анизотропии и слабого ферромагнитного момента вдоль оси третьего порядка. Эффективное поле для базисной магнитной анизотропии имеет вид [33]

$$H_{qcfDM} \sin^6 \theta \cos 6\varphi = - \frac{a_{cf}^2 \{ [r(Y)/s]^2 [|H_{DM}(0)|/H^{eff}(0)] \sin 3\alpha_{cf} - (1/3) \cos 3\alpha_{cf} \}^2}{2\{H_A(0) + H_{DM}^2(0)/H_E(0)\} B_{5/2}^3(x)} \sin^6 \theta \cos 6\varphi.$$

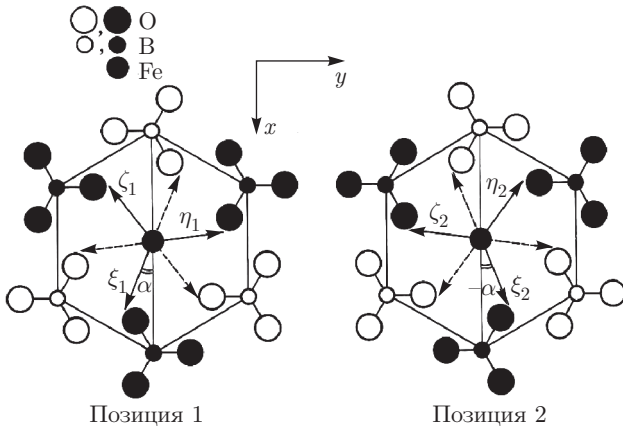


Рис. 3. Схематическое распределение «осей кубического кристаллического поля» для двух неэквивалентных позиций ионов M^{3+} в решетке MBO_3 . («Темные ионы» BO_3^{3-} расположены выше плоскости рисунка, светлые — ниже). (Из работы [15])

Здесь

$$r(Y) = \frac{5}{2} \frac{z_2}{z_0} = \frac{5}{2} \frac{-Y^5 + 3Y^4 - 2Y^3 - 2Y^2 + 3Y - 1}{Y^5 + Y^4 + Y^3 + Y^2 + Y + 1}$$

— функция, введенная Вольфом [36] при расчете одноионной магнитной анизотропии кубических кристаллов, $H^{eff}(0 \text{ K}) = (1/2)H_E(0 \text{ K})$ — обменное поле равно $3 \cdot 10^6$ Э и поле Дзялошинского–Мория $H_{DM} = 10^5$ Э [37] при $T = 0 \text{ K}$; $\alpha_{cf} = 24^\circ$; $a_{cf} = 130$ Э; $B_{5/2}(x)$ — функция Бриллюэна для спина, равного $5/2$. Рассчитанный магнитный момент вдоль оси третьего порядка на моль кристалла FeVO_3 равен

$$\sigma_z(T) = -\sqrt{2} Ng\beta s B_{5/2}(x) \frac{a_{cf} |H_{DM}|}{2(H^{eff})^2} \times \frac{r(Y)}{s B_{5/2}(x)} \cos 3\alpha_{cf} \sin^3 \theta \sin 3\varphi.$$

Здесь и выше положено $\alpha_{cf1} = \alpha_{cf} = \alpha$ для $j = 1$ и $\alpha_{cf2} = -\alpha_{cf} = -\alpha$ для $j = 2$ (см. рис. 3). Количественная оценка гексагональной анизотропии, определяемая ионами Fe^{3+} в FeVO_3 с учетом двух механизмов, приводит к $H_{qcfDM}(0 \text{ K}) = -1.0 \cdot 10^{-2}$ Э (по данным ЭПР), а экспериментальное значение $H_q(0 \text{ K}) = -1.1 \cdot 10^{-2}$ Э (по данным антиферромагнитного резонанса).

Экспериментальное значение σ_z , полученное в работе [38] на кристаллах FeVO_3 , равно 1.3×10^{-3} Гс·см³/г. Оценка проведена при $T = 77 \text{ K}$ с использованием результатов работы [9]. Теоретическая оценка [39], обусловленная вкладом ионов Fe^{3+} при $T = 0 \text{ K}$, дает $2.4 \cdot 10^{-3}$ Гс·см³/г при следующих значениях констант: $a_{cfmc} = 130$ Э, $\alpha_{cfmc} = 24^\circ$ [15].

Возможность экспериментального наблюдения выхода магнитных моментов железа из базисной плоскости рассматривалась ранее в работе [40] путем сравнения теории спиновых волн с результатами измерения ЯМР и мессбауэровских спектров. Применение магнитометрии вращения к ромбоэдрическим слабым ферромагнетикам [38] позволило обнаружить периодическое изменение магнитного момента вдоль c -оси $M_c = AM_s \cos(3\psi)$, где ψ отражает вращение внешнего поля в базисной плоскости относительно одной из осей третьего порядка, M_s — слабый спонтанный магнитный момент. Измерения на нескольких монокристаллах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и

одном монокристалле FeVO_3 показали, что угол наклона магнитных моментов к c -оси составляет порядка 10^{-7} рад. Параметр A в ферроборате в 2–3 раза меньше, чем в гематите.

Отметим, что для описания слабоферромагнитного момента σ_z вдоль c_3 , рассчитанного во втором приближении теории возмущений, достаточно одной угловой константы α_{cf} . Так, слабоферромагнитный момент вдоль c_3 включает, кроме кубического электрического поля, вклад, обусловленный взаимодействием Дзялошинского – Мория. Это приводит к тому, что углу α_{cf} , входящему в выражение для σ_z , будет соответствовать (на рис. 3) угол $60 - \alpha_{cf}$ и с учетом оси третьего порядка — угол $3(60 - \alpha_{cf})$. Тогда $\cos[3(60 - \alpha_{cf})] = -\cos 3\alpha_{cf}$, что соответствует знаку и величине выражения для σ_z .

3.2. Поверхностная магнитная анизотропия в борате железа

Нарушение симметрии окружения парамагнитных ионов в поверхностном слое магнитных кристаллов приводит к целому ряду явлений, среди которых можно назвать возникновение поверхностной магнитной анизотропии, предсказанное еще Неелем [41]. Однако, экспериментально поверхностная анизотропия долгое время никем не была обнаружена ввиду ее малости в большинстве соединений. Благоприятные условия для таких наблюдений возникли при изучении слабых ферромагнетиков с анизотропией типа легкая плоскость, благодаря небольшой величине размагничивающего поля, обусловленной малым результирующим магнитным моментом, и отсутствию или также малой величине анизотропии в базисной плоскости, на фоне которых проявления поверхностной анизотропии оказались более очевидными. Вероятно, впервые поверхностная анизотропия наблюдалась Кринчиком с соавторами, изучавшими экваториальный эффект Керра при отражении светового луча от базисной плоскости (111) кристалла гематита [42]. Позднее аналогичные наблюдения были проведены для редкоземельных ортоферритов [43] и для FeVO_3 [44]. Последующие работы были посвящены более глубокому выяснению природы поверхностной анизотропии (например, [45]). Так, в работе [46] теория поверхностного магнетизма бората железа FeVO_3 была расширена с учетом вклада искажения симметрии кристаллического поля в энергию анизотропии. Для этого рассмотрена модель искаженного кислородного октаэдра с ионами железа в приповерхностном слое грани $(10\bar{1}4)$ кристалла. Вклад кристаллического поля

в поверхностную магнитную анизотропию был вычислен по теории возмущений. Вычисления показывают, что искажения окружения железа приводят к значительному вкладу кристаллического поля в поверхностную магнитную анизотропию. Из учета дипольного вклада [47] следует, что поверхностная магнитная анизотропия может быть описана при предположении существования искажений в приповерхностном слое около 1%. Плотность поверхностной энергии σ (здесь для грани $(10\bar{1}4)$) будет включать в себя вклады дипольного, $\sigma_{dip} = a_{Sdip} \sin^2 \varphi$, [47] и кристаллического поля [46]. Учет искажений кислородного окружения ионов решетки в общем виде приводит в итоге к поверхностной магнитной анизотропии $\sigma_{cf} = -10NB_{2S}^2 \sin^2 \varphi = a_{Scf} \sin^2 \varphi$. Здесь $N = 6.0036 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$ — число ионов Fe^{3+} на единицу поверхности грани $(10\bar{1}4)$, B_{2S}^2 — константа спинового гамильтониана. Общая константа поверхностной магнитной анизотропии может быть выражена как $a_S = a_{Sdip} + a_{Scf}$, эти величины зависят от относительных искажений $\varepsilon = \Delta a_r / a_r$. Здесь a_r — длина ребра ромбоэдрической ячейки. Авторы работы [46] обнаружили, что на грани $(10\bar{1}4)$ при 300 К эффективное поле H_c около 1 кЭ намного больше вычисленной величины в 0.2 кЭ без учета искажений решетки в приповерхностном слое.

4. ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИТОУПРУГИХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛЕ FeVO_3

Борат железа проявляет сильное магнитоупругое линейное взаимодействие [48, 49]. В работах [50, 51] экспериментально и теоретически исследованы нелинейные магнитоупругие возбуждения в кристалле FeVO_3 . В антиферромагнитных кристаллах с анизотропией типа «легкая плоскость», к которым относится FeVO_3 , акустические возбуждения реализуются в виде гибридных магнитоупругих волн, называемых квазифонами. Сильная акустическая нелинейность таких кристаллов создает возможности для связывания нескольких квазифонов. Впервые такие связанные состояния, а именно, трехквазифонные связанные возбуждения, были обнаружены в слабом ферромагнетике $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при однородной радиочастотной накачке [51, 52]. Несколько позднее связывание трех квазифонов было обнаружено экспериментально и в кристалле FeVO_3 [50]. Проведенный этими же авторами теоретический анализ выявил некоторые специфические динамические характеристики, которые отли-

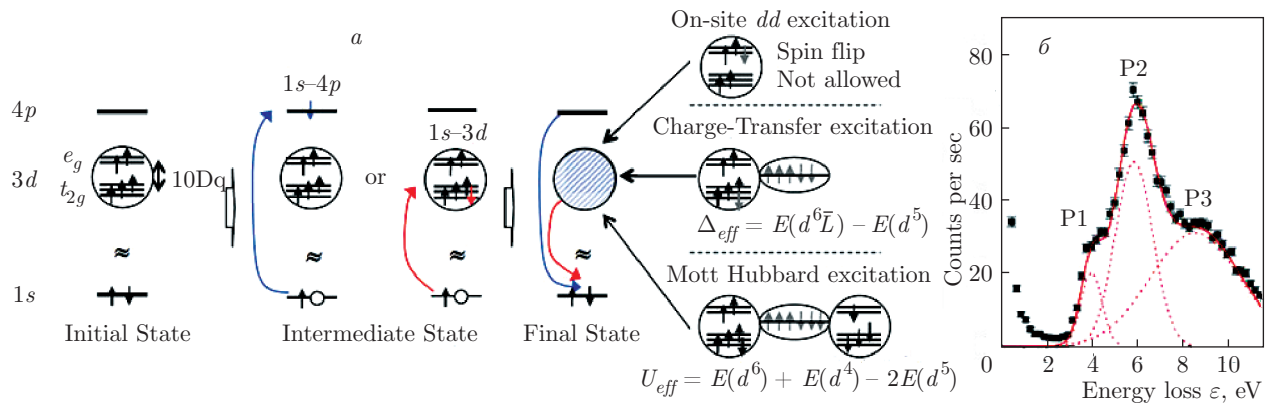


Рис. 4. а) Схема формирования К-края Fe резонансного неупругого рентгеновского рассеяния. б) Спектр предкраевых особенностей в FeVO₃. (Из работы [21])

чают трехфононное параметрическое связывание от хорошо изученного ранее параметрического возбуждения квазифононных пар. В частности, это зависимость порога неустойчивости не только от амплитуды накачки, но и от числа первоначальных квазифононов, т. е. от амплитуды начальной магнитоупругой волны. Но наиболее существенное отличие — это взрывное увеличение числа квазифононов вплоть до возникновения сингулярности амплитуд связанных волн в конечный промежуток времени накачки за порогом неустойчивости. Для бегущих магнитоупругих волн запороговое усиление сопровождалось пространственной локализацией возбуждений. Было показано, что запороговое ограничение амплитуд возбужденных волн вызвано, прежде всего, нелинейным сдвигом частоты магнитоупругих мод. Взрывная неустойчивость была достигнута, когда эффект нелинейного сдвига частоты компенсировался квазисингулярной модуляцией фазы поля электромагнитной накачки.

5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ FeVO₃

Кристаллы FeVO₃, как и многие другие окислы 3d-металлов, являются моттовскими диэлектриками вследствие сильных кулоновских корреляций электронов внутри катиона. Более точная классификация Заанена–Завадского–Аллена [53] рассматривает два типа конкурирующих возбуждений: Мотта–Хаббарда с энергией U и энергию возбуждений с переносом заряда E_{CT} , показанных на рис. 5г ниже. Диэлектрическая щель определяется меньшей

из этих энергий, при $U < E_{CT}$ получаем диэлектрик Мотта–Хаббарда, при $U > E_{CT}$ имеем диэлектрик с переносом заряда. Экспериментальная информация об этих возбуждениях для окислов железа может быть получена из спектров К-края Fe резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS) [54–56], для FeVO₃ такие измерения были проведены в работе [21]. Схема формирования Fe К-края RIXS показана на рис. 4.

Возбуждения Мотта–Хаббарда ($d-d$ -переходы) связаны с перескоком электрона с одного катиона на другой, что для иона Fe^{3+} означает начальное состояние $d_i^5 d_j^5$ и конечное состояние $d_i^4 d_j^6$. Крестики на рис. 5а–в показывают единственное заселенное при нулевой температуре высокоспиновое состояние 6A_1 . Только из него возможны возбуждения в различные конечные состояния термов d_i^4 и d_j^6 . Необходимо отметить, что большое число возбужденных термов в конечных состояниях приводит к различным значениям энергий возбуждений Мотта–Хаббарда, которые видны в предкраевых спектрах RIXS (рис. 4б). Детальное описание различных возбуждений Мотта–Хаббарда и возбуждений с переносом заряда для FeVO₃ приведено в работе [21]. На рис. 6 показана схема плотности состояний FeVO₃, полученная в рамках многоэлектронного обобщенного метода сильной связи (ГТВ) [19,57], из которой следует, что это диэлектрик с переносом заряда: потолок валентной зоны определяется p -состояниями кислорода, а дно зоны проводимости — d -состояниями железа. Диэлектрическая щель меньше щели с переносом заряда на величину полуширины p -зоны и полуширины верхней зоны Хаббарда УНВ. Здесь центры тяжести нижней (ЛНВ) и верхней (УНВ) зон определяются энергиями

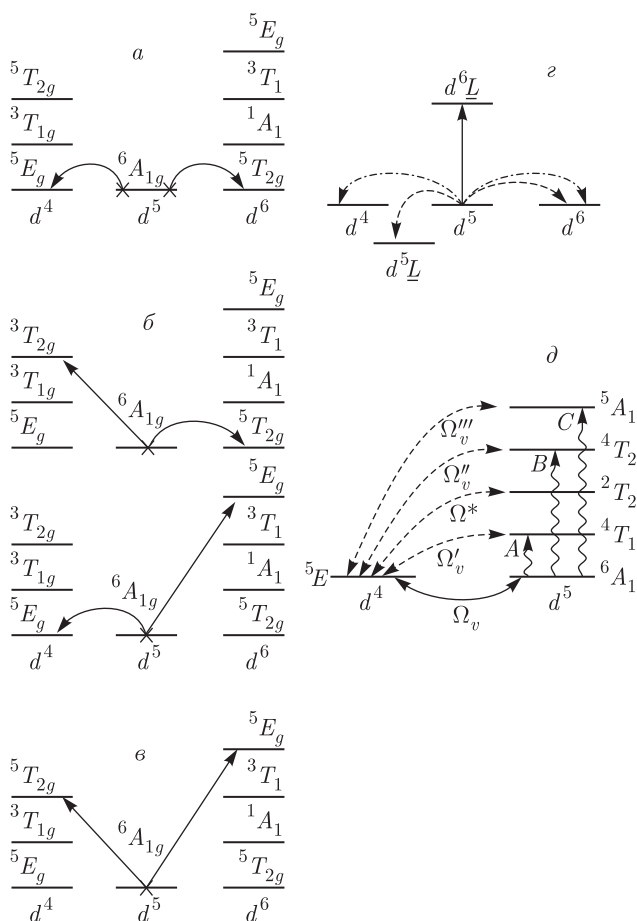


Рис. 5. Схема многоэлектронных возбуждений для FeBO₃. а-в) Мотт-хаббардовские возбуждения $d_i^5 d_j^5 \rightarrow d_i^4 d_j^6$, ассоциированные с предкраевыми особенностями P1, P2, P3 в спектрах RIXS. г) Два типа возбуждений с переносом заряда (сплошные и штриховые линии) и возбуждения Мотта-Хаббарда (штрихпунктирные линии) (из работы [21]). д) Виртуальные одноэлектронные состояния, обусловленные возбуждениями из незаполненного термина d^4 в незаполненные возбужденные термы d^5 (из работы [20])

$$\begin{aligned} \Omega_v &= E(d^5, {}^6A_1) - E(d^4, {}^5E), \\ \Omega_c &= E(d^6, {}^5T_2) - E(d^5, {}^6A_1). \end{aligned} \quad (4)$$

На рис. 5д показаны возбуждения, формирующие нижнюю зону Хаббарда, это одночастичные возбуждения (квазичастицы) между заполненным основным состоянием d^5 и незаполненным основным состоянием d^4 , спектральный вес такой квазичастицы равен сумме чисел заполнения начального и конечного состояний, в данном случае 1. Также на рис. 5д показаны необычные одночастичные возбуждения из незаполненного основного состояния d^4 в незаполненные возбужденные состояния d^5 с нулевым спектральным весом, так называе-

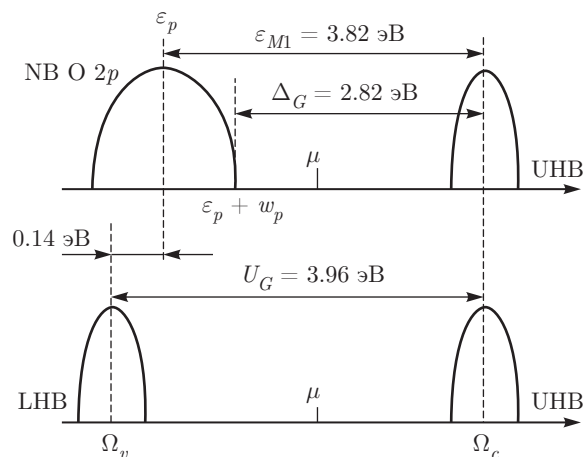


Рис. 6. Схема электронной структуры FeBO₃, полученная на основе экспериментов RIXS, сверху показаны вклады возбуждений с переносом заряда, внизу — вклады от возбуждений Мотта-Хаббарда (из работы [21])

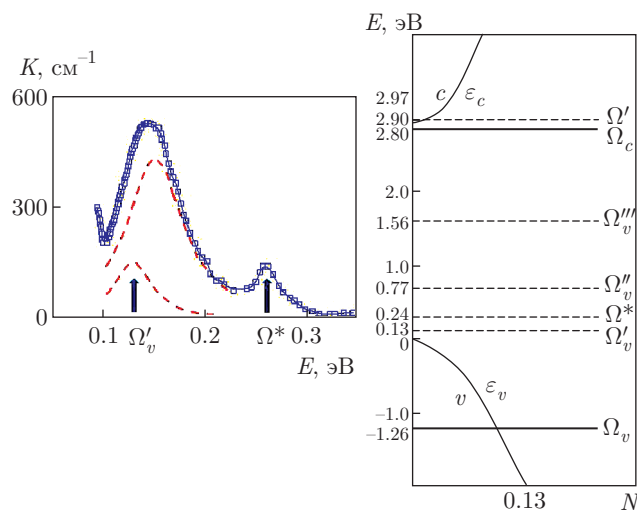


Рис. 7. ИК-спектры FeBO₃ при комнатной температуре (а) и плотность одночастичных электронных состояний с указанием виртуальных уровней (б). (Из работы [20])

мые виртуальные состояния, предсказанные ранее в ГТВ-теории для допированных купратов [23]. Как показано вертикальными волнистыми линиями на рис. 5д, оптическая накачка A, B, C возбужденных термов ионов Fe³⁺ приводит к ненулевому числу заселения этих термов и к ненулевому спектральному весу квазичастиц с энергиями $\Omega'_v, \Omega^*, \Omega''_v, \Omega'''_v$. Такие оптически индуцированные квазичастицы были обнаружены в спектрах инфракрасного поглощения монокристаллов FeBO₃ в работе [20] (рис. 7).

Интенсивная линия ИК-поглощения показана на рис. 7а с разложением на две лоренцевские линии

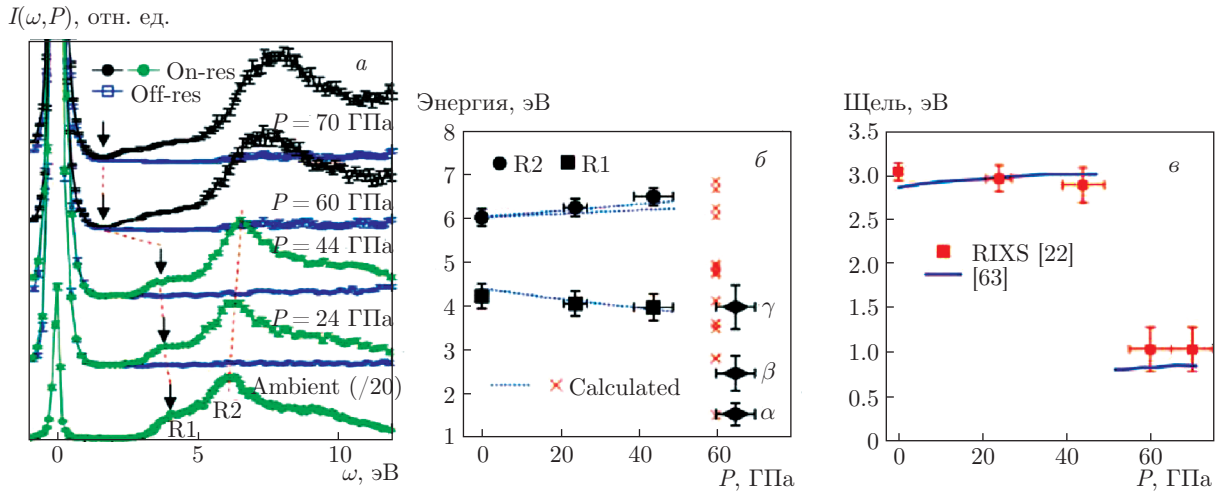


Рис. 8. (В цвете онлайн) Изменения спектров RIXS с ростом давления, непосредственно показывающие изменения диэлектрической щели (стрелки) (а), рассчитанные из этих спектров энергии возбуждений Мотта – Хаббарда (б) и величина диэлектрической щели по данным RIXS и оптических спектров поглощения [63] (в) (из работы [22])

с энергиями 0.15 эВ (E_g фотон 1210 см^{-1} [58]) и 0.13 эВ (электронное возбуждение Ω'_v). Плотность состояний на рис. 7б уточняет более грубую картину, полученную из RIXS и показанную на рис. 6: имеются ЛНВ и УНВ, потолок валентной зоны лежит выше ЛНВ и определяет диэлектрическую щель с переносом заряда. Показанные штрихами виртуальные состояния не дают вклада в плотность состояний, когда образец находится в основном состоянии, но дают ненулевой вклад в оптически возбужденном состоянии.

6. ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ FeVO_3 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

При изменении параметров решетки из-за внешнего давления меняются все зависящие от межатомного расстояния параметры, определяющие электронную структуру. Для диэлектриков Мотта – Хаббарда важнейшими меняющимися параметрами являются величина кристаллического поля $10Dq$ (в случае изотропного сжатия) и параметры межатомных перескоков электронов. Первый параметр определяет конкуренцию высокоспинового (HS) и низкоспинового (LS) термов d^n ионов. Когда выигрыш для HS-состояния от внутриатомного хундовского обменного взаимодействия становится меньше проигрыша в энергии кристаллического поля с ростом давления, тогда для ионов с $n = 4-7$ имеет место пе-

ресечение уровней энергии (кроссовер) HS- и LS-состояний [59, 60].

Экспериментальные исследования свойств FeVO_3 при высоких давлениях в камерах с алмазными наковальнями выявили изоструктурный переход [61] и коллапс магнитного момента по данным мессбауэровской спектроскопии [62, 63] при комнатной температуре и давлении $P_c = 47$ ГПа. В точке кроссовера также скачком изменяется величина диэлектрической щели и спектр поглощения [63], что свидетельствует о перестройке электронной структуры, обзор экспериментальных данных до 2009 г. представлен в работе [17]. Ниже мы приведем некоторые дополнительные данные, появившиеся после публикации обзора [17]. На рис. 8 показаны результаты измерений спектров RIXS FeVO_3 при высоких давлениях [22], непосредственно показывающие перестройку электронной структуры. Полученные из этих данных значения для диэлектрической щели в зависимости от давления совпадают с более ранними данными по спектрам поглощения при высоких давлениях [63], также показанными на рис. 8в.

Для модели Хаббарда с одной орбиталью и тремя термами $E(n)$ для $n = 0, 1, 2$ известен внутриатомный кулоновский параметр $U = E(0) + E(2) - 2E(1)$. Для многоорбитальных моделей диэлектрика Мотта – Хаббарда с ионной конфигурацией d^n можно также ввести эффективный параметр Хаббарда $U_{eff} = E(n-1) + E(n+1) - 2E(n)$. В это определение входят энергии основных термов для конфи-

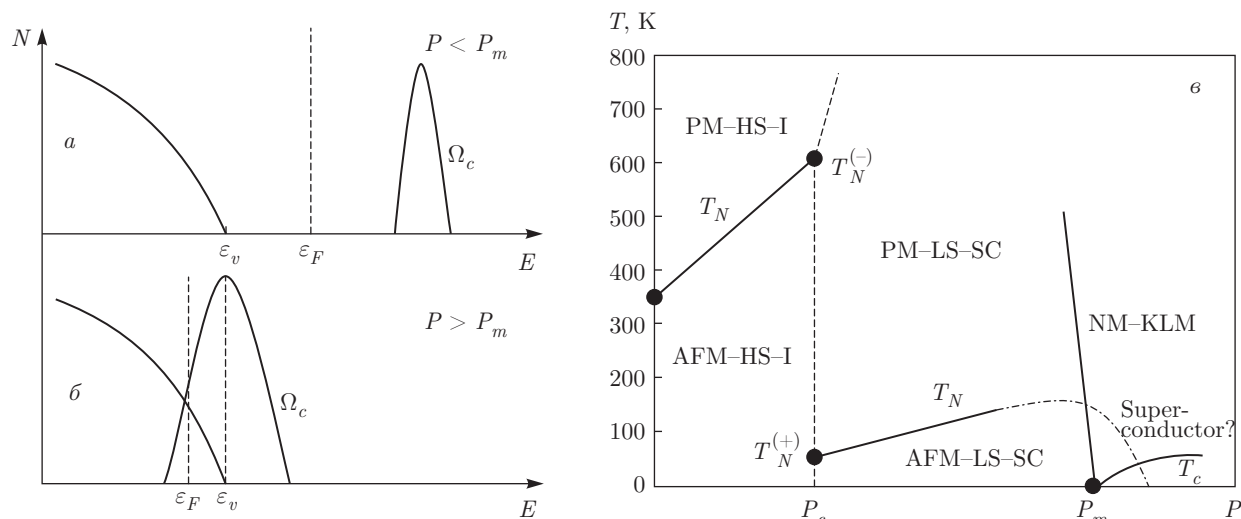


Рис. 9. Фрагмент плотности состояний FeVO_3 с выделением щели с переносом заряда (а), которая обращается в нуль в точке P_m (б). Фазовая диаграмма (в), показывающая области высокоспинового диэлектрика (HS-I) ниже P_c , низкоспинового полупроводника (LS-SC) в интервале $P_c < P < P_m$, которые могут находиться как в антиферромагнитном (AFM), так и в парамагнитном (PM) состояниях, и немагнитное металлическое состояние решетки Кондо (NM-KLM) выше P_m с возможной сверхпроводимостью (SC) ниже T_c (из работы [64])

гураций d^n , а поскольку при спиновом кроссовере эти термы меняются, эффективный параметр U_{eff} меняется скачком. Для FeVO_3 этот скачок не мал, от 4.2 эВ для HS-состояния до 1.4 эВ в LS-состоянии [63]. С дальнейшим ростом давления в области низкоспинового состояния меняются и электронные, и магнитные свойства (рис. 9) [64]. Уменьшение U_{eff} приводит к постепенному подавлению щели с переносом заряда за счет понижения энергии верхней хаббардовской зоны Ω_c (рис. 9а). В дальнейшем щель с переносом заряда обращается в нуль при давлении $P_m > P_c$ (рис. 9б). В результате ожидается коренная перестройка всех свойств FeVO_3 : вместо диэлектрика Мотта – Хаббарда ожидается металл с переменной валентностью, описываемый периодической моделью Андерсона; такие структуры в литературе часто называют решетками Кондо (рис. 9в). В металлах с переменной валентностью катиона возможна сверхпроводимость ниже критической температуры T_c подобно сверхпроводимости тяжелых фермионов. Экстраполяция зависимости диэлектрической щели от давления позволила оценить точку перехода полупроводник–металл $P_m = 210$ ГПа [65].

Прямые измерения электрических свойств FeVO_3 в широком диапазоне давлений до 198 ГПа и температур (4.2–300 К) были проведены четырехконтактным методом в ячейке с алмазными наковальнями [66]. Сопротивление как функция

давления показано на рис. 10. В области HS-состояний при $P < 46$ ГПа сопротивление даже при $T = 300$ К столь велико, что его не удастся измерить, измерения возможны только в LS-состоянии. На рис. 10а можно выделить три характерные области давлений: 1) область быстрого уменьшения сопротивления в интервале давлений 46–100 ГПа; 2) область экспоненциального уменьшения сопротивления в интервале 100–160 ГПа; 3) область насыщения 160–198 ГПа. Уменьшается не только величина сопротивления, но и энергия активации при комнатной температуре (рис. 10б), достигая 0.1 эВ при самых высоких давлениях. Температурные зависимости сопротивления до давлений 100 ГПа описываются обычной активационной зависимостью Аррениуса (рис. 11а), но при более высоких давлениях отклонения от активационного закона становятся все сильнее при низких температурах. Особенно хорошо эти отклонения видны на вставке к рис. 11а для давления 163 ГПа, где измерения проведены до температуры жидкого гелия. Анализ всей совокупности данных по зависимости сопротивления от температуры при высоких давлениях привел к построению зависящей от температуры энергии активации, показанной на рис. 11б. Для давления 163 ГПа энергия активации при нулевой температуре стремится к нулю. Чтобы понять эти результаты, вспомним предсказанный

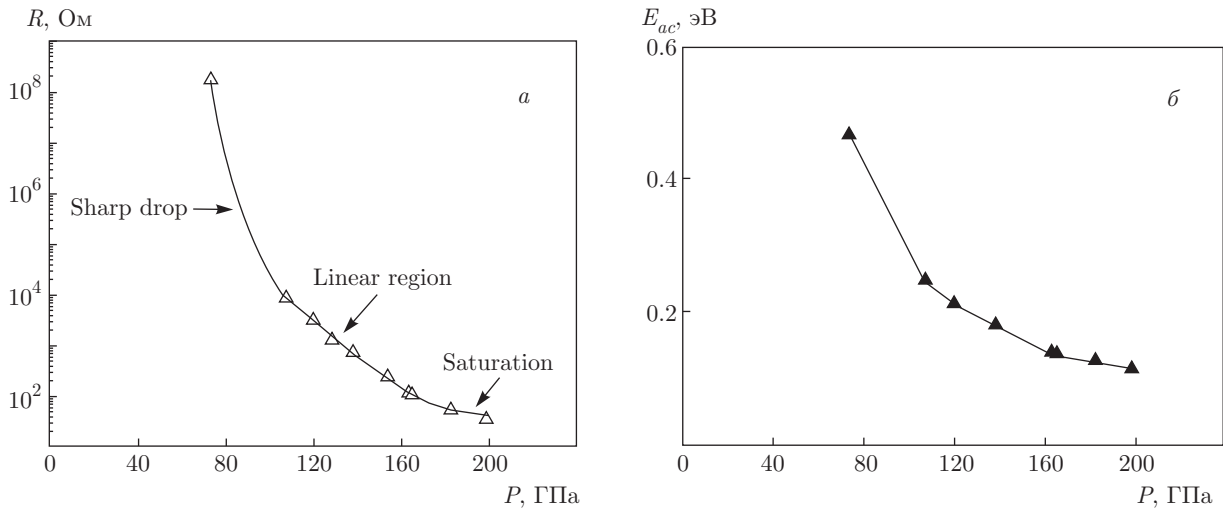


Рис. 10. Зависимости электросопротивления монокристалла FeBO₃ (а) и энергии активации (б) от давления при T = 300 К (из работы [66])

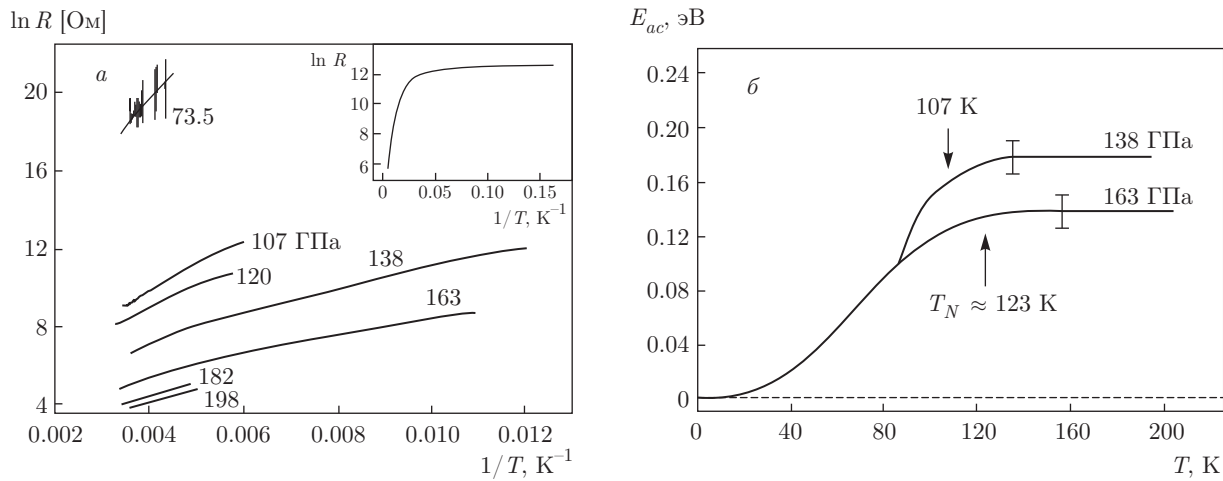


Рис. 11. Зависимости логарифма сопротивления FeBO₃ от обратной температуры для разных значений давления, на вставке показана зависимость для P = 163 ГПа вплоть до гелиевых температур. б) Температурные зависимости энергии активации для давлений 138 ГПа и 163 ГПа. Стрелками показаны значения температур магнитного упорядочения, рассчитанные из фазовой диаграммы, показанной на рис. 9в (из работы [66])

на фазовой диаграмме (рис. 9в) переход в металлическое состояние в точке P_m . Приведенная выше оценка $P_m = 210$ ГПа была получена в работе [65] не очень точной экстраполяцией зависимости энергии активации от давления, измеренной до 140 ГПа. Более поздние данные той же группы [66] получены до давлений 198 ГПа, поэтому данные рис. 11б и значение $P_m = 163$ ГПа более надежны. Как показано на рис. 9б, при $P > P_m$ энергия d -уровня Ω попадает внутрь p -зоны ε_v , и в этой ситуации более адекватной является периодическая модель

Андерсона. За счет p - d -гибридизации с параметром V_{pd} формируются две электронные зоны

$$E^{\pm} = \frac{1}{2} \left[\Omega + \varepsilon_v \pm \sqrt{(\Omega - \varepsilon_v)^2 + \tilde{V}_{pd}^2} \right], \quad (5)$$

разделенные гибридационной щелью

$$E_g = E^+ - E^- = \sqrt{(\Omega - \varepsilon_v)^2 + \tilde{V}_{pd}^2}. \quad (6)$$

Здесь параметр гибридации в магнитоупорядоченной фазе перенормирован:

$$\tilde{V}_{pd} = V_{pd} (1 \pm \langle S^z \rangle / S). \quad (7)$$

В ферромагнитной фазе в формуле (7) имеет место расщепление по проекции спина [67], в антиферромагнитной фазе происходит расщепление по подрешетке [68]. В любом случае при нулевой температуре перенормированный параметр гибридизации обращается в нуль либо для одной спиновой подзоны в ферромагнитной фазе, либо для одной подрешетки в антиферромагнитной фазе. Поэтому в точке вырождения $\Omega = \varepsilon_v$ диэлектрическая щель при нуле температур обращается в нуль. Такой необычный механизм металлизации FeVO_3 при низкой температуре, по-видимому, и наблюдался при давлениях более 163 ГПа авторами [66].

Следует отметить, что экспериментальных данных по магнитному порядку в FeVO_3 при высоких давлениях в области низкоспинового состояния довольно мало. В работе [64] приводится всего две точки для температуры Нееля в низкоспиновом состоянии, полученные по измерениям эффективного поля в эффекте Мессбауэра. Этот метод дает информацию только о локальном магнитном поле на ядре и не позволяет разделить ферромагнитное и антиферромагнитное состояния. Вывод об антиферромагнитном низкоспиновом состоянии на фазовой диаграмме рис. 9в был сделан в предположении, что спиновый кроссовер меняет только величину спина $5/2 \leftrightarrow 1/2$, не меняя характер антиферромагнитного взаимодействия. В рамках недавно развитого орбитально селективного метода вычисления суперобменного взаимодействия в диэлектриках Мотта–Хаббарда [69] было показано, что для FeVO_3 в HS-состоянии обменное взаимодействие антиферромагнитно, а в LS-состоянии оно меняет знак и является ферромагнитным [70]. Это связано с другим набором d -орбиталей, участвующих в формировании сверхобменного взаимодействия через ионы кислорода. Таким образом, в настоящее время вопрос о характере магнитного порядка в FeVO_3 при давлениях больших 50 ГПа является открытым и ждет экспериментальной верификации.

По той же самой причине изменяется знак обменного взаимодействия при оптической накачке d - d -переходов. В работе [70] показано, что пара ближайших соседей ионов Fe^{3+} в основном состоянии имеет антиферромагнитный характер обмена, но если один из ионов за счет оптической накачки возбужден в терм 4T_2 (что соответствует B -полосе в спектре поглощения), то его взаимодействие с соседним невозбужденным спином становится ферромагнитным. Возможно, что такое оптически индуцированное изменение знака обменного взаимодействия и является причиной необычных явлений, наблюда-

емых в фемтосекундной магнитооптике [16, 71–73]. Взаимосвязь изменений обменного взаимодействия при спиновых кроссоверах под высоким давлением и при оптических возбуждениях за счет d - d -переходов обсуждалась недавно в работе [74]. При оптической накачке в B -полосе в спектре поглощения ион Fe^{3+} переходит из высокоспинового состояния $S = 5/2$ в промежуточнospиновое состояние $S = 3/2$, что может рассматриваться как динамический спиновый кроссовер. При этом заселяются другие d -орбитали и меняется характер ковалентной связи, например, вместо сильной e_g -связи появляется слабая π -связь.

Благодарности. Авторы благодарят И. С. Любутина, А. Г. Гаврилюка, И. А. Трояна и А. М. Воротынова за многолетнее плодотворное сотрудничество по исследованию свойств ферроборатов, Р. В. Писарева, А. В. Кимеля, А. М. Калашникову и Р. В. Михайловского за полезные обсуждения проблем сверхбыстрого магнетизма и фемтосекундной магнитооптики, Л. М. Руденко за техническую помощь.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00022).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, ЖЭТФ **31**, 579 (1956).
2. А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ **36**, 766 (1959).
3. А. С. Боровик-Романов, Е. Г. Рудашевский, ЖЭТФ **47**, 2095 (1964).
4. А. С. Боровик-Романов, в сб. *Проблемы магнетизма*, Наука, Москва (1972), с. 47.
5. I. Bernal, C. W. Struck, and J. G. White, Acta Cryst. **16**, 849 (1963).
6. В. В. Руденко, В. Н. Селезнев, Р. П. Смолин, *Сборник трудов IV Всесоюзного совещания по росту кристаллов*, Ереван (1972), с. 149.
7. Л. В. Великов, Е. Г. Рудашевский, В. Н. Селезнев, Изв. АН СССР **36**, 1531 (1972).
8. Л. В. Великов, А. С. Прохоров, Е. Г. Рудашевский, В. Н. Селезнев, Письма в ЖЭТФ **15**, 722 (1972).
9. А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, Ю. Ф. Попов, В. В. Усков, В. Н. Селезнев, ФТТ **14**, 214 (1972).
10. R. Diehl, A. Raubar, and F. Friedrich, J. Cryst. Grow. **29**, 225 (1975).

11. Л. Н. Безматерных, В. Г. Мащенко, В. А. Чихачев, В. С. Близняков, Авторский сертификат № 1059029, бюллетень № 45 (1983).
12. S. G. Ovchinnikov and V. V. Rudenko, *J. Cryst. Growth.* **455**, 55 (2016).
13. S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova et al., *Cryst. Growth Design* **18**, 7435 (2018).
14. S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **417**, 338 (2016).
15. С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, *УФН* **184**, 1299 (2014).
16. A. Kirilyuk, A. V. Kimel, and T. Rasing, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2731 (2010).
17. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, *УФН* **179**, 1047 (2009).
18. V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova, S. P. Collins et al., *Nature Phys.* **10**, 202 (2014).
19. С. Г. Овчинников, В. Н. Заблуда, *ЖЭТФ* **125**, 150 (2004).
20. С. Г. Овчинников, Б. А. Гижевский, Н. В. Казак, В. В. Руденко, А. В. Телегин, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 569 (2009).
21. J. Kim, Yu. Shvyd'ko, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **83**, 235109 (2011).
22. J. Kim, V. V. Struzhkin, S. G. Ovchinnikov, Yu. Orlov et al., *Europhys. Lett.* **108**, 37001 (2014).
23. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. В. Горячев, *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000).
24. С. Г. Овчинников, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 808 (2003).
25. M. M. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov et al., *Phys. Rev. B* **72**, 165104 (2005).
26. M. M. Korshunov, S. G. Ovchinnikov, E. I. Shneyder et al., *Mod. Phys. Lett. B* **26**, 1230016 (2012).
27. G. Beutier, S. P. Collins, O. V. Dmitrova et al., *Phys. Rev. Lett.* **119**, 167201 (2017).
28. А. С. Боровик-Романов, в сб. *Итоги науки*, АН СССР, Москва (1962), с. 7.
29. Е. А. Туров, *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов*, АН СССР, Москва (1963), с. 224.
30. Y. Joly, O. Bunau, J. E. Lorenzo et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012007 (2009).
31. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
32. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
33. С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, А. М. Воротынов, *ЖЭТФ* **155**, 514 (2019).
34. С. Н. Лукин, В. В. Руденко, В. Н. Селезнев и др., *ФТТ* **22**, 51 (1980).
35. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
36. W. P. Wolf, *Phys. Rev.* **108**, 1152 (1957).
37. В. Г. Барьяхтар, В. Д. Дорошев, Н. М. Ковтун и др., *Тезисы 19 Всесоюзного совещания по физике низких температур*, Минск (1976), с. 80.
38. P. J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **43**, 2430 (1972).
39. С. Г. Овчинников, В. В. Руденко, В. И. Тугаринов, *ФТТ* **58**, 1926 (2016).
40. M. Eibschutz and M. E. Lines, *Phys. Rev. B* **7**, 4907 (1973).
41. L. Neel, *J. Phys. Radium* **15**(4), 225 (1954).
42. Г. С. Кринчик, А. П. Хребтов, А. А. Аскоченский, В. Е. Зубов, *Письма в ЖЭТФ* **17**, 466 (1973).
43. Е. А. Балыкина, Е. А. Ганьшина, Г. С. Кринчик, *ЖЭТФ* **93**, 1879 (1987).
44. В. Е. Зубов, Г. С. Кринчик, В. Н. Селезнев, М. Б. Стругатский, *ЖЭТФ* **94**, 290 (1988).
45. Е. М. Maksimova, I. A. Nauhatsky, M. B. Strugatsky, and V. E. Zubov, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 477 (2010).
46. M. Strugatsky, K. Seleznyova, V. Zubov et al., *Surface Sci.* **668**, 80 (2018).
47. V. E. Zubov, G. S. Krinchik, V. N. Seleznyov, and M. B. Strugatsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **86**, 105 (1990).
48. M. H. Seavey, *Sol. St. Comm.* **10**, 219 (1972).
49. M. B. Strugatsky and K. M. Skibinsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **309**, 64 (2007).
50. V. Preobrazhensky, O. Evstafyev, P. Pernod, and V. Berzhansky, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 585 (2010).
51. O. Yevstafyev, V. Preobrazhensky, P. Pernod, and V. Berzhansky, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1568 (2011).
52. В. Л. Преображенский, В. В. Руденко, Ф. Перно, В. И. Ожогин, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 401 (2007).

53. J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
54. W. Schuelke, *Characteristic Valence Electron Excitations. Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering*, Oxford Univ. Press, New York (2007), p. 71.
55. F. De Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press (2008), p. 512.
56. L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux et al., *Rev. Mod. Phys.* **83**, 705 (2011).
57. С. Г. Овчинников, УФН **167**, 1043 (1997).
58. I. W. Shepherd, *Phys. Rev. B* **5**, 4524 (1972).
59. Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954).
60. Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов, *Теория оптических спектров ионов переходных металлов*, Наука, Москва (1977).
61. А. Г. Гаврилюк, I. A. Trojan, R. Boehler et al., Письма в ЖЭТФ **75**, 25 (2002).
62. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И. С. Любутин и др., Письма в ЖЭТФ **76**, 788 (2002).
63. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, С. Г. Овчинников и др., ЖЭТФ **126**, 650 (2004).
64. A. G. Gavrilyuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin et al., ЖЭТФ **127**, 780 (2005).
65. И. А. Троян, М. И. Еремец, А. Г. Гаврилюк и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 16 (2003).
66. И. А. Троян, А. Г. Гаврилюк, С. Г. Овчинников и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 811 (2011).
67. С. Г. Овчинников, ФТТ **21**, 2996 (1979).
68. В. В. Вальков, Д. М. Дзебисашвили, Письма в ЖЭТФ **67**, 270 (1998).
69. V. A. Gavrichkov, S. I. Polukeev, and S. G. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B* **95**, 144424 (2017).
70. В. А. Гавричков, С. И. Полукеев, С. Г. Овчинников, ЖЭТФ **154**, 835 (2018).
71. A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, R. V. Pisarev et al., *Phys. Rev. B* **78**, 104301 (2008).
72. R. V. Mikhaylovsky, E. Hendry, A. Secchi et al., *Nature Comm.* **6**, 8190 (2015).
73. E. A. Mashkovich, K. A. Grishunin, R. V. Michaylovsky et al., *Phys. Rev. Lett.* **123**, 157202 (2019).
74. S. G. Ovchinnikov, V. A. Gavrichkov, S. I. Polukeev, and A. V. Malakhovskii, *Phys. Met. Metallogr.* **120**(13), 91 (2019).