

На правах рукописи

Харламова Светлана Александровна

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГАЛЛО- ФЕРРОБОРАТОВ СО СТРУКТУРОЙ
ХАНТИТА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени

Кандидата физико-математических наук

Красноярск 2004

Работа выполнена в Институте Физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Научные руководители: доктор физ. – мат. наук, профессор
С.Г. Овчинников
кандидат физ. – мат. наук, доцент
Л.Н. Безматерных

Официальные оппоненты: доктор физ. – мат. наук, профессор
Г. С. Патрин
доктор физ.– мат. наук, профессор
Л. А. Боярский

Ведущая организации: Институт физики металлов УрО РАН
г. Екатеринбург

Защита состоится “ 12 ” марта 2004 г. в 14:30 час.

на заседании диссертационного Совета Д003.055.02 в Институте физики СО
РАН

по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института Физики СО РАН

Автореферат разослан “ 2 ” февраля 2004 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д003.055.02
Доктор физ. – мат. наук

С. С. Аплеснин.

Актуальность темы. В области физического материаловедения с целью создания высокоэффективных функциональных материалов для лазерных, пьезоэлектрических и акустооптических устройств уже свыше 30 лет ведутся исследования монокристаллов редкоземельных (РЗ) оксиборатов со структурой хангита $RM_3(BO_3)_4$. Интерес к ним как полифункциональным техническим материалам не ослабевает.

В последние годы они привлекли внимание и как объекты фундаментальных задач в физике магнетизма, оптике, в том числе нелинейной и лазерной физике. В существенной мере этот интерес вызван характерным для них цепочным строением катионных подсистем, в которых редкоземельные цепочки перемежаются с цепочками других катионов, а структурная связь между ними есть треугольные бор-кислородные группы.

К настоящему времени известно, что тригональные монокристаллы гадолиний-алюминиевого бората, допированные Nd^{3+} это один из самых эффективных материалов для диодно-накачиваемых лазеров с самоудвоением частоты. Выполнены первые эксперименты по изучению закономерностей низкотемпературного упорядочения в ферроборатах редкоземельных элементов с $3d$ и $4f$ - электронными конфигурациями.

В последнее время активно исследуются мотт-хабардовские сильно-коррелированные диэлектрические оксиды $3d$ - металлов благодаря их нетривиальным физическим свойствам, таким как высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление.

Бораты переходных и редкоземельных металлов, формируют класс соединений, для которых также характерны сильные корреляции в узких d -зонах, определяющие условия локализации электронных состояний, оптические и магнитные свойства. В них могут наблюдаться типы спиновой переориентации, ферромагнитное или антиферромагнитное упорядочение, взаимные корреляции явлений переноса и магнитного упорядочения. Не вызывает сомнения, что за это ответственно взаимодействие между редкоземельными ионами и ионами железа, которое носит явно выраженный анизотропный характер. Важнейшей физической задачей, возникающей при изучении таких материалов, является установления взаимосвязи микроскопических параметров ионов с макроскопическими свойствами материала. Эти вопросы имеют первостепенную важность с научной и прикладной точек зрения.

Литература, посвященная вопросам об электронной структуре, магнитных, электрических свойствах, очень обширна, но, к сожалению, подробно описаны лишь редкоземельные металлы, сплавы, некоторые ферриты-гранаты, ортоферриты и ортохромиты, свойства изолированных ионов в парамагнитных кристаллах, а также бораты переходных металлов, такие как $FeBO_3$.

В значительно меньшей степени изучены РЗ ферробораты семейства хангита $RFe_3(BO_3)_4$, содержащие как d - так и f -катионы и, особенно, их твердые растворы. Имеется мало данных о магнитных свойствах боратов и, особенно, об электронной

структуре этих соединений. Их магнитные состояния представляют отдельный интерес для физики магнитных явлений, так как, в связи со сложной кристаллической структурой, магнитные структуры РЗ боратов сложны для понимания их ключевых особенностей. Наличие структурного беспорядка и сильных электронных корреляций дает возможность предполагать интересные магнитные, структурные и электронные фазовые переходы. Исследование этих материалов представляет отдельный интерес, как для физики магнитных явлений, так и для изучения возможности их практического применения. Кроме того, синтезируя твердые растворы изоструктурных соединений, можно исследовать влияние обменных и анизотропных взаимодействий на формирование того или иного магнитного упорядочения элементарных магнитных моментов.

В дополнение следует отметить, что комплексное изучение свойств таких монокристаллов и их связи с атомным строением а, следовательно, и постановка соответствующих прикладных разработок сдерживается достигнутым уровнем технологий выращивания большинства монокристаллов из семейства хангита.

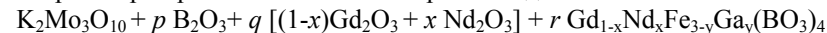
Таким образом, разработка технологии выращивания качественных монокристаллов, комплексное исследование магнитных и оптических свойств таких соединений с переходной $3d$ - и редкоземельной $4f$ -группами, в которых наблюдаются сильные электронные корреляции и магнитное упорядочение, является особенно актуальным.

Цель работы:

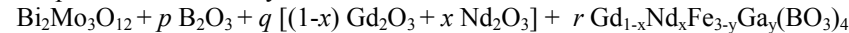
совершенствование технологий выращивания $Gd_{1-x}Nd_xFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$, $x \leq 1$, $y + z \leq 3$ монокристаллов и развитие представлений о структурной и атомной природе их макроскопических физических свойств.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие основные задачи:

1. В растворах-расплавах на основе тримолибдата калия:



и тримолибдата висмута:



исследовать температурные последовательности кристаллизующихся фаз.

Выделить области стабильности тригональной фазы $Gd_{1-x}Nd_xFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$.

Изучить процесс перехода переохлажденного раствора-расплава в состояние равновесия вблизи границ смежных фаз.

2. Определить параметры кристаллизации и дать сравнительную оценку растворов-расплавов как сред для выращивания монокристаллов. На основе полученных данных разработать технологию группового выращивания высококачественных монокристаллов с размерами, достаточными для комплексного экспериментального исследования физических свойств.

3. Исследовать структуру новых монокристаллов галло-ферроборатов.
4. Экспериментально исследовать магнитные и оптические свойства, спектры оптического поглощения, мессбауэровские спектры оксиборатов $GdFe_3(BO_3)_4$
5. Экспериментально исследовать поведение оптических спектров $GdFe_3(BO_3)_4$ под действием высокого давления.
6. Анализировать комплекс экспериментальных данных в рамках многоэлектронной модели с учетом сильных электронных корреляций.

Научная новизна.

1. В растворах-расплавах на основе тримолибдата висмута первые исследовано кристаллообразование тригональных твердых растворов $Gd_{1-x}Nd_xFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$ и смежных с ними фаз. Обнаружено, что вблизи границ с этими фазами переохлажденный раствор-расплав переходит в состояние равновесия через интенсивное образование смежной равновесной фазы и последующее растворение (“эффект неравновесности”).
2. С использованием предложенных растворов-расплавов разработана прогрессивная технология группового выращивания тригональных монокристаллов твердых растворов $Gd_{1-x}Nd_xFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$. Температурный режим выращивания (начальное переохлаждение, темп снижения температуры) выбран с учетом “эффекта неравновесности”.
3. Впервые выполнен рентгеноструктурный анализ синтезированных монокристаллов $Gd_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$, $GdFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$. Установлено, что при замещениях не возникает сверхструктуры.
4. Изучены полевые и температурные зависимости намагниченности твердых растворов монокристаллов $Gd_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$, $GdFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$. Экспериментально установлен тип магнитного упорядочения в исследуемых монокристаллах. Определены критические температуры магнитных фазовых переходов в этих соединениях. Важное место в этих исследованиях занимают задачи о магнитном состоянии ионов железа и редких земель. Предложены модели магнитных структур исследованных кристаллов.
5. Впервые проведены исследования Мёссбауэровской спектроскопии $GdFe_3(BO_3)_4$ при изменении температуры.
6. Впервые проведены измерения спектров оптического поглощения и пропускания монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_{2.1}Ga_{0.9}(BO_3)_4$ при комнатной температуре и различных давлениях.
7. На основе многоэлектронной модели зонной структуры $GdFe_3(BO_3)_4$ предсказан электронный переход с ростом давления, с коллапсом магнитного момента и переходом диэлектрик-полупроводник. Обнаружен скачок энергетической щели при давлении $P=43$ ГПа.

Научная и практическая ценность. Результаты настоящей работы дают возможность выращивать монокристаллы редкоземельных галлиевых и редкоземельно-железистых боратов, пригодных для всестороннего исследования их свойств. В результате комплексного исследования магнитных и оптических

свойств боратов $Gd_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$ получен ряд экспериментальных данных, позволяющих понять природу основного состояния и механизмы взаимодействий в соединениях с сильными электронными корреляциями. Полученные данные могут быть использованы для предсказания свойств других оксидных материалов.

Апробация работы. Основные положения работы обсуждались на конференциях молодых ученых, проходивших в Институте Физики СО РАН в 2002 и 2003 годах, на X Национальной конференции по росту кристаллов «НКРК-2002», Москва, 2002; на Международном Симпозиуме по магнетизму «MISM-2002», г. Москва, 2002; На

XXXII Сессии по физике низких температур (Екатеринбург-2003), на Международной конференции по магнетизму ICM2003, г. Рим, Италия, 2003 г., а также на научных семинарах лабораторий магнитных материалов и физики магнитных явлений Института Физики СО РАН, лаборатории оптики металлов и магнитных полупроводников Института физики металлов УРО РАН.

Публикации. Основные результаты диссертации изложены в 12 печатных работах, 3 из которых опубликованы в центральных рецензируемых журналах, 5 в трудах международных конференций, 2 работы в трудах всероссийской конференции, 1 работа является препринтом ИФ СО РАН и 1 в трудах научной конференции студентов-физиков КГУ.

Личный вклад автора заключается в исследовании кристаллообразования и росте исследуемых монокристаллов. Участие в измерениях макроскопических магнитных свойств и теплоемкости. Анализ полного набора экспериментальных данных, а также их интерпретация проведены автором работы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит 130 страниц, 27 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 123 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко рассмотрено научное значение комплексного исследования магнитных и оптических свойств материалов с сильными электронными корреляциями, обоснована актуальность данной работы. Сформулированы основные задачи исследования.

Первая глава посвящена обзору работ по исследованию магнитных и оптических свойств боратов переходных металлов. Также представлен обзор литературы, посвященный синтезу монокристаллов редкоземельных боратов со структурой хантита, особенностям их структуры, оптическим свойствам. Даются интерпретации магнитных явлений, существующие на сегодняшний день.

Показана актуальность предполагаемых исследований. Сформулированы основные задачи исследования. Из всей совокупности оксиборатов переходных металлов самым близким и интересным для

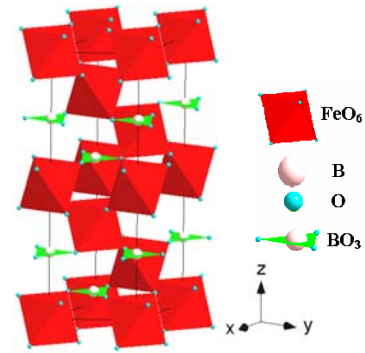


Рис. 1. Кристаллическая структура $FeBO_3$

сравнения с исследуемыми в данной работе монокристаллами являются ферро-бораты $FeBO_3$.

Ферроборат $FeBO_3$ кристаллизуется в структуру кальцита с пространственной группой $R\bar{3}c (D_{3d}^6)$ (рис.1). Элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Ион железа находится в октаэдрическом окружении кислорода. Тригональные группы $(BO_3)^{3-}$ расположены параллельно друг другу и чередуются с плоскостями ионов Fe^{3+} . $FeBO_3$ является диэлектриком и прозрачен в видимой части спектра, что говорит о его магнитооптическом потенциале, величина фарадеевского вращения равна 2300 град/см. В то же время, $FeBO_3$ это антиферромагнетик ($T_N = 348K$) со слабым

ферромагнетизмом, у которого ниже T_N , две антиферромагнитные подрешетки имеют небольшой угол скоса, что обеспечивает слабый ферромагнитный момент.

Бораты $RM_3(BO_3)_4$ изоструктурны природному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$. Они относятся к тригональной пространственной группе $R32 (D_{3h}^7)$. Элементарная ячейка содержит 3 формульные единицы. Редкоземельный элемент R находится в призматическом окружении, ион железа Fe в октаэдрическом, а также присутствуют два типа треугольных

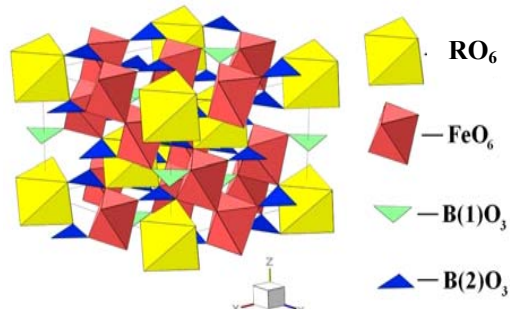


Рис.2. Кристаллическая структура $RFe_3(BO_3)_4$

BO_3 групп (рис.2). В трехмерном пространстве кристалла октаэдры FeO_6 соединены ребрами, таким образом, что формируют одномерные винтовые цепочки, которые вытянуты вдоль кристаллической оси C_3 и взаимно слабо зависимы. Нецентросимметричные кристаллы $RM_3(BO_3)_4$ обладают нелинейными оптическими свойствами с приборным потенциалом.

Например,
 $NdAl_3(BO_3)_4$

имеют высокую интенсивность второй гармоники ($\lambda=0.06$ мкм, Nd-лазер).

7

Кристаллы, допированные активными ионами Nd и Er, имеют более низкую концентрацию гашения времени жизни люминесценции, чем традиционные кристаллы (например, Nd:YAG). NdAl-, NdYAl-, NdGa-, NdGdAl-, NdAlCr-, NdGdAlCr- и NdLaSc-боратные кристаллы являются обещающими эффективными лазерными материалами. RM-бораты характеризуются высокими пьезоэлектрическими свойствами и RAl-кристаллы имеют низкое поглощение акустических волн (8-9 ГГц) [1].

В редкоземельных ферроборатах этого семейства [2] реализуется антиферромагнитный тип упорядочения при низких температурах ($c T_N \approx 22-38$ K). Высокотемпературный пик (при $T \approx 260$), наблюдаемый в $RM_3(BO_3)_4$ ($R=Y, La, Nd$) был отнесен к большой степени примеси висмута в матрице поликристаллов.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, структурных данных, методик измерения намагниченности, теплоемкости, эффекта Мессбауэра, спектров оптического пропускания и поглощения. Рентгеноструктурные исследования монокристаллических порошков проводились на рентгенофазовом дифрактометре ДРОН-4 со сканирующим гониометрическим устройством ГУР-9.

Сканирование проводилось по углу $2\theta=5.04-89.96^\circ$ для линии излучения CuK_α с $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$. Интенсивности рентгеновских отражений измерены на автодифрактометре КМ-4 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование с переменной скоростью). Введены поправки на поглощение. Модель структуры установлена и уточнена в анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELX-97.

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности были выполнены на вибрационном магнитометре со сверхпроводящим соленоидом в полях 0-70 кЭ и в интервале температур 4.2-300K. Измерения температурных зависимостей теплоемкости проводились с помощью стандартного квазиadiaбатического микрокалориметра фирмы «ТЕРМИС» в режиме нагревания, относительная погрешность измерений повышалась с температурой от ~5% при 4 K до ~1% при 300 K. Мессбауэровские измерения при комнатной температуре были проведены на порошках из монокристаллических образцов $GdFe_3(BO_3)_4$ с источником $Co^{57}(Cr)$ (Институт Физики СО РАН), толщина поглотителя ~ 5 мг/см² по естественному содержанию железа. А также при разных температурах на монокристаллах $GdFe_3(BO_3)_4$ с источником ^{57}Co в матрице Rh (Университет, Ливерпуль).

Измерения оптического поглощения кристаллов были выполнены по однолучевой методике в спектральном диапазоне 10000-60000 см⁻¹ (1.37-6.5 эВ) при температуре 300K.

Спектры пропускания образцов измерялись с помощью Фурье-спектрометра высокого разрешения WOMEM DA3.002 в диапазоне температур 4-200 K (Институт Спектроскопии, Троицк).

Спектры оптического поглощения монокристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ под давлением измерялись в диапазоне до 62 ГПа при комнатной температуре в камере с алмазными наковальнями (ИФВД Троицк).

В третьей главе изложен экспериментальный материал по исследованию кристаллообразования монокристаллов и структуры выращенных монокристаллов.

Исследовано кристаллообразование в раствор-расплавных системах на основе $R_2O-MoO_3-B_2O_3$ и $Vi_2O_3-MoO_3-B_2O_3$, которое проводилось в Институте Физики СО РАН. Исходной моделью в поисковых работах по кристаллизации твердых растворов $Gd_{1-x}Nd_xFe_{3-y-z}Ga_yAl_z(BO_3)_4$ служили монокристаллы $GdFe_3(BO_3)_4$.

Тригональные монокристаллы семейства $Gd_{1-x}Nd_xFe_{3-y-z}Ga_yAl_z(BO_3)_4$ в растворах-расплавах на основе $Vi_2Mo_3O_{12} - B_2O_3 - Li_2MoO_4$ являются высокотемпературной фазой и кристаллизуются в широком температурном интервале при большом содержании B_2O_3 и Gd_2O_3 сверх стехиометрии. Разработана методика выращивания при спонтанном зарождении и на затравках.

При спонтанном зарождении $GdFe_3(BO_3)_4$ в окрестности смежной границы с гематитом последовательность фаз существенно отклоняется от равновесной (эффект неравновесности). Особое внимание уделено исследованию кристаллообразования в условиях конкуренции фаз (вблизи границы со смежной фазой $\alpha-Fe_2O_3$). Предложен режим выращивания монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ с предварительной неравновесной кристаллизацией гематита. В отличие от раствор-расплавных сред, описанных в литературе, предложенные в данной работе среды для выращивания $Gd_{1-x}Nd_xFe_{3-y-z}Ga_yAl_z(BO_3)_4$ обладают рядом преимуществ: меньшей вязкостью и плотностью, более широкой областью

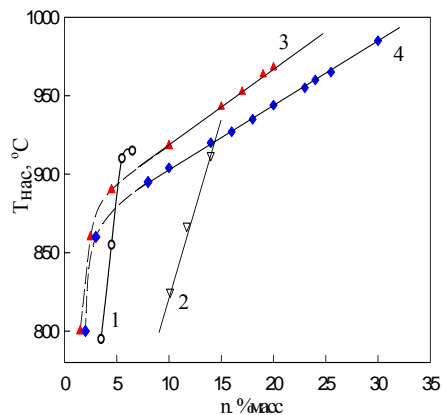


Рис. 3. Концентрационные зависимости $T_{нас}$ от концентрации КОО (или кривые растворимости) монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ в различных растворах расплава: 1- $B_2O_3+K_2Mo_3O_{10}$ [Лит], 2- $B_2O_3+K_2Mo_3O_{10}$ (иссл), 3- $Vi_2O_3+3MoO_4+2B_2O_3$ без Li_2MoO_4 (иссл), 4- $Vi_2O_3+3MoO_4+2B_2O_3$ с Li_2MoO_4 (иссл).

Приводятся результаты исследования растворимости кристаллообразующих окислов (КОО) в исследуемых растворах-расплавах. Показано, (см. рис.3), что раствор-расплав на основе $Vi_2Mo_3O_{12} - B_2O_3 - Li_2MoO_4$ является наилучшим по сравнению с известными в литературе. Методом группового выращивания на затравках получены монокристаллы размерами до 15 мм. Монокристаллы $GdFe_3(BO_3)_4$ и твердые растворы $Gd_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$, $GdFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$ имели форму прозрачных

зеленых изометричных призм с добавочными гранями и гладкой поверхностью.

Пинакоидальная грань [0001] является характерной особенностью, так как она является гранью, плоскость которой точно перпендикулярна оси третьего порядка C_3 .

9

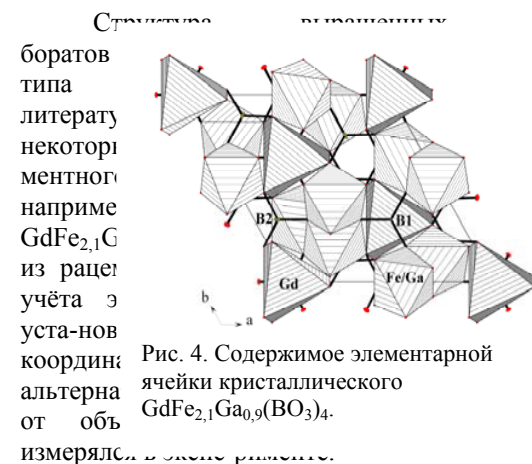


Рис. 4. Содержимое элементарной ячейки кристаллического $GdFe_{2,1}Ga_{0,9}(BO_3)_4$.

Пространственная группа симметрии $R32$ нецентро-симметрична. Позиция атома Fe заполнена железом и галлием случайным образом в пропорции 70%

к 30%, рис. 4. Тепловые колебания атомов таковы, что отличие изотропного уточнения от анизотропного по R1- факторам составляет всего 0,002. Искажения призм заключаются в развороте треугольных оснований друг относительно друга на 13° .

Четвертая глава представляет результаты исследования макро- и микроскопических магнитных свойств монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ и твердых растворов $Gd_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_{3-y}Ga_y(BO_3)_4$. Анализ экспериментальных данных показывает, что $GdFe_3(BO_3)_4$ является одноосными антиферромагнетиками в гелиевых температурах. В более высоких температурах это парамагнетики. Температурные зависимости обратной молярной восприимчивости, $1/\chi(T)$ в поле $1кЭ$ при $Н||C_3$ и $Н\perp C_3$ приведены на рис. 5. На вставке показаны прямая и обратная зависимости восприимчивости при $Н\perp C_3$. Обнаружены две особенности восприимчивости (см. вставку) при $(T_1=10K)$ и $Н\perp C_3$ ($T_2=38K$). Видно, что поведение $1/\chi(T)$ подтверждает антиферромагнитную природу кристалла.

В образцах с Nd^{3+} поведение восприимчивостей имеет схожий характер, но особенности немного сдвинуты вниз по температуре (рис.5). В то время как в образце с Ga^{3+} , вместо двух пиков мы видим один широкий пик, появляющийся

при больших температурах, на фоне которого проявляется небольшой, но острый пик. Ширина пика, вероятно, связана с эффектами беспорядка за счет хаотического распределения диамагнитного галлия по подрешетке железа.

На полевых зависимостях (рис.6) намагниченности в поле, параллельном кристаллографической оси, $III C_3$, обнаружен переориентационный переход типа “спин-флопа”, поле которого уменьшается с увеличением температуры от 4 до 10К. С повышением температуры T зависимость $M(H)$ приобретает линейный характер. Причем все кривые $M(H)$, берут свое начало в нулевой точке, что указывает на антиферромагнитное скомпенсированное состояние кристалла при $H=0$. Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для монокристаллов $Gd_{0,9}Nd_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_{2,1}Ga_{0,9}(BO_3)_4$ имеют тот же характер, что и в исходном образце - $GdFe_3(BO_3)_4$. При частичном замещении в редкоземельной подрешетке гадолиния неодимом в $Gd_{0,9}Nd_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$, спин-флоп становится более пологим и происходит в меньших полях.

При замещении железа галлием в железной подрешетке, $GdFe_{2,1}Ga_{0,9}(BO_3)_4$, поле спин-флопа сдвигается в область больших полей и существует в большем температурном интервале, рис. 6.

На рис. 7. показаны зависимости полей спин-флопов от температуры для всех трех кристаллов.

Далее представлены результаты измерения температурной зависимости теплоемкости (рис. 8). Пики теплоемкости при 10 и 38 К совпадают особенностями $\chi(T)$ и относятся к магнитным фазовым переходам.

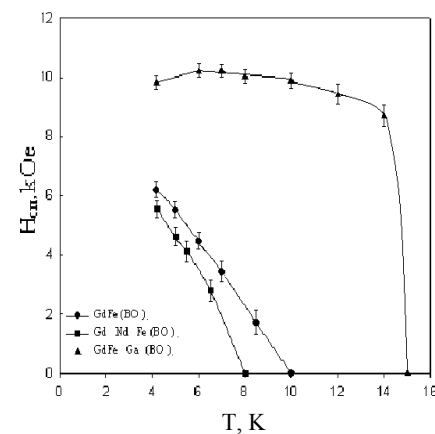


Рис. 7. Температурные зависимости полей спин-флопов: 1 - $GdFe_3(BO_3)_4$, 2 - $Gd_{0,9}Nd_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ и 3 - $GdFe_{2,1}Ga_{0,9}(BO_3)_4$

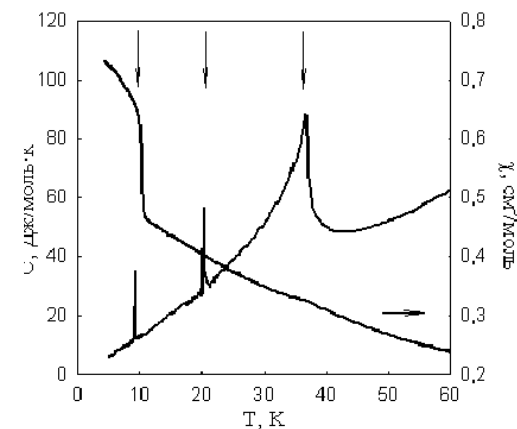


Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости $GdFe_3(BO_3)_4$

Измерения эффекта Мёссбауэра, проведенные на железосодержащих образцах $GdFe_3(BO_3)_4$ позволяют сделать следующие

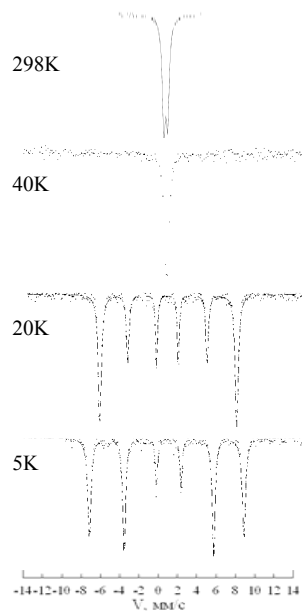


Рис. 9. Спектры эффекта Мёссбауэра $GdFe_3(BO_3)_4$ при разных температурах.

выводы. При низких температурах (5 и 20K) имеет место зеемановское расщепление линий. Это говорит о наличии магнитного упорядочения при этих температурах. Из интенсивностей линий 2 и 5 удалось оценить углы между моментами Fe и осью *c*, они составили 46° (при 20K) и 22° (при 5K). Отсутствие расщепления в линиях 1 и 6 показывает, в рамках точности эксперимента, что ионы железа занимают эквивалентные позиции. При 40 K и выше наблюдаются ассиметричные дуплеты (рис. 9), что говорит об отсутствии магнитного упорядочения. Химический изомерный сдвиг относительно αFe $\delta=0.39$ мм/с характерен для октаэдрического окружения Fe^{3+} (6). Квадрупольное расщепление $t=0.29$ мм/с также характерно для валентности Fe^{3+} и свидетельствует о том, что координационный октаэдр кислородов слегка искажен. Ширина линии на полувысоте $\Gamma=0.30$ мм/с немного больше естественной за счет небольшого расщепления искажений октаэдров и расщепления химических сдвигов.

Отношение площадей правой линии дуплета к левой $GK=0.95$ говорит о том, что мы имеем дело с эффектом Гольданского-Корягина. Разница в изомерных сдвигах между спектрами при 300K и других температурах имеет место благодаря сдвигу Доплера второго порядка [3].

Проведены теоретические расчеты магнитных параметров, получено согласие с экспериментальными данными.

По результатам температурных, полевых зависимостей намагниченности, температурных зависимостей теплоемкости и эффекта Мёссбауэра установлено, что в $GdFe_3(BO_3)_4$ при 38 K имеет место упорядочение подрешетки железа в АФМ типа “легкая плоскость”, при 10K происходит переориентационный переход типа “спин-флопа” в фазу типа “легкая ось”. Диамагнитное разбавление в $GdFe_{2.1}Ga_{0.9}(BO_3)_4$ понижает температуру Нееля до 15 K. Упорядочение подрешетки гадолиния, по-видимому, происходит при $T=20K$, за счет подмагничивания подрешеткой

Пятая глава посвящена изучению спектров оптического поглощения $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_{2.1}Ga_{0.9}(BO_3)_4$ при комнатной температуре и различных давлениях, а также анализу результатов в рамках многоэлектронной модели зонной структуры боратов.

Анализ полученных результатов и всей совокупности физических свойств должен основываться на знании электронной структуры. В последнее время были сделаны значительные достижения в исследованиях электронной структуры $FeBO_3$. Расчет энергетической зонной структуры боратов $GdFe_3(BO_3)_4$ до настоящего времени не было создано. Спектр оптического поглощения $D=\ln(I_0/I)$ для $GdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_{2.1}Ga_{0.9}(BO_3)_4$ получены при комнатной температуре в ИФ СОРА Энергетическая щель, равна, $E_g=2.9$ эВ, что немного больше, чем в $FeBO_3$ (2.9эВ). Выявлены три группы пол (рис. 10) при $E=1.4, 2.0, 2.8$ эВ, которые проявляются одинаково в обоих направлениях. Обнаружено сходство полос с полосами в $FeBO_3$ энергиям с точностью до десятых до.

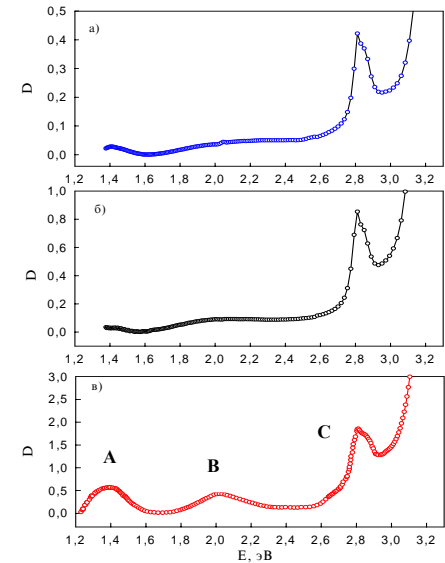


Рис. 10. Кривые оптического поглощения: а) $GdFe_3(BO_3)_4$, с - направление, по оси *c*; б) $GdFe_3(BO_3)_4$, а - направление, по оси *a*; в) $FeBO_3$.

предположение, что оптические свойства $FeBO_3$ и $GdFe_3(BO_3)_4$ тождественны.

Исследование спектров пропускания бората $GdFe_3(BO_3)_4$ выявило, что ион Gd^{3+} не имеет собственных линий поглощения в широкой спектральной области вплоть до 32500 см^{-1} (4эВ). Тогда как спектры кристаллов $NdFe_3(BO_3)_4$ имеют пики Nd^{3+} при 6000 см^{-1} , а также Nd^{3+} имеет собственные линии вплоть до 3 эВ, то есть, в рассматриваемом нами диапазоне энергий.

Это позволяет интерпретировать наблюдаемые в $GdFe_3(BO_3)_4$ полосы как линии, связанные с *d-d* переходами, то есть с переходом из основного состояния Fe^{3+} со спином $5/2$ в возбужденное состояние $3/2$, а электронная структура $GdFe_3(BO_3)_4$ идентична электронной структуре $FeBO_3$.

Далее в этой главе проведен анализ оптических свойств $GdFe_3(BO_3)_4$ в рамках многоэлектронной модели зонной структуры $FeBO_3$,

в работе [5], которая как показано выше, справедлива и для $GdFe_3(BO_3)_4$.

Так, диэлектрик $GdFe_3(BO_3)_4$ имеет локализованные d -электроны Fe^{3+} в октаэдрах FeO_6 и локализованные f -электроны Gd^{3+} в треугольной призме GdO_6 . Внутри группы BO_3 имеет место сильная sp -гибридизация орбиталей бора и кислорода. Как показали расчеты зонной структуры $FeBO_3$ [6, 7], гибриризация d -электронов Fe с sp -электронами группы BO_3 ничтожно мала. Потолок заполненной валентной зоны E_v и дно пустой зоны проводимости E_c образованы sp -орбиталями группы BO_3 , определяя щель $E_g = E_c - E_v$.

В одноэлектронном подходе, основанном на расчетах из первых принципов, частично заполненные d^5 -термы Fe^{3+} и f^7 -термы Gd^{3+} приводили бы к частично заполненным зонам и, следовательно, к металлическому состоянию. Но благодаря сильным электронным корреляциям (СЭК) как d , так и f -электроны находятся в режиме диэлектрика Мотта-Хаббарда.

Поэтому для адекватного описания электронной структуры и оптических свойств $GdFe_3(BO_3)_4$ необходим многоэлектронный подход с учетом СЭК. Ввиду близости расстояний внутри группы BO_3 к соответствующим расстояниям в $FeBO_3$ мы полагаем, что запрещенная щель $E_g = E_c - E_v$ близка для обоих кристаллов. Некоторое уменьшение длины В – О связи в $GdFe_3(BO_3)_4$ приводит к усилению В – О гибриризации и к росту E_g до 3.1 эВ по сравнению с 2.9 эВ в $FeBO_3$. На одноэлектронную схему валентной зоны и зоны проводимости накладываются одночастичные d и f -электронные резонансы с энергиями:

$$\Omega_d = E(d^{n+1}) - E(d^n), \quad \Omega_f = E(f^{n+1}) - E(f^n),$$

где $E(d^n)$ и $E(f^n)$ есть энергии многоэлектронных термов железа и гадолиния. Эти энергии вычисляются с учетом эффектов СЭК. Ввиду малости гибриризации Fe – O и Gd – O уровни Ω практически не взаимодействуют с sp -зонами BO_3 группы.

Поскольку для иона Gd^{3+} в диапазоне энергий $\hbar\omega \leq 4\text{эВ}$ поглощение отсутствует, то заполненный уровень $\Omega_{fv} = E(f^7) - E(f^6)$ лежит глубоко внизу, а пустой $\Omega_{fc} = E(f^8) - E(f^7)$ расположен высоко вверх. Это означает, что внутрь запрещенной зоны E_g попадают только d -состояния железа. Таким образом, приходим к выводу о сходстве электронной структуры $FeBO_3$ и $GdFe_3(BO_3)_4$ в изучаемом диапазоне энергий. Более того, из-за близости расстояний Fe-O в октаэдрах FeO_6 для $FeBO_3$ и $GdFe_3(BO_3)_4$ можно ожидать схождения параметров Рака А, В, С и кубической компоненты кристаллического поля $\Delta = \varepsilon_d(e_g) - \varepsilon_d(t_{2g})$ для иона железа.

Энергии основных термов d^n - конфигураций с учетом СЭК выражаются через эти параметры следующим образом :

$$\begin{aligned} E({}^5 E_1, d^4) &= 4\varepsilon_d + 6A - 21B - 0.6\Delta \\ E({}^6 A_1, d^5) &= 5\varepsilon_d + 10A - 35B \\ E({}^5 T_2, d^6) &= 6\varepsilon_d + 15A - 21B - 0.4 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь ε_d – это одноэлектронная энергия d -электрона в атоме, в кубическом кристаллическом поле этот уровень расщепляется следующим способом: $\varepsilon_d(t_{2g}) = \varepsilon_d - 0.4\Delta$, $\varepsilon_d(e_g) = \varepsilon_d + 0.6\Delta$. Параметры Рака и кристаллическое поле зависят от числа d -электронов в конфигурации d^n , однако эта зависимость достаточно слабая и для простоты мы пренебрегаем ею. Как и в $FeBO_3$, в соединении $GdFe_3(BO_3)_4$ d - d переходы внутри Fe^{3+} (то есть экситоны) с энергиями:

$$\varepsilon_A = E({}^4 T_1) - E({}^6 A_1), \quad \varepsilon_A = E({}^4 T_2) - E({}^6 A_1), \quad \varepsilon_A = E({}^4 E_1) - E({}^6 A_1) \quad (2)$$

определяют спектр поглощения при $\hbar\omega < E_g$. Из сравнения спектров поглощения $FeBO_3$ и $GdFe_3(BO_3)_4$ (рис.10) видно, что энергии этих экситонов количественно совпадают, что подтверждает одинаковость параметров Рака и кристаллического поля этих двух кристаллов. Их значения равны [4, 5]:

$$A=3.42 \text{ эВ}, B=0.084 \text{ эВ}, C=0.39 \text{ эВ}, \Delta=1.57 \text{ эВ}.$$

Большая интенсивность полосы поглощения С в $GdFe_3(BO_3)_4$ как и в $FeBO_3$, объясняется нами наложением дополнительного механизма поглощения с переносом заряда, то есть процессом $p^6d^5 - p^5d^6$. Рождение дополнительного электрона, то есть переход $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, (рис. 11) требует энергии:

$$\Omega_c = E({}^5 T_2, d^6) - E({}^6 A_1, d^5) \quad (3)$$

Аналогично, уничтожение электрона связано с переходом $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$ и требует энергии:

$$\Omega_v = E({}^6 A_1, d^5) - E({}^5 E_1, d^4) \quad (4)$$

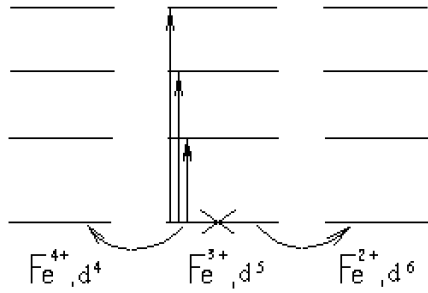


Рис.11. Схема термов Fe^{4+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} , крестом отмечен заполненный, при $T=0$, нижний терм ${}^6A_{1g}$. Числа слева указывают величину спина, справа – энергию термина относительно нижнего для каждой конфигурации.

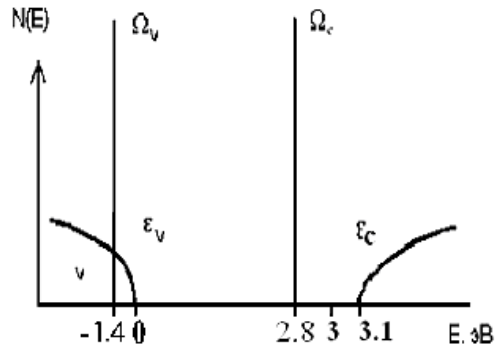


Рис. 12. Схема плотности состояний $GdFe_3(BO_3)_4$. Уровень Ферми лежит выше потолка валентной зоны ϵ_v .

Уровни Ω_c и Ω_v через параметры Рака могут быть записаны в виде :

$$\Omega_c = \epsilon_d + 5A + 14B - 0.4\Delta \quad (5)$$

$$\Omega_v = \epsilon_d + 4A - 14B + 0.6\Delta$$

17

они имеют смысл верхней и нижней хаббардовских подзон. Их разность определяет эффективный параметр Хаббарда:

$$U_{eff} = \Omega_c - \Omega_v = A + 28B - \Delta = 4.2 \text{ эВ} \quad (6)$$

Такое значение U_{eff} типично для d -ионов середины $3d$ -ряда. Например, можно сравнить это значение U_{eff} с величиной $kT^*=4.92$ эВ корреляционной энергии, определенной по температурной зависимости сопротивления из закона Эфроса-Шкловского в кристалле $Fe_{1.91}V_{0.09}BO_4$.

В результате приходим к модели электронной структуры $GdFe_3(BO_3)_4$, показанной на рис. 12 и практически не отличающейся от аналогичной картины для $FeBO_3$. Напомним, однако, что этот вывод справедлив лишь тогда, когда нет вклада от f -электронов гадолиния Gd^{3+} , который проявляется только при энергиях возбуждений $\hbar\omega \approx 4$ эВ и выше. По этой же причине замещение гадолиния на неодим сразу приносит дополнительные линии в спектр поглощения и усложняет электронную структуру замещенных кристаллов $Gd_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$.

Далее обсуждается модель электронной структуры $GdFe_3(BO_3)_4$ при высоком давлении.

В работах [9, 10] в $FeBO_3$ были обнаружены следующие оригинальные явления: кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} , коллапс магнитного момента, ослабление кулоновских корреляций, резкое уменьшение энергетической щели, а также переход диэлектрик-полупроводник.

Исходя из идентичности электронных структур $GdFe_3(BO_3)_4$ и $FeBO_3$ сделано предположение о возможности электронного фазового перехода $GdFe_3(BO_3)_4$ под давлением, индуцированного, как и в $FeBO_3$, кроссовером высоко- и низкоспиновых термов Fe^{3+} .

Согласно [5], при увеличении давления основное изменение электронной структуры индуцируется ростом кристаллического поля Δ ,

$$\Delta(P) = \Delta(0) + \alpha P \quad (7)$$

В результате, как видно из диаграммы Танабе-Сугано для Fe^{3+} [11], высокоспиновый ${}^6A_1(S=5/2)$ и низкоспиновый ${}^2T_2(S=1/2)$ термы Fe^{3+} сближаются рис. 13, а. Таким образом, при $P=P_{кр}$ в $GdFe_3(BO_3)_4$ также возможен кроссовер, в результате которого происходит коллапс магнитного момента (рис. 13, б, в; урав. (8)):

$$\langle S^z \rangle = 5/2 * n_{5/2} + 1/2 * n_{1/2}, \quad (8)$$

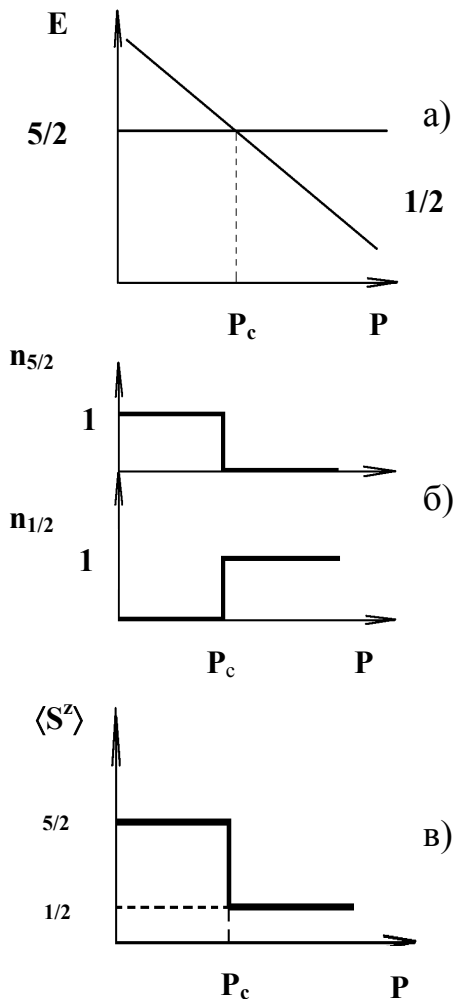


Рис.13. а) - фрагмент диаграммы Танабе-Сугано для кроссовера термов Fe^{3+} из высокоспинового ${}^6A_1(S=5/2)$ в низкоспиновый ${}^2T_2(S=1/2)$; б) - вероятность нахождения иона Fe^{3+} в состоянии $S=5/2$ и $S=1/2$; в) - коллапс магнитного момента.

где $n_{5/2}$ и $n_{1/2}$ - это вероятности нахождения иона Fe^{3+} в состоянии $S=5/2$ и $S=1/2$. При $T=0$ вероятность $n_{5/2}=1$ вплоть до точки кроссовера, выше $P_{кр}$ она равна нулю.

Для $FeBO_3$ критическое давление $P_{кр} \approx 47$ ГПа [10]. Для $GdFe_3(BO_3)_4$ можно ожидать аналогичный переход, причем критическое давление должно быть близким. В фазе высокого давления из-за кроссовера энергии нижней и верхней хаббардовских зон [6] меняются. Так, для Fe^{3+} имеем:

$$\Omega_v = E({}^1A_1, d^6) - E({}^2T_2, d^5) \quad (9)$$

$$\Omega_c = E({}^2T_2, d^5) - E({}^3T_1, d^4)$$

В результате уменьшается (рис. 9) эффективный параметр корреляций Хаббарда, то есть щель между хаббардовскими подзонами:

$$U_{eff} = \Omega_c - \Omega_v = A + 9B - 7C \approx 1.45 \text{ эВ} \quad (10)$$

Таким образом, происходит резкое (почти в три раза) уменьшение СЭК, и вместо диэлектрика Мота - Хаббарда имеем полупроводниковое состояние (рис. 14). Дальнейший рост давления за счет увеличения малой ширины d -зоны (по оценкам [5] $Wd \sim 0.1 \text{ эВ}$) может привести к закрытию полупроводниковой щели и дальнейшему переходу в металлическое состояние.

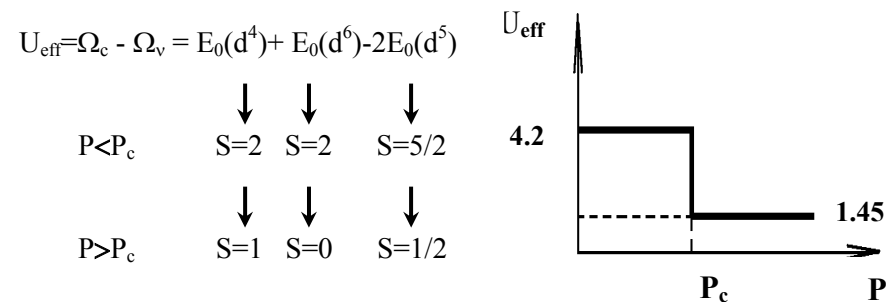


Рис. 9. Эффективный параметр Хаббарда

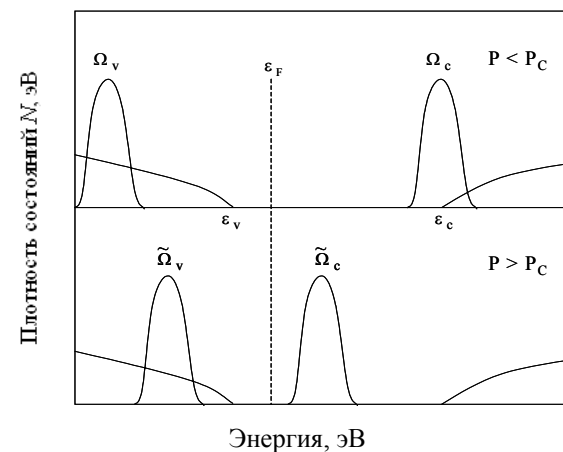


Рис. 14. Схема плотности состояний $GdFe_3(BO_3)_4$ в многоэлектронной $p-d$ модели в фазах низкого и высокого давления.

В конце главы приводятся результаты измерений оптических спектров поглощения $GdFe_3(BO_3)_4$ под давлением при комнатной температуре.

На рис. 14 показана эволюция оптических спектров поглощения в РЗ борате железа с увеличением давления.

Обнаружено, что с ростом P до 43 ГПа энергия края оптического поглощения немного понижается и при P до $\sim 43 \pm 2$ ГПа ее значение падает скачком до ~ 0.9 эВ, рис. 15. При дальнейшем повышении давления остается практически неизменной до 60 ГПа.

Следовательно, под действием высокого давления в $GdFe_3(BO_3)_4$ обнаружен электронный фазовый переход с резким скачком энергетической щели. При этом кристалл становится непрозрачным. Как уже упоминалось ранее, аналогичный переход был обнаружен в $FeBO_3$ при давлении 47 ГПа [9]. Для $FeBO_3$ переход сопровождается коллапсом магнитного момента и скачком термоактивационной щели [10], то есть переходом диэлектрик - полупроводник. Экстраполяция данных по краю поглощения в $FeBO_3$ дает переход в металлическое состояние при $P=200$ ГПа.

Исходя из аналогии с электронной структурой $FeBO_3$ и потери прозрачности $GdFe_3(BO_3)_4$ выше перехода, мы можем предположить также переход диэлектрик-полупроводник с магнитным коллапсом и в $GdFe_3(BO_3)_4$. Экстраполяция данных по краю поглощения (рис. 16) дает переход в металлическое состояние при $P=125$ ГПа.

Таким образом, экспериментальные данные, обнаружившие ослабление кулоновских корреляций и резкое уменьшение энергетической щели, подтверждают предположения о явлениях под действием высокого давления в $GdFe_3(BO_3)_4$, которые были сделаны в рамках многоэлектронной модели его электронной структуры, развитой нами и описанной в предыдущем параграфе.

В заключение суммированы результаты работы, даны краткие выводы, используемая литература и список публикаций по теме работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ:

1. Исследовано кристаллообразование редкоземельных (РЗ) ферро-, галлоборатов в растворах-расплавах на основе тримолибдата калия и в предложенных нами растворах-расплавах на основе тримолибдата висмута. Найдены растворы-расплавы, в которых они являются высокотемпературными фазами, кристаллизующимися в достаточно широком температурном интервале. Для этих растворов-расплавов определены параметры кристаллизации и дана их сравнительная оценка как сред для выращивания монокристаллов. По параметрам кристаллизации (растворимости, концентрационной зависимости температуры насыщения, ширине метастабильной зоны) и долговременной стабильности свойств растворы-расплавы на основе тримолибдата висмута превосходят растворы-расплавы на основе тримолибдата калия и известные. С использованием исследуемых растворов-расплавов и этих же растворов-расплавов, разбавленных молибдатом лития Li_2MoO_4 , разработана технология группового выращивания, как при спонтанном зарождении, так и на затравках. Выращены качественные изометричные монокристаллы твердых растворов $Gd_{1-x}Nd_xFe_3(BO_3)_4$, $GdFe_xGa_x(BO_3)_4$, $Gd_{1-x}Y_xFe_3(BO_3)_4$ с размерами до 20 мм.

2. При исследовании кристаллизации вблизи равновесных фазовых границ обнаружен существенный физико-химический эффект. Оказывается, что переохлажденный раствор-расплав переходит в состояние равновесия через интенсивное образование смежной равновесной фазы и последующее

ее растворение. Этот “эффект неравновесности” наряду с фундаментальным имеет весьма важное методическое значение. Его учет является одним из необходимых

2. условий при фазовом зондировании раствор-расплавных систем, особенно многокомпонентных, и решении задач управления кристаллизацией.

3. Исследована кристаллическая структура некоторых синтезированных смешанных монокристаллов $Gd_{1-x}Nd_xFe_3Ga_y(BO_3)_4$. Установлено, что выращенные монокристаллы относятся к классу хангита с тригональную

пространственной группой $R32 (D_{3h}^7)$. Замещения в подсистемах Gd и Fe являются независимыми. Замещающие элементы распределяются случайным образом, сверхструктуры не обнаружено.

4. При измерениях полевых зависимостей намагниченности в $GdFe_3(BO_3)_4$ обнаружен фазовый переход типа спин-флопа, критическое поле которого понижается с ростом температуры. Для $Gd_{0,9}Nd_{0,1}Fe_3(BO_3)_4$ переход

5. Более размыт, а для $GdFe_{2,1}Ga_{0,9}(BO_3)_4$ более резкий. По результатам комплексных измерений температурных, полевых зависимостей намагниченности, температурных зависимостей теплоемкости и эффекта Мёссбауэра установлено, что в $GdFe_3(BO_3)_4$ при комнатных температурах магнитная восприимчивость изменяется с температурой по закону Кюри-Вейсса. При 38 К имеет место упорядочение подрешетки железа в АФМ типа "легкая плоскость", при 10К происходит переориентационный переход

типа спин-флопа в фазу "легкая ось". Диамагнитное разбавление в $GdFe_{2,1}Ga_{0,9}(BO_3)_4$ понижает температуру Нееля до 15 К

6. Исследованы оптические свойства выращенных монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$ и $GdFe_{2,1}Ga_{0,9}(BO_3)_4$. Экспериментально доказано, что электронная структура и оптические спектры $GdFe_3(BO_3)_4$ и $FeBO_3$ идентичны в области энергий до 4 эВ в окрестности энергии Ферми.

7. С ростом давления в $GdFe_3(BO_3)_4$ предсказаны: кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} , коллапс магнитного момента, ослабление кулоновских корреляций, резкое уменьшение энергетической щели, а также переход диэлектрик-полупроводник. Экспериментальные исследования оптических свойств $GdFe_3(BO_3)_4$ под давлением обнаружили скачок края поглощения при $P=43$ ГПа с уменьшением энергетической щели до 0.9 эВ выше критического давления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. A.D. Balaev, L.N.Bezmaternykh, I.A.Gudim, S.A.Kharlamova, S.G.Ovchinnikov, V.L.Temerov. Magnetic properties of single crystal $GdFe_3(BO_3)_4$. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. - V. 258-259C - P. 532-534.

2. A.D. Balaev, L.N.Bezmaternykh, A.D. Vasil'ev, S.A.Kharlamova, S.G.Ovchinnikov, V.L.Temerov. Structural ordering and magnetism in trigonal gadolinium ferrobates substituted by gallium. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. - V. 286-287C. - P. 332-335.

3. О.А. Баюков, Л.Н. Безматерных, А. Гаврилюк, В.Н. Заблуда, И.С. Любутин, А.М. Поцелуйко, М.Thomas, С.А.Харламова. Исследование магнитных и оптических свойств редкоземельных галло-ферроборатов методами мессбауэровской и оптической спектроскопии. // Препринт ИФ СО РАН. – 2003. - № 827Ф. - С. 1-23.

5. Харламова С.А. Выращивание монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ из растворов в молибдаткалиево-боратных расплавах. // Тезисы научной конференции студентов-физиков КГУ НКСФ. - Красноярск: КГУ. - 2001. – 1. С. 13.

6. A.D. Balaev, L.N.Bezmaternykh, I.A.Gudim, S.A. Kharlamova, S.G.Ovchinnikov, V.L.Temerov. Magnetic properties of single crystal $GdFe_3(BO_3)_4$. // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism MISM. – Moscow. – 2002. - P. 45.

7. Л.Н. Безматерных, С.А. Харламова, В.Л. Темеров. Раствор-расплавная кристаллизация тригонального $GdFe_3(BO_3)_4$ в условиях конкуренции с $\alpha - Fe_2O_3$. // Тезисы докладов X Национальной конференции по росту кристаллов. - Москва. – 2002. – С. 305.

8. Л.Н. Безматерных, С. Г. Овчинников, А.Д. Балаев, С.А.Харламова, В.Л.Темеров, А.Д.Васильев. // Трехмерное низкотемпературное антиферромагнитное упорядочение в тригональных редкоземельных ферроборатах. Тезисы докладов XXXIII Совещание по физике низких температур. – Екатеринбург. – 2003. - С. 34.

9. A.D. Balaev, L.N.Bezmaternykh, A.D. Vasil'ev, S.A.Kharlamova, S.G.Ovchinnikov, V.L.Temerov. Structural ordering and magnetism in trigonal

gadolinium ferrobates substituted by gallium. // Book of Abstract International Conference on Magnetism (ICM-2003). - Rome. Italy. - 2003. - P. 224.

10. А. Балаев, Л. Безматерных, Д. Вялых, В. Заблуда, И. Гудим, С. Овчинников, А. С. Паршин, А. М. Поцелуйко, С. Харламова, К. Штарке. // Сравнение магнитных и оптических свойств монокристаллов FeVO_3 и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. // Труды II Международной Байкальской научной конференции "Магнитные материалы". - Иркутск. - 2003. - С. 109-110.

11. A.D. Balaev, L.N.Bezmaternykh, A.D. Vasil'ev, S.A.Kharlamova, S.G.Ovchinnikov, V.L.Temerov. Magnetism in rare-earth ferro-galloborates substituted by gallium. // Book of Abstract International Baikal scientific Conference "Magnetic Materials". - Irkutsk. - 2003. - P.95-96.

12. A.D. Balaev, L.N.Bezmaternykh, I.A.Gudim, S.G.Ovchinnikov, S.A.Kharlamova, A.M. Potseluyko, V.L.Temerov, V.N. Zabluda. Magnetic phase transitions in rare-earth ferrobates. // Book of Abstract International Conference "Functional Materials" (ICEM-2003). - Partenit. Ukraine. - 2003. - P. 34.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. I. Leonyuk, L. I. Leonyuk. Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. // Prog. Crystal Growth and Charact. - 1995. - V. 31. - P. 179-278.

2. J.A. Campa, C.Cascales, E.Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines and C. Ruiz-Valero. Crystal Structure, Magnetic Order, and Vibrational Behavior in Iron Rare-Earth Borates. // Chemical materials. - 1997. - V. 9. - P. 237-242.

3. A.D. Balaev, O.A. Bayukov, A.F. Savitskii. Magnetic and Mossbauer Studies of Magnesium - Chromium Ferrites. // Phys. Stat. Sol. - 1989. - V.152. - P. 239-244.

4. С.Г. Овчинников, В.Н. Заблуда. Энергетическая структура и оптические спектры FeVO_3 с учетом сильных электронных корреляций. // ЖЭТФ. - 2004. - Т. 125. - С.150-159.

5. С.Г. Овчинников. Многоэлектронная модель зонной структуры и перехода металл-диэлектрик под давлением в FeVO_3 . // Письма в ЖЭТФ. - 2003. - Т. 77. - С. 808-814.

6. A.V. Postnikov, S.T. Bartkowski, M. Neumann et.al. Electronic structure and valence-band spectra of FeVO_3 . // Phys. Rev. V. B 50. - 1994. - P.14849 -14854.

7. Н.Б. Иванова, В.В. Руденко, А.Д. Балаев, Н.В. Казак, В.В. Марков, С.Г. Овчинников, И.С. Эдельман, А. С. Федоров, П. В. Аврамов. Магнитные, оптические и электрические свойства твердых растворов $\text{V}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_3$. // ЖЭТФ. - 2002. - Т. 121. - вып. 2. - С. 354-362

8. И. С. Эдельман, А. В. Малаховский. Оптические и магнитооптические свойства бората железа в видимой и близкой ультрафиолетовой области спектра FeVO_3 . // Оптика и Спектр. - 1973. - Т. 35. - С. 959-961.

9. И. А. Троян, М.И. Еремец, А.Г. Гаврилюк, И.С. Любутин, В.А. Саркисян. // Транспортные и оптические свойства бората железа FeVO_3 при высоких давлениях. Письма в ЖЭТФ. - 2003. - Т. 78. - №1. - С.16-20.

10. В. А. Саркисян, И. А. Троян, И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк, А.Ф. Кашуба. // Магнитный коллапс и изменение электронной структуры в антиферромагнетике FeVO_3 при воздействии высокого давления. // Письма в ЖЭТФ. - 2002. - Т. 76. - № 11. - С. 788-793.

11. Y. Tanabe, S. Sugano. On the absorption spectra of complex ions. // J. Phys. Sol. Jap. - 1951. - V. 9. - P. 753-766.

