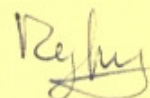


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. ВЕРКІНА**

КУРНОСОВ Володимир Самуїлович



УДК 537.611.2; 535.375.54; 537.632.5

**СПЕКТРОСКОПІЯ БАГАТОПІДГРАТКОВИХ
АНТИФЕРОМАГНЕТИКІВ ІЗ СИЛЬНОЮ ВЗАЄМОДІЄЮ
МАГНІТНИХ, ЕЛЕКТРОННИХ ТА ГРАТКОВИХ ЗБУДЖЕНЬ**

01.04.11 – магнетизм

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків.

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, професор
Тарапов Сергій Іванович,
Інститут радіофізики та електроніки
ім. О. Я. Усикова НАН України,
завідувач відділу радіоспектроскопії;

доктор фізико-математичних наук, професор
Товстолиткін Олександр Іванович,
Інститут магнетизму НАН України
та МОН України,
завідувач відділу фізики плівок;

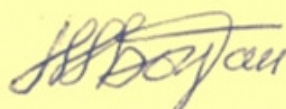
доктор фізико-математичних наук, професор
Любчанський Ігор Леонідович,
Донецький фізико-технічний інститут
ім. О. О. Галкіна НАН України (м. Київ),
провідний науковий співробітник відділу теорії
динамічних властивостей складних систем.

Захист відбудеться «17» березня 2020 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки 47.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки 47.

Автореферат розісланий «14» лютого 2020 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02,
доктор фізико-математичних наук

 Богдан М.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Виявлення природи і механізмів квантових кооперативних явищ є однією з найбільш актуальних проблем сучасної фізики. У фізиці конденсованих середовищ важливою складовою таких явищ є магнетизм, який має суто квантове походження. В свою чергу, останнім часом у фізиці магнетизму велика увага приділяється дослідженню низьковимірних систем як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору. Такі системи більш зручні для теоретичного опису, ніж тривимірні, оскільки їм можна досить часто зіставити точно інтегровні моделі та існує більше можливостей для використання сучасних методів комп'ютерного моделювання.

З іншого боку, у низьковимірних системах можуть створюватися нетривіальні, так звані топологічно-захищені стани, які є предметом багатьох досліджень у фізиці магнетизму в останні десятиріччя. Ці стани можуть існувати у багатопідграткових магнітних кристалах, які часто мають низьку симетрію і є складними для вивчення. В той же час в них частіше виявляються якісно нові властивості, що формуються завдяки суттєвому взаємовпливу ступенів свободи різного походження. Кристалічні структури магнетиків, що містять в своєму складі окремі молекулярні комплекси, часто характеризуються розвиненим коливальним спектром, який перекривається за діапазоном енергій зі спектром магнітних збуджень. Саме в таких умовах ймовірніше спостерігати взаємодію спінових, електронних та граткових збуджень. Виявлення ознак такої взаємодії та встановлення її фізичних механізмів у багатопідграткових магнетиках постає як важлива проблема сучасних експериментальних та теоретичних досліджень в області магнетизму.

Конкретними низьковимірними кристалами і пов'язаними з ними магнітними явищами, що досліджувалися в роботі, є, зокрема, такі. Це, перш за все, квазідвовимірні магнетики, такі як перовськітоподібні нікелати та манганіти. В них реалізуються різноманітні варіанти взаємовпливу підсистем різного походження, в результаті чого може виникнути зарядове впорядкування та його вплив на спектри магнітних та граткових збуджень. У фрустрованих антиферомагнетиках з пилкоподібними та стрічкоподібними ланцюжками, що побудовані з трикутних кластерів магнітних іонів, важливою проблемою є встановлення умов формування плоских практично бездисперсних гілок в спектрах спінових хвиль. Вирішення цієї проблеми відкриває перспективу цілеспрямованого синтезу сполук, які можуть бути використані при створенні пристроїв магنونіки. У квазіодновимірних магнетиках серед проблем, що потребують вирішення, слід виділити визначення магнітного стану сполук, що належать до класу холдейнівських магнетиків та перебувають близько до лінії квантових переходів.

Дослідження спектрів збуджених станів різного походження в багатопідграткових кристалах проведено спектроскопічними методами, такими як раманівська та інфрачервона спектроскопія, бріллюенівське розсіяння світла та спектроскопія поглинання в області видимого діапазону довжин хвиль. Спостереження нових типів збуджень та з'ясування фізичних причин, що

спричиняють їх виникнення у відповідних спектрах, стає можливим завдяки подальшому розвитку цих методик.

Таким чином, важливість проблеми встановлення механізмів взаємозв'язків між різноманітними ступенями свободи: спіновими, електронними та гратковими, в багатопідграткових магнетиках зі складною кристалічною та магнітною структурою визначає *актуальність* теми дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, що представлені в дисертаційній роботі виконані у відділі магнетизму Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану фундаментальних досліджень інституту відповідно до відомчих тем: «Статичні і динамічні властивості магнітоконцентрованих систем» (номер державного реєстру 0196U002953, термін виконання 1996-2000 рр.), «Низькотемпературні магнітні, оптичні і резонансні властивості сполук з сильною взаємодією магнітної, електричної і іонної підсистем» (номер державної реєстрації 0100U006266, термін виконання 2001-2003 рр.), «Низькотемпературні властивості магнітоконцентрованих фероїкових твердотільних систем» (номер державної реєстрації 0104U003035, термін виконання 2004-2006 рр.), «Низькотемпературні властивості мультифероїків та структурованих і металоорганічних магнетиків» (номер державної реєстрації 0107U000940 термін виконання 2007-2011 рр.), «Низькотемпературні магнітні та оптичні властивості фероїків» (номер державної реєстрації 0112U002636 термін виконання 2012-2016 рр.), «Фізичні властивості магнітоконцентрованих сполук і штучних структур з конкуруючими взаємодіями» (номер державної реєстрації 0117U002288 термін виконання 2017-2021 рр.), «Новітні магнітні системи з сильним зв'язком між електричними, магнітними і структурними властивостями та шляхи керування їх функціональними можливостями» (номер державної реєстрації 0118U100342 термін виконання 2018-2019 рр.)

Мета дослідження. Мета дисертаційної роботи полягає у встановленні фундаментальних зв'язків між структурними особливостями багатопідграткових антиферомагнетиків та формуванням їх магнітних, електронних і коливальних станів за допомогою спектроскопії розсіяння і поглинання електромагнітних хвиль у далекому інфрачервоному та видимому діапазонах частот.

Для досягнення мети роботи були вирішені наступні **задачі**:

- одержати спектри раманівського розсіяння та/або поглинання світла в ІЧ і видимому діапазонах частот в кристалах, що мають вироджену анізотропію обмінних зв'язків між парамагнітними іонами: квазіодновимірними, квазідвовимірними, з елементами геометричної фрустрації та без такої;
- провести розрахунок фононних спектрів кристалів, виходячи з відомих чи передбачуваних даних про симетрію їх структури; провести порівняльне зіставлення картини, що спостерігається, з розрахунком;
- вивчити температурну еволюцію спектрів досліджуваних об'єктів та проаналізувати поведінку параметрів спостережуваних збуджень;

- ідентифікувати в спектрах збудження магнітної та електронної природи; вивчити їх модифікацію при зміні температури та під впливом зовнішнього магнітного поля;
- провести теоретичний розрахунок енергій та симетрії збуджень магнітної та електронної природи; порівняти його результати з експериментальними спостереженнями; провести точний або наближений розрахунок спектральних внесків двомагнетонних процесів в розсіянні світла та зіставити їх результати з експериментом.

Об'єктом дослідження є власні магнітні, електронні та граткові стани в магнітоконцентрованих кристалічних структурах.

Предметом дослідження є ефекти впливу зниженої розмірності, багатопідгратковості і геометричної фрустрації обмінних взаємодій, а також взаємодій ступенів свободи різної природи на особливості формування цих станів.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань використані наступні експериментальні методи досліджень: низькотемпературна раманівська та інфрачервона (ІЧ) спектроскопія, бріллюєнівське розсіяння світла та спектроскопія поглинання в області видимого діапазону довжин хвиль. Дані аналізувалися методами теоретико-групового аналізу, лінійної теорії спінових хвиль та теорії спін-залежної поляризованості.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше спостережено розсіяння світла на фонах з границі зони Бріллюєна, що спричинено антиферомагнітним упорядкуванням квазіодновимірного кристала з подвоєнням магнітної комірки. Запропоновано механізм змішування фононних мод із центру та границі зони, що базується на дії сили Лоренця у внутрішньому магнітному полі, який дозволив пояснити поляризацію додаткових ліній раманівського спектра .
2. Вперше теоретично встановлено та експериментально підтверджено, що зигзагоподібність структури спінових ланцюжків забезпечує виникнення динамічної поляризованості, що уможливорює спостереження двомагнетонних смуг розсіяння світла в квазіодновимірних антиферомагнетиках.
3. Показано, що в кристалах, особливо таких, що містять молекулярні комплекси, можливе ефективне інтерференційне гасіння раманівської інтенсивності низки фононних мод, якщо псевдосиметрія комплексів перевищує позиційну.
4. Вперше виявлено ефект сильної електрон-фононної взаємодії в літєвому ортофосфаті кобальту – кристалічній сполуці без рідкісноземельних іонів, в якій коефіцієнт лінійного магнітоелектричного ефекту є рекордно великим.
5. Встановлено природу незвичайної форми двомагнетонної раманівської смуги в квазідвовимірному нікелаті, що перебуває в зарядово-впорядкованому стані страйпового типу. Виявлено, що така форма є наслідком існування двох типів суперобмінних зв'язків між сусідніми спінами, які відрізняються знаками асоційованих з ними поляризованостей.
6. Вперше виявлено надінтенсивний пік одномагнетонного розсіяння в кристалах з структурою мінералу францисіту та запропоновано модель гігантського

посилення раманівської інтенсивності завдяки резонансу магнона з низько-частотним полярним фононом.

7. Вперше запропоновано метод опису кореляцій між інтенсивностями ліній полярних фононів в спектрах інфрачервоного поглинання та раманівського розсіяння світла, що враховує псевдосиметрію лігандного оточення іона, який задіяно в коливальних модах нецентросиметричних кристалів. Розроблений підхід вперше використано для пояснення спостережених фононних спектрів в феромагнетиках Cu_2OSeO_3 , і пояснено, що скорельовані зміни інтенсивностей смуг при магнітному впорядкуванні пов'язані з динамічним магнітоелектричним ефектом.

8. Вперше виявлено та модельно описано незвичний прояв поперечного ефекту Зеємана в оптичних спектрах поглинання легкоплощинного тригонального антиферомагнетика $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, і показано, що ця особливість спричинена дією двох ортогональних полів, обмінного та зовнішнього, на рідкісно-земельний іон.

9. Вперше показано, що в квазіодновимірних геометрично фрустрованих антиферомагнетиках з трикутними структурними кластерами можуть формуватися практично недиспергуючі пласкі та слабодиспергуючі моди, що відокремлені від низькочастотної частини спектра спінових хвиль широкою щілиною, існування яких робить такі структури перспективними для розробки пристроїв магноніки.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, розширюють уявлення про утворення власних станів багатопідграткових антиферомагнетиків із взаємодією між магнітною, електронною та гратковою підсистемами. Розуміння умов формування дисперсійних залежностей магнітних збуджень дозволяє цілеспрямовано створювати сполуки з утилітарно важливими характеристиками, що можуть бути використаними в прикладних цілях. Насамперед це стосується систем з пласкими гілками спінових хвиль в спектрі. Досягнуте в роботі розуміння фізичних чинників взаємозв'язку різних ступенів свободи магнітних кристалічних сполук слід розглядати як важливу складову у розвитку фізики мультифероїків. Нові фізичні ефекти та екзотичні фізичні властивості сполук, що вивчалися в роботі, можуть в перспективі знайти застосування в сучасних технологіях та тих, що можуть бути розвиненими в майбутньому, – електроніці, спінтроніці та магноніці. Крім того, в проведених дослідженнях суттєво розвинуто методологічну складову спектроскопічних методів, що застосовувалися. Описані нові механізми виникнення додаткових смуг в спектрах раманівського розсіяння світла можуть бути використані при інтерпретації раманівських спектрів магнітовпорядкованих сполук. Одержані теоретичні результати розрахунків поляризаційних правил відбору та форм смуг магнітного раманівського розсіяння можуть бути корисними при аналізі відповідних спектрів інших магнітних кристалів.

Особистий внесок здобувача. Наукові статті, у яких представлені основні результати дисертаційної роботи, опубліковані в співавторстві. Дисертант приймав активну участь у виборі та обґрунтуванні напрямків

досліджень, постановці конкретних завдань, йому належить провідна роль у проведенні експериментальних досліджень, головний внесок у написанні статей, аналіз та інтерпретація результатів та теоретичні розрахунки. Автором особисто виявлено ефекти розсіяння світла на фонах з границі парамагнітної зони Бріллюена в ланцюжковому кристалі $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що зумовлено антиферомагнітним упорядкуванням. Здобувачем запропоновано механізм змішування мод із центру та границі зони, що базується на дії сили Лоренця у внутрішньому полі, який дозволив пояснити поляризацію додаткових раманівських смуг. Дисертантом вперше особисто виявлена смуга двомагнетонного розсіяння світла в квазіодновимірному антиферомагнетикі $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, та показано, що причиною її появи в раманівському спектрі є зигзагоподібність в розташуванні парамагнітних іонів в ланцюжках. Автором особисто проведено розрахунок двомагнетонної смуги розсіяння світла в квазідвовимірному нікелаті зі страйповим зарядовим та антиферомагнітним упорядкуванням. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи були представлені та обговорені на наступних міжнародних та вітчизняних наукових конференціях:

- XXXI совещание по физике низких температур, 2-3 декабря, 1998, Москва, Россия;
- Перша Українська школа-семінар з фізики сегнетоелектриків та споріднених матеріалів, 26-28 серпня, 1999, Львів, Україна;
- 8th European Magnetic Materials and Applications Conference, June 7-10, 2000, Kyiv, Ukraine;
- XVI International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, May 25- June 1, 2003, Sevastopol, Ukraine;
- NATO Advanced Research Workshop “Frontiers in Spectroscopy of Emergent Materials”, September 14-18, 2003, Sudak, Ukraine;
- NATO Advanced Research Workshop “Magnetoelectric Interaction Phenomena In Crystals”, September 21-26, 2003, Sudak, Ukraine;
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1-4 грудня, 2015, Харків, Україна;
- VI Euro-Asian Symposium “Trends on Magnetism”, August 15-19, 2016, Krasnoyarsk, Russia;
- XIII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 5-8 грудня, 2017, Харків, Україна;
- DPG spring meeting, March 11-16, 2018, Berlin, Germany;
- The 26th International Conference on Raman Spectroscopy “ICORS 2018”, August 26-31, 2018, Jeju, Korea.

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 20 статтях в провідних фахових наукових журналах [1-20], 3 статтях в закордонних фахових періодичних виданнях в якості матеріалів міжнародних конференцій [21-23], 1 електронному препринті [24] та 13 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях [25-37].

Структура дисертації. Дисертація складається із анотацій, вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації 407 сторінок, основна частина 349 сторінок, вона містить 127 рисунків, 41 таблицю, 44 з котрих розташовані на окремих сторінках, та список використаних джерел з 409 найменувань на 45 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **анотаціях** державною і англійською мовами стисло викладено основний зміст і висновки дисертації. Представлено основні результати досліджень із зазначенням наукової новизни та практичного значення. Сформульовано найсуттєвіші положення по кожному із розділів дисертації.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету, задачі досліджень та методи їх досягнення, сформульовано основні положення і результати роботи, а також висвітлено їх наукову новизну та практичне значення. Відзначено особистий внесок здобувача. Наведено інформацію про апробацію отриманих наукових результатів та публікацію матеріалів досліджень. Охарактеризовано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами і тематичними планами Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, а також зазначені її структура і об'єм.

Перший розділ «Нетривіальні раманівські та люмінесцентні процеси в ланцюжкових квазіодновимірних антиферромагнетиках $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ » присвячено дослідженням ланцюжкових квазіодновимірних антиферромагнітних багатопідґраткових кристалів. Було проаналізовано особливості структури, в якій парамагнітні іони займають положення в центрах транс-октаєдрів $\text{MCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, що утворюють ланцюжки із спільними апікальними іонами Cl^- (рис. 1). Симетрія структури описується просторовою групою $R\text{csca}$ в парамагнітній фазі. Елементарна комірка містить $z=4$ формульні одиниці. Коливальний спектр може бути розділений за діапазонами

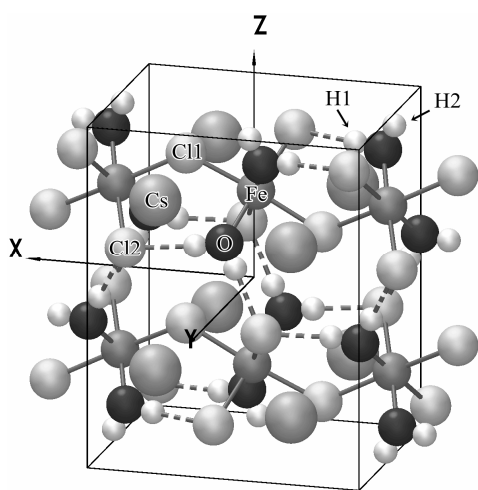


Рис. 1. Кристалічна комірка $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Пунктирними лініями показано водневі зв'язки $\text{H}-\text{Cl}2$.

частот наступним чином: $0-400 \text{ cm}^{-1}$ – коливання без урахування внутрішньої структури молекул H_2O , $400-800 \text{ cm}^{-1}$ – загальмовані обертання (лібрації) молекул H_2O , $1500-3500 \text{ cm}^{-1}$ – їх внутрішні моди. Спільне вивчення двох ізоморфних кристалів дозволило ідентифікувати практично всі активні в раманівському розсіянні моди в ґратковому (низькочастотному) діапазоні. З $9A_g+10B_{1g}+11B_{2g}+12B_{3g}$ коливальних мод, які передбачаються теоретико-груповим аналізом, ідентифіковано $9A_g+9B_{1g}+11B_{2g}+11B_{3g}$, що є дуже хорошим результатом для такої складної структури.

На тлі фононного раманівського спектра проявляються інші, часто значно менш інтенсивні смуги, які відносяться до електронних (екситонних) та магнонних збуджень. Основним станом іона Fe^{2+} в октаедричній координації лігандів є мультиплет ${}^5T_{2g}$ (5D_9). За попередніми даними сторонніх авторів в кристалічному полі симетрії 2 низькоенергетичний спектр електронних станів складається з 10 синглетних рівнів, що походять від d_{zx} , d_{zy} орбітальних дублетів та розташовані в діапазоні енергій $\sim 330 \text{ см}^{-1}$. В основному стані знаходиться квазідублет з розщепленням $\delta \leq 0.5 \text{ см}^{-1}$, оцінка енергії першого збудженого рівня $\sim 50 \text{ см}^{-1}$, наступного – $\sim 90 \text{ см}^{-1}$. В антиферромагнітній фазі рівні енергії основного стану розщеплюються обмінною взаємодією з сусідніми вузлами.

Дослідження в полях уздовж різних напрямків дозволили визначити енергії магнона і найнижчого екситону 57 і 77 см^{-1} , відповідно. З частотних зсувів та розщеплень ліній у зовнішніх полях, що прикладалися вздовж кристалографічних напрямків a і c , отримано оцінки: магнітного моменту підґратки $4.0 \pm 0.1 \mu_B$, g -фактора 1.63 ± 0.04 і кута $\theta = 70 \pm 2^\circ$ відхилення моменту підґраток від осі c .

Крім електронних переходів, в магнітовпорядкованій фазі в раманівському спектрі кристала спостерігається поява нових смуг різної інтенсивності. На відміну від магнонних та електронних вони спостерігаються тільки в діагональних компонентах раманівського тензора, а їх виникнення корелює з T_N (рис. 2(a)). Аналогічно до дії температури, при прикладенні магнітного поля вздовж осі c , що призводить до метамагнітного переходу по феромагнітним моментам ланцюжків m_z , ці лінії зникають також (рис. 2(b)).

Магнітна група $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P_{2bcca}' відповідає подвоєній вздовж напрямку b магнітній комірки. При метамагнітному переході феромагнітні моменти m_z усіх ланцюжків набувають однаковий напрямок, і комірка повертається до розмірів парамагнітної фази $Pc'c'a$, як це показано на рис. 2(d). Цей експериментальний факт дозволив ідентифікувати спектральні лінії, що виникли, як такі, що відносяться до коливальних гілок на границі парамагнітної зони Бріллюена (ЗБ). Намагання ж обґрунтувати поляризаційні умови їх спостереження, виходячи з відомих магнітооптичних механізмів, не привели до успіху. Було запропоновано гіпотезу принципово нового механізму, який полягає в резонансному «підкачуванні» раманівської поляризованості фононних мод з границі ЗБ близькими за частотою коливальними модами основного спектра (з центру ЗБ). В коливальному русі іонів в локальних магнітних полях завдяки дії сили Лоренца виникає еліптичність. В альтернірованому магнітному полі, що пов'язано з операцією антитрансляції в просторовій групі, обхід еліпсів для трансляційно-еквівалентних іонів відбувається у протилежних напрямках, тому в граничній моді, де зміщення відбуваються у протифазі, нормальна (лоренцівська) складова виявляється синфазною і може змішуватися з подібною модою із центру ЗБ (рис. 2(c)).

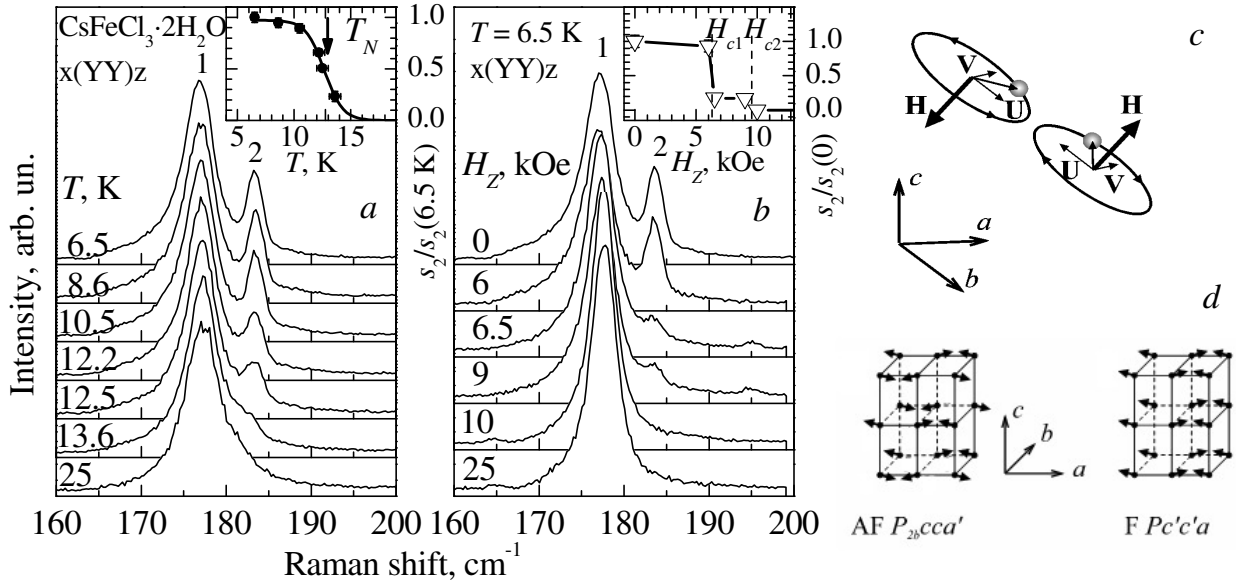


Рис. 2. Температурна (a) та польова (b) залежності раманівського спектра в області фонуна 177 cm^{-1} . Схема виникнення лоренцівської еліптичності коливань іонів в альтернірованому внутрішньому локальному полі \mathbf{H} (c). Низько- та високопольова магнітні структури при $\mathbf{H} \parallel c$ (d).

Ефекти, що пов'язані з сильною електрон-фононою взаємодією в $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляються у появі міцної смуги поглинання, яка виявляється відповідальною за антистоксове фотозбудження флуоресценції ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$. Нестача в енергії збуджуючого кванта He-Ne лазера ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) при нормальних умовах складає $\Delta E = -2156 \text{ K}$, що більш ніж у 7 разів перевищує температуру. Було показано, що антистоксове збудження є не тільки процесом

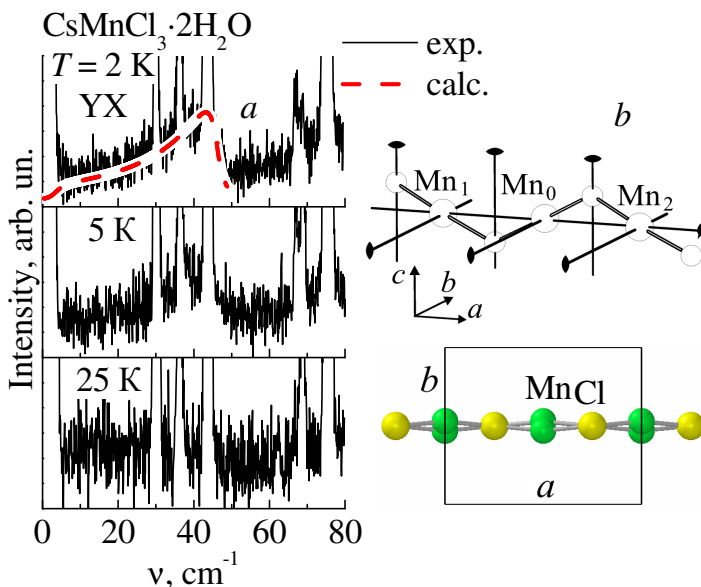


Рис. 3. Експериментальний спектр в поляризації (XY) $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при різних температурах (a). Інтенсивні вузькі смуги – фонони. Пунктирна лінія – форма розрахованої двомагнітної смуги. Зигзаг в геометрії ланцюжка іонів Mn^{2+} (b).

лінійним, але й пов'язано з багатофононними процесами «доставки» електрона на люмінесцентний рівень 4T_1 . Виявлено, що при зниженні температури від 300 до 4.2 K люмінесцентний рівень зменшує енергію на 313 cm^{-1} . Цей ефект є відображенням суттєвого ангармонізму ґратки, що реалізується в її великому тепловому розширенні.

В низькотемпературних раманівських спектрах антиферромагнетика $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_N = 4.9 \text{ K}$) виявлено вельми слабку по інтенсивності смугу двомагнітного розсіяння світла. Те, що ця смуга саме двомагнітна було доведено розрахунком (рис. 3(a)). Показано, що сам факт спостере-

ження смуги з максимумом, що походить від магنونів з границі ЗБ з максимальною енергією є можливим тільки завдяки просторовому зигзагу в розташуванні парамагнітних іонів (рис. 4(b)). Ненульові недиагональні компоненти тензора раманівської поляризованості відповідають тієї ж площині, в котрій лежать зигзагоподібні ланцюжки, в даному випадку – (ab) .

Таким чином у розділі на явищах, що відбуваються у ланцюжкових ізоструктурних сполуках $\text{CsMCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$) показано різноманітні механізми взаємодій ґраткової, спінової та електронної підсистем. Причому статичні та динамічні чинники цих підсистем виступають в різних комбінаціях.

Другий розділ «Особливості формування спектрів коливальних та спінових збуджень квазіодновимірного холдейнівського антиферомагнетика $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ » присвячено дослідженням ефектів, що пов'язані з перебуванням кристала в неупорядкованій (щільній) фазі поблизу лінії квантових переходів в антиферомагнітно-впорядковану на діаграмі Сакаї-Такахаші.

Для ідентифікації низькоенергетичних збуджень спінової природи був досконально вивчений коливальний спектр кристала та проведена найбільш повна його ідентифікація. В кристалі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ з великою кількістю атомів в елементарній комірці ($z = 8$ формульних одиниць, симетрія $I4_1cd$), повинно реалізовуватися $\Gamma_{opt} = 18A_1 + 19A_2 + 19B_1 + 19B_2 + 39E$ та $\Gamma_{acoust} = A_1 + E$ коливань. Всі оптичні моди, виключаючи $19A_2$ неактивних в раманівському процесі, мають бути представлені в спектрі розсіяння світла першого порядку. Експериментально ж спостерігається їх суттєво менша кількість.

До складу сполуки входить іонний комплекс $(\text{VO}_4)^{2-}$, що має у вільному стані симетрію тетраедра. Як усі симетричні молекули YX_4 він створює 4 коливальні моди, що мають стандартну номенклатуру: $A_1(\nu_1)$ – симетрична валентна, $F_2(\nu_3)$ – асиметрична валентна, $E(\nu_2)$ та $F_2(\nu_4)$ – симетрична та асиметрична деформаційні. Частоти цих мод у водних розчинах солей мають значення: $\nu_1 = 826 \pm 1$, $\nu_3 = 804 \pm 4$, $\nu_2 = \nu_4 = 336 \pm 2 \text{ см}^{-1}$. В кристалі власні моди «жорстких» комплексів частково зберігають свою індивідуальність, про що свідчить розподіл коливального спектра $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ на два піддіапазони 50 – 500 та 700 – 950 см^{-1} (рис. 4).

Високочастотна частина спектра формується в основному валентними коливаннями ν_1 і ν_3 та повинна вміщувати $4A_1 + 4B_1 + 4B_2 + 8E$ раманівських піків, в той час як спостерігається $4A_1 + 6(B_1 \text{ або } B_2) + 4E$. Така ж картина характерна і для низькочастотного піддіапазону. Замість $14A_1 + 15B_1 + 15B_2 + 31E$ спектральних смуг, що очікуються, спостерігається $11A_1 + 15(B_1 \text{ або } B_2) + 16E$. Пояснити подібне явище стає можливим при детальному розгляді симетрії *реального* оточення іонів або іонних комплексів, що беруть участь у формуванні конкретних коливальних мод.

Проведений у розділі аналіз кристалічної структури показав, що кисневі багатогранники, що оточують іони Sr^{2+} дуже близькі до симетрії C_{2v} , в той час як симетрія позиції є C_2 . Октаедричне кисневе оточення іону Ni^{2+} виявляється близьким до симетрії C_{2v} замість загальної (C_1) позиційної симетрії, а власні осі тетраедричних молекулярних іонів $(\text{VO}_4)^{2-}$, що також займають в ґратці

загальні позиції, орієнтовані майже вздовж кристалографічних осей x та y кристала. З урахуванням цих структурних особливостей, що можуть кваліфікуватися як прояви псевдосиметрії, розрахунки компонент тензорів раманівських поляризованостей для низки мод показали «інтерференційне заглушення» інтенсивності, результатом якої стає неможливість їх спостереження в спектрі.

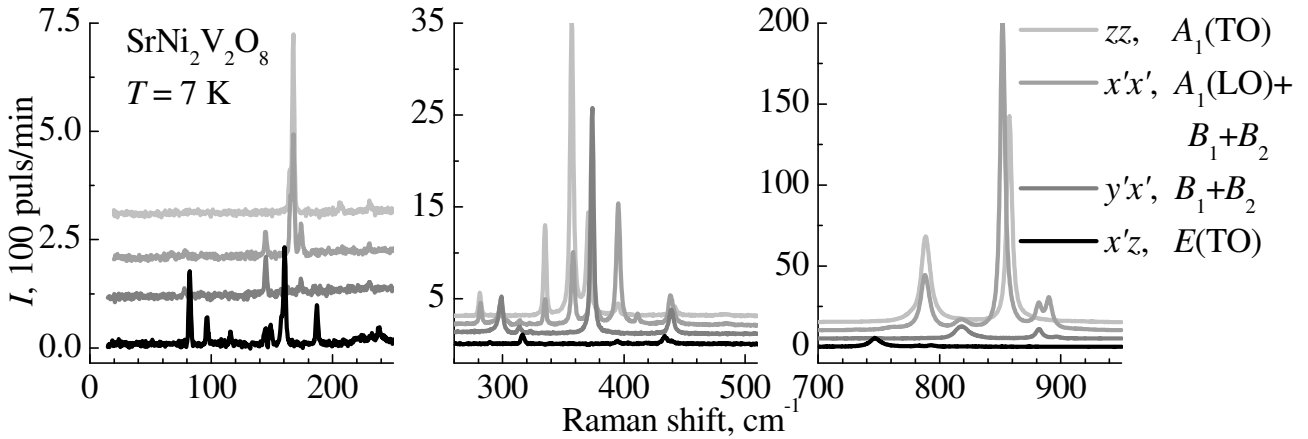


Рис. 4. Раманівський спектр монокристала $SrNi_2V_2O_8$ при $T = 7$ К в чотирьох поляризаціях. Незвідні представлення раман-активних фононних мод для кожної поляризації показано на рисунку.

Збудження магнітної природи проявляються на тлі фононного спектра з різними температурними режимами. Одно з них, низькочастотне, спостерігається тільки при низьких температурах. За енергетичними параметрами та характером залежності частоти від напруженості зовнішнього магнітного поля воно віднесено до переходу на вітку триплетного стану $SrNi_2V_2O_8$ (рис. 5, 6).

Триплетний рівень розщеплено одновісною анізотропією тетрагонального кристала на дві компоненти. В магнітному полі спостерігається зеєманівське розщеплення рівнів триплету. Вирази їх енергій ω_i даються наступними формулами для випадку поперечного до головної осі напрямку поля H_{\perp} :

$$\omega_1 = \Delta_{\perp}, \quad \omega_{2,3}^2 = \frac{\Delta_{\perp}^2 + \Delta_{\parallel}^2}{2} + (g\mu_B H_{\perp})^2 \pm \sqrt{2(g\mu_B H_{\perp})^2 (\Delta_{\perp}^2 + \Delta_{\parallel}^2) + \left(\frac{\Delta_{\perp} - \Delta_{\parallel}}{2}\right)^2}, \quad (1)$$

де Δ_{\perp} та Δ_{\parallel} – енергії двох щілин завдяки одновісній анізотропії, g – поперечний g -фактор. Для апроксимації польової залежності раманівського експерименту, що приведено на рис. 6, використовувалися параметри $g = 2.24$, $\Delta_{\perp} = 22$ та $\Delta_{\parallel} = 17.3$ cm^{-1} . Вони декілька відрізняються від даних, які були одержані з непружного розсіяння нейтронів: $\Delta_{\perp} = 20.8 \pm 0.1$ cm^{-1} , $\Delta_{\parallel} = 12.7 \pm 0.1$ cm^{-1} . Однак останні також не співпадають з результатами ЕПР на переходах між компонентами триплету, де $\Delta_{\perp} - \Delta_{\parallel} \sim 4.67$ cm^{-1} . Використання в апроксимації параметрів з різницею $\Delta_{\perp} - \Delta_{\parallel}$ з даних ЕПР дає кращий збіг з експериментом.

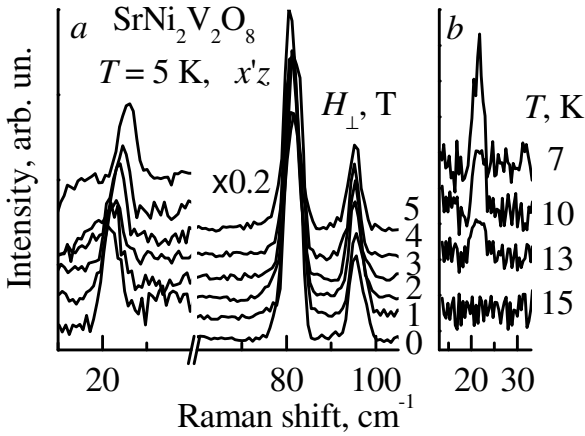


Рис. 5. Низькочастотна ділянка спектра $SrNi_2V_2O_8$ в поляризації $x'z$. Еволюція в поперечному магнітному полі при $T = 5$ K (a). Температурна еволюція в нульовому полі (b).

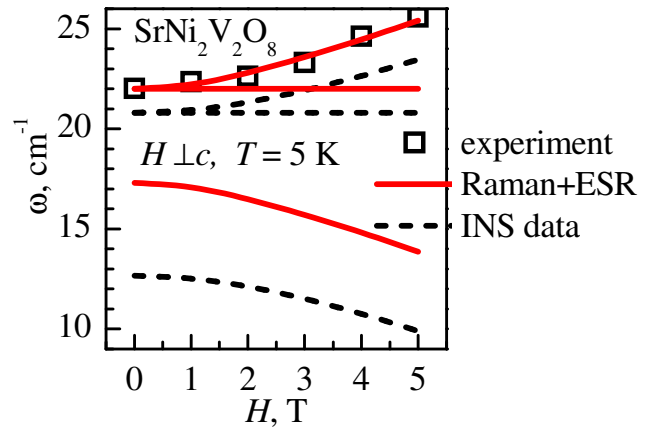


Рис. 6. Ефект Зеемана для триплетного рівня в $SrNi_2V_2O_8$. Квадрати – залежність частоти раманівської лінії (рис. 5(a)). Суцільні та пунктирні криві – результати розрахунку по формулі (1) для двох наборів параметрів.

Крім низькочастотного, в спектрі присутній широкий, на тлі фононів, пік з максимумом 220 cm^{-1} , який проявляє усі основні властивості смуги двомагнетонного розсіяння світла, від поляризаційних правил спостереження, до спектрального положення (рис. 7). Його спектральна форма відрізняється від розрахунку для ланцюжка $S = 1$ в обмінному гейзенберговському наближенні, що недивно, оскільки реальний кристал є неупорядкованим та спектральний відгук системи, що перебуває поблизу квантової критичної області, як показує даний приклад, не описується квазікласичною теорією.

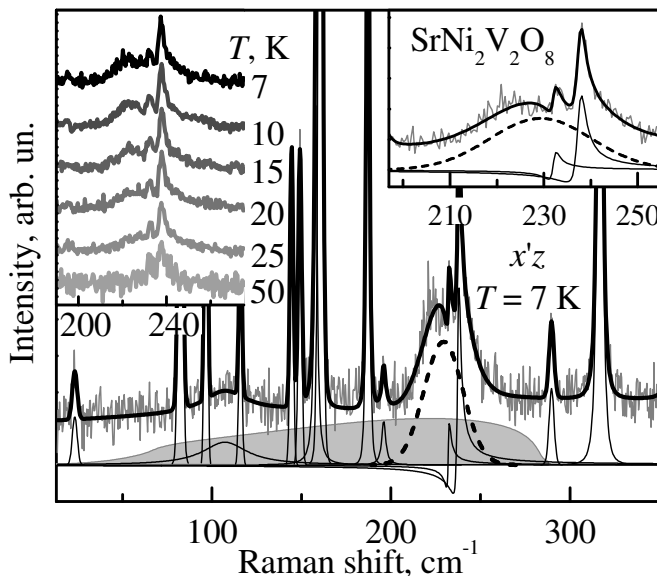


Рис. 7. Двомагнетонна смуга в спектрі $SrNi_2V_2O_8$ при $T = 7$ K з поляризацією $x'z$. Ліва область – розрахункова форма смуги у квазікласичному наближенні. Пунктир – фактична форма. На вставці зліва – температурна залежність смуги. На правій вставці – смуга у збільшеному масштабі. Вузькі фононні лінії, що перекриваються з двомагнетонною смугою, демонструють асиметрію форми типу контуру Фано.

Само по собі спостереження в спектрі ланцюжкового кристала збуджень, що притаманні холдейнівському щільному стану та двомагнетонної смуги, що характерна для магнітопорядкованого стану, є додатковим підтвердженням перебування кристала $SrNi_2V_2O_8$ поблизу квантової критичної області. Ґраткові особливості проявляються у фононній інтерференції та поляризаційних прави-

лах спостереження двомагнетонної смуги, що відображає спіральну структуру ланцюжків, де окремі ланки мають ненульові проекції на базисну площину.

Третій розділ «Вплив зарядового впорядкування на збудження граткової та магнітної природи в квазідвовимірних перовськітоподібних структурах» містить результати досліджень квазідвовимірних перовськітоподібних сполук, в яких наявність різновалентних станів одного й того ж парамагнітного іона створює ще одну ступінь свободи, зарядову. Впорядкування зарядів суттєвим чином впливає як на фононний спектр так і на спектр спінових збуджень у магнітовпорядкованій фазі.

В лантан-стронцієвих перовськітоподібних шаруватих нікелатах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ з базовою структурою типу K_2NiF_4 ($P4/mmm$) зарядове впорядкування відбувається при більш високих температурах, ніж антиферомагнітне. Воно представляє собою утворення страйпової (смугастої) структури локалізації дірок, концентрація котрих характеризується індексом x заміщення La^{3+} на Sr^{2+} . Дірки можуть локалізуватися як на позиціях парамагнітних іонів з утворенням Ni^{3+} , так і на аніонах кисню. В залежності від того, представляє собою індекс заміщення простий дріб, чи він є далеким від того за значенням, хвильовий вектор страйп-структури в площині перовськітних шарів має співмірну або неспівмірну довжину відносно розмірів початкової ЗБ. Виділяються особливі співмірні випадки $x = 1/2, 1/3$.

В розділі проаналізовано особливості формування раманівських спектрів, пов'язаних із гратковими збудженнями, їх спільні та відмінні риси для різних індексів заміщення. Одним із висновків є те, що структура із спеціальним індексом заміщення, на відміну від неспівмірного, не втрачає трансляційної інваріантності між шарами вздовж головної осі, що може бути відображенням упорядкованого розташування домішкових атомів ще на етапі кристалізації.

Низькотемпературні раманівські спектри в поляризації $x'y'$ демонструють виникнення при низьких температурах двох широких смуг з частотами в максимумах ~ 730 та ~ 1100 cm^{-1} . Ці смуги було природно зв'язати з двомагнетонними процесами завдяки характерній поляризації, температурній залежності, масштабу енергії внутрішньо-площинного обміну $J = 243$ cm^{-1} та характерній інтерференції з фононом 580 cm^{-1} (вставка на рис. 8(a)).

Розрахунок форми двомагнетонної смуги було проведено в обмінній 2-підгратковій гейзенбергієвській моделі з урахуванням 3-х обмінних інтегралів із залученням формалізму функцій Гріна. Найкраща апроксимація експериментального спектра досягається для обмінних констант $J = 242$, $J_1 = 0$, $J_2 = 109$ cm^{-1} , які близькі до величин, одержаних з непружного розсіяння нейтронів (А.Т. Boothroyd et al., 2003). Цікавим виявився результат, що поляризованість, яка пов'язана з обміном J_2 , має зворотний знак по відношенню до поляризованості, що асоціюється з обміном J . Особливістю обмінного путі J_2 є те, що він пересікає зарядовий страйп (рис. 8(b)). Таким чином було зокрема показано, що смуга ~ 730 cm^{-1} має інакшу природу, ніж двомагнетонний пік обмінної природи.

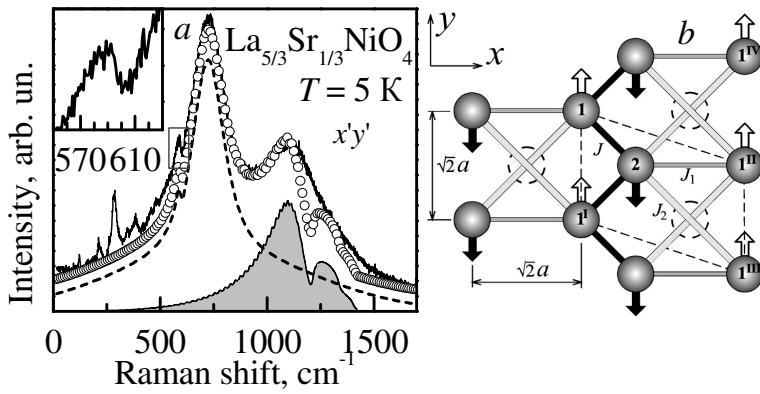


Рис. 8. Теоретична апроксимація низькотемпературного раманівського спектра $La_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ в поляризації $x'y'$ при $T = 5$ К (а). Суцільна лінія – експериментальний спектр; затінена область – розрахована двомагнонна смуга; пунктиром представлена сума спектральних профілів – смуги 720 cm^{-1} та широкого континуума розсіяння на вільних носіях заряду; кружки – сумарний апроксимуючий спектр. На вставці Фано-подібний резонанс з фоном 590 cm^{-1} . Схема обмінних зв'язків та нумерація підґраток моделі (б).

різними індексами n та урахуванням наслідування коливальних мод при нарощуванні числа перовськітних шарів. В результаті було встановлено, що моди ~ 240 cm^{-1} в $Pr_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ та $Nd_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ кристалах відносяться до антифазних коливань Sr-рідкісноземельної підґратки, як це показано на вставці до рис. 9(b). Їх відносно мала інтенсивність (сила осцилятора) як раз і є

Інше проявлення зарядового упорядкування спостерігається в системах подвійних рідкісноземельних манганітів $Pr_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ та $Nd_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$, що відносяться до серії Раддлесдена-Поппера. Незважаючи на відсутність магнітного впорядкування в цих сполуках та однакову структуру високотемпературної прафази $I4/mmm$, в Pr-вмісному кристалі була виявлена критична температурна точка $T^* = 180$ К (рис. 9).

Для встановлення походження фононних піків E_u симетрії, що спостерігаються в спектрі ІЧ відбиття, було проведено аналіз результатів багатьох сторонніх досліджень представників серії $\{(R, A)MnO_3\}_n\{(R, A)O\}$ з

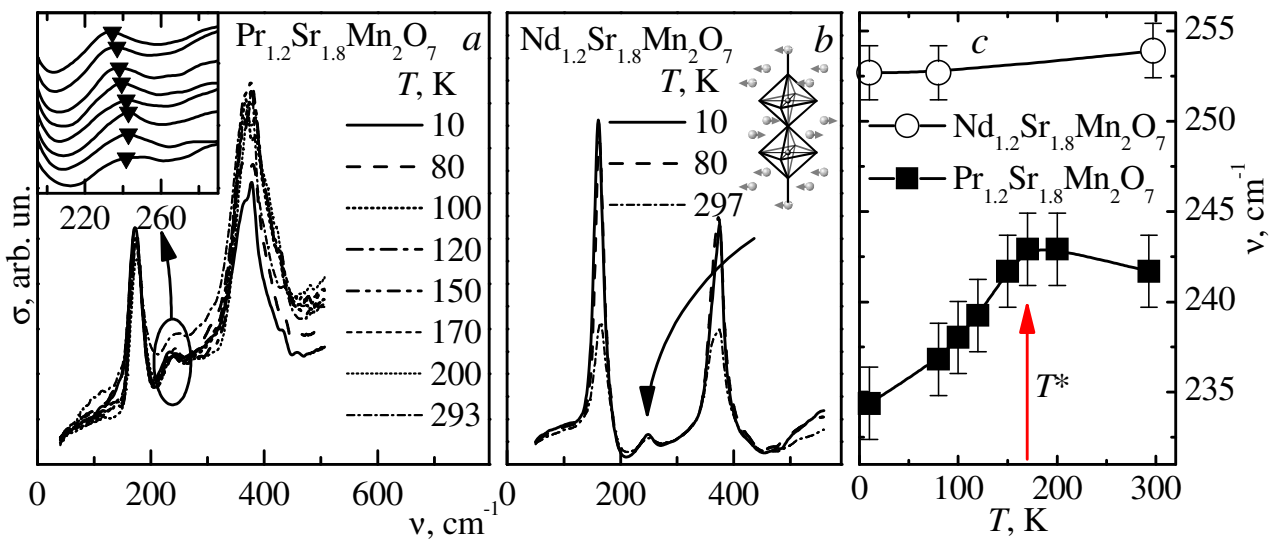


Рис. 9. Температурна еволюція спектрів оптичної провідності σ в області частот фононних збуджень кристалів $Pr_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ (а) та $Nd_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ (б). Температури вказано на рисунку. На вставці показано частотну поведінку піка в області 240 cm^{-1} . Температурна залежність частот піків (с).

результатом антифазності зсувів важких іонів, при яких дипольні моменти суттєво компенсуються. Наявність критичної температури T^* пов'язується з ймовірним зарядовим впорядкуванням Pr-вмісної сполуки.

Таким чином у двох квазідвовимірних перовськітних системах з різновалентними іонами металів продемонстровано взаємовплив зарядового впорядкування та динамічних властивостей ґратки. Також виявлена суттєва модифікація магнітної структури у зарядово-впорядкованих нікелатах, яка проявляється в спотворенні форми двомагнетонної смуги раманівського спектра.

Четвертий розділ «Літієві ортофосфати – двовимірні антиферромагнетики та лінійні магнітоелектрики: дослідження непружного розсіяння світла» присвячено всебічному аналізу спектрів раманівського розсіяння в двох представниках цього олівінового сімейства, кристалах LiNiPO_4 та LiCoPO_4 . Кристалічну ґратку симетрії $Pnma$, $z=4$ (формульні одиниці на елементарну комірку) зображено на рис. 10. Структурних фазових переходів (ФП) в цих кристалах не зареєстровано у всьому діапазоні існування. Тривимірні в кристалографічному сенсі сполуки мають квазідвовимірну магнітну структуру, пов'язану з шаруватим розташуванням парамагнітних іонів.

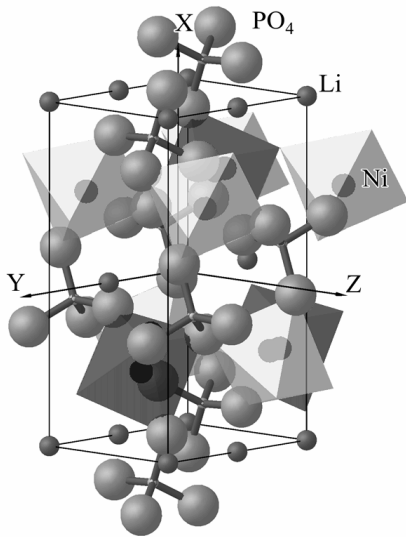


Рис. 10. Структура LiNiPO_4 .

Антиферромагнітне впорядкування типу «шахової дошки» в шарах настає при $T_N(\text{Co}) = 21.9 \text{ K}$ ($Pnma'$) та $T_N(\text{Ni}) = 19.1 \text{ K}$ ($Pnm'a$). До складу входять два шари, як і у структурній комірці. В точкових групах відсутні незалежні елементи інверсії простору та часу, тому в цих кристалах дозволений лінійний магнітоелектричний ефект. Не дивлячись на інтенсивні дослідження на протязі достатньо тривалого часу мікроскопічний механізм сильного зв'язку між електричною та магнітною поляризаціями, який призводить до рекордної величини коефіцієнта лінійного магнітоелектричного ефекту в LiCoPO_4 , до сих пір не розкрито. Пошук його проявів серед динамічних взаємодій електронних магнітних та ґраткових

збуджень був цілком досліджень.

Приклад температурної еволюції раманівського спектра в одній з поляризацій приведено на рис. 11. В частинах (c) і (d) показано характерну різницю між температурною залежністю ширин раманівських фононних смуг. За цією різницею моди, що виникають з обертальних ступенів свободи комплексів $(\text{PO}_4)^{3-}$ були ідентифіковані в спектрах. Такий ефект добре відомий і логічно пов'язується з більшою ангармонічною складовою обертально-подібних коливань молекулярних комплексів в кристалах.

При $T < T_N$ в області низьких частот ($\nu < 100 \text{ cm}^{-1}$) в обох кристалах спостережено магнетонні смуги розсіяння з характерними енергіями $47, 70 \text{ cm}^{-1}$ в LiCoPO_4 та 58 cm^{-1} в LiNiPO_4 . В раманівському спектрі LiNiPO_4 (не показано)

також спостерігається двомагнонна смуга з максимумом 57 cm^{-1} та високочастотним відсіченням біля $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ в діагональній поляризації YY в площині перовскітного шару, що не є характерним для звичайних поляризаційних правил відбору для квазідвовимірних антиферромагнітних структур типу «шахової дошки». Це явище є ознакою присутності доволі суттєвого обміну між спінами у наступній сфері оточення парамагнітних іонів, що привносить свій вклад у спін-зумовлену поляризованість при збудженні пари магнів в одному акті раманівського розсіяння світла.

В кристалі LiCoPO_4 спостерігаються раманівські смуги, пов'язані з електронними переходами між розщепленими в кристалічному полі рівнями основного мультиплету 4T_1 (4F) іону Co^{2+} . За даними теоретичних розрахунків (I. Kornev et al., 1999) в діапазоні енергій, що досліджується, вони мають значення $167, 734, 1049 \text{ cm}^{-1}$. Знайдені аномалії, що можуть бути ідентифікованими як електронні переходи, спостерігаються в спектрах розсіяння світла з енергіями $205, 600, 960$ і 990 cm^{-1} , що є досить гарним збігом з розрахунковими за порядком величин.

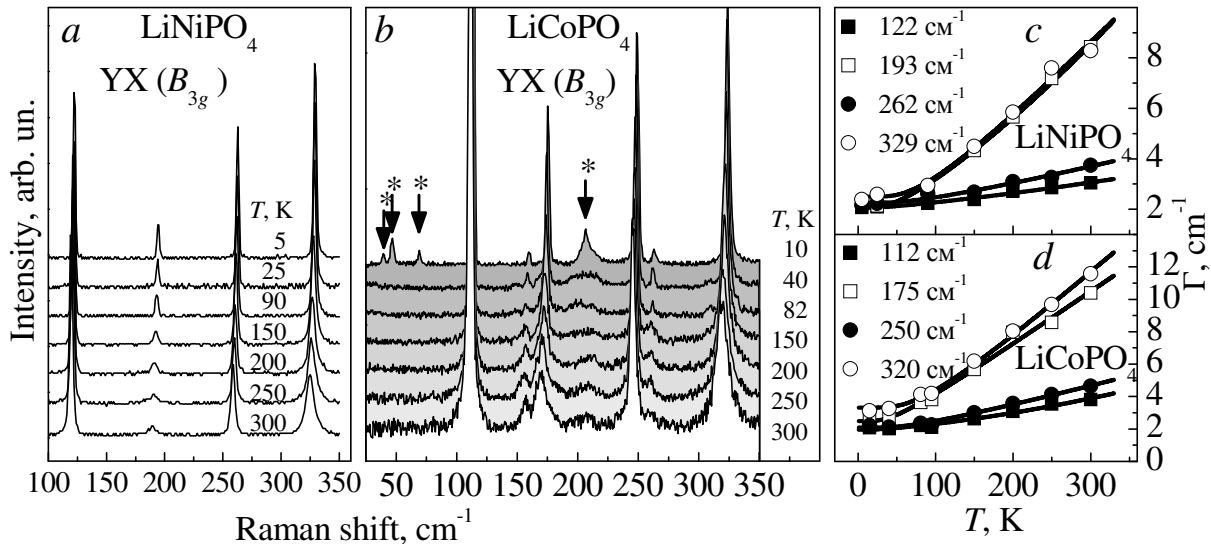


Рис. 11. Температурна еволюція низькочастотної ділянки фононного спектра B_{3g} в кристалах LiNiPO_4 та LiCoPO_4 (a, b). Зірочками на (b) позначено смуги, що виникають в спектрі при низьких температурах. Температурні залежності ширин чотирьох фононних смуг в цих спектрах (c, d). Суцільні криві на (c, d) – результат апроксимації теоретичними залежностями, що враховують термоактивовані розпадки фононів.

Складний характер спектра LiCoPO_4 в області $940\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$ (у порівнянні з LiNiPO_4) та його незвична температурна еволюція (рис. 12(a, b)) ясно вказує, що в цьому діапазоні енергій присутні вібронні стани, і їх формування пов'язано з внутрішніми модами валентних коливань ν_1 та ν_3 комплексів $(\text{PO}_4)^{3-}$. Тобто у взаємодії одночасно виступають електронний та два коливальні ступені свободи. Формування змішаних електрон-фононних станів проявляється в асиметрії A_g смуги 960 cm^{-1} , що має різну форму у трьох діагональних поляризаціях (рис. 12(c)). При зростанні температури спостерігається симетризація її форми (рис. 12(d)).

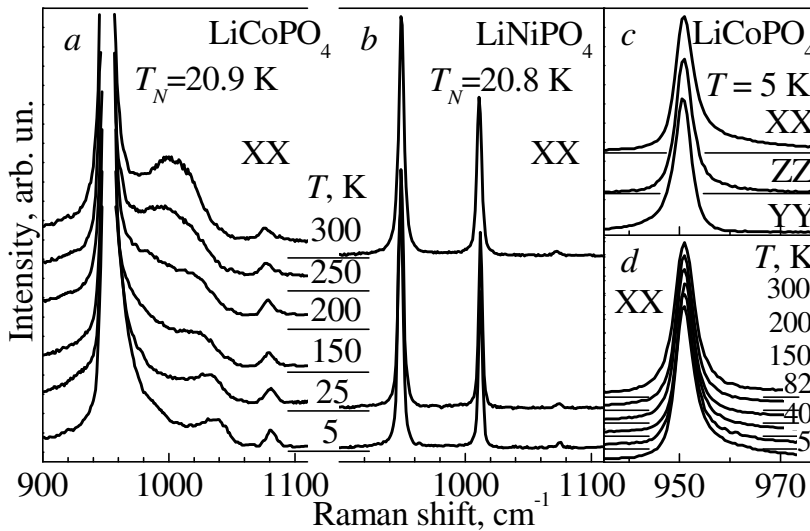


Рис. 12. Температурна еволюція ділянки спектра A_g (XX) в області валентних коливань ν_1 , ν_3 $(PO_4)^{3-}$ в Co- та Ni- ортофосфатах (a, b). Асиметрія форми $A_g(\nu_1)$ при $T = 5$ K в різних поляризаціях в $LiCoPO_4$ (c). Температурна залежність асиметрії $A_g(\nu_1)$ в поляризації (XX) в $LiCoPO_4$ (d).

В досить складній структурі кристалів літєвих ортофосфатів тем не менш можна роздивитись упаковку кисневих іонів близьку до гексагональної щільноупакованої. Базисна площина (001) цієї упаковки не співпадає з перовськітоподібними шарами. Перевірка квазісиметрії такого типу з точки зору пружних властивостей було проведено з застосуванням брїллоєнівського розсіяння світла в $LiNiPO_4$. Були одержані компоненти тензора пружності, виміряні показники заломлення для лазерної довжини хвилі світла $\lambda=6328$ Å, та виміряні швидкості гіперзвуків, які зображені для головних перерізів кристала на рис. 13. Як можна бачити, дійсно, акустичні властивості цієї сполуки близькі

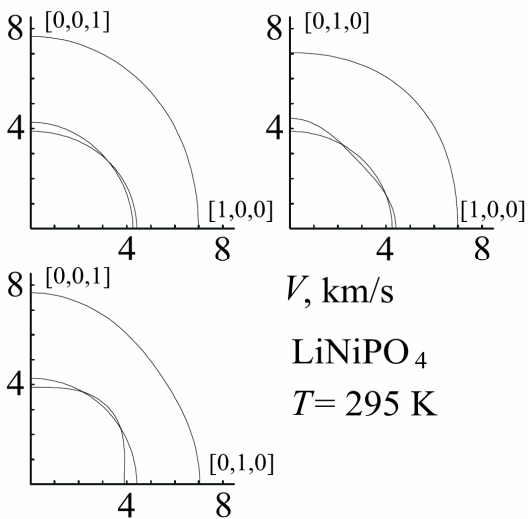


Рис. 13. Перерізи поверхонь швидкостей гіперзвуків в кристалі $LiNiPO_4$ при кімнатній температурі.

до гексагональної симетрії з виділеною віссю z. Кутова дисперсія швидкості поздовжнього звуку і одного з поперечних у цьому перерізі практично відсутня, що є проявом наближення до гексагональної симетрії.

Основні досягнення, що складають матеріал цього розділу – це перші всебічні дослідження методами розсіяння світла динаміки ґратки, збуджень електронної та магнітної природи в лінійних магнітоелектриках $LiNiPO_4$ та $LiCoPO_4$. Найбільш цікавим і важливим результатом є спостереження складних змішаних електрон-фононних станів в $LiCoPO_4$ – нерідкісноземельної сполуки з рекордною величиною коефіцієнта магнітоелектричної взаємодії.

П'ятий розділ «Купрати з фрустрованою магнітною структурою» розглядає кристали суттєво різної структури, загальним для яких є: (а) носій магнітного моменту – іон двохвалентної міді $S = 1/2$; (б) геометрична магнітна фрустрація; (в) присутність в складі комплексів з неподіленою парою електронів $(SeO_3)^{2-}$. Перший клас сполук, що має назву францисіти

$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), має шарувату морфологію, яка відображується на їх магнітних властивостях, що набувають квазідвовимірний характер. Другий – це кубічний хіральний феримагнетик Cu_2OSeO_3 з геометрично фрустрованою магнітною структурою, що є одним з нечисленних кристалічних сполук, в яких спостерігалася скірімійна фаза.

При низьких температурах францисіти магнітно впорядковуються. Глобальна структура є антиферомагнітною за рахунок антипаралельного вистроювання магнітних моментів сусідніх шарів. У самих же шарах впорядкування Cu^{2+} досить екзотично. В цілому – це феромагнітна шестипідґраткова структура (обміни J_1 та J_1' на рис. 14), в якій моменти чотирьох підґраток сильно скошені відносно загальної осі завдяки дії фруструючого антиферомагнітного обміну J_2 між ними. Температури Нееля T_N для різних представників сімейства варіюються від 24 К в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ до 43 К в $\text{Cu}_3\text{Dy}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$.

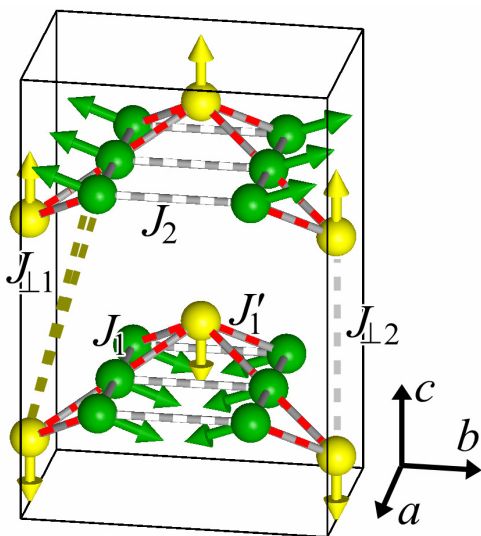


Рис. 14. Магнітна структура францисіта. Показано тільки іони Cu^{2+} та схему обмінних зв'язків.

Серед усіх відомих францисітов тільки $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ має структурний фазовий перехід при температурі $T^* = 115$ К, що значно перевищує точку магнітного впорядкування. Цей перехід було детально вивчено із залученням (а) раманівської спектроскопії, яка продемонструвала виникнення додаткових фононних смуг; (б) дослідження температурної залежності теплоємності і (в) діелектричних вимірювань (рис. 15, 16).

Проведено детальний аналіз симетрії і складу коливального спектра в високотемпературній фазі $Pm\bar{1}n$ і можливих низькотемпературних: $P2_1mn$, зі збереженням обсягу елементарної комірки, але втратою центру симетрії, і $Pc2n$, зі збереженням інверсійної симетрії і подвоєння об'єму комірки вздовж c .

Показано, що спостережувані зміни в раманівському спектрі не можуть бути однозначним аргументом у виборі типу низькотемпературної фази. Виникнення спонтанної поляризації при $T < T^*$ (рис. 15(b)) свідчить про складний характер низькотемпературної фази, що може вмішувати структурні дефекти на кшталт політипів при формуванні стекінгу окремих шарів, адже, звісно, що розрахункові енергії $Pc2n$ та $P2_1mn$ різняться лише на 3 меВ на одну формульну одиницю.

Виявлено, що перехід в магнітовпорядкований стан обох Cl- і Br-вмісних францисітів супроводжується реакцією параметрів низки фононних мод, які демонструють істотний магнон-фононний зв'язок. Найбільш сильно цей зв'язок проявляється у формуванні надінтенсивного піку одномагнонного розсіяння світла (рис. 16). В якості механізму посилення інтенсивності одномагнонної смуги в раманівських спектрах францисітів висунуто гіпотезу резонансної «підкачки» завдяки взаємодії магнона з низькочастотним полярним фононом через модуляцію обмінних констант зсувами іонів Bi^{3+} .

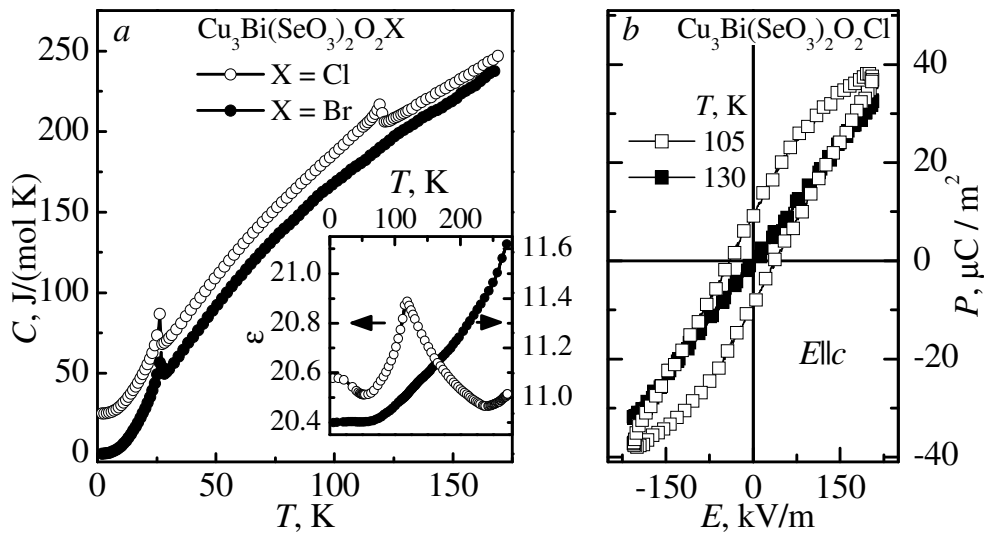


Рис. 15. Температурна поведінка молярні теплоємності $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ (дані для Cl-францисіта зміщені на 25 Дж/(моль К) по осі ординат). На вставці – температурна поведінка діелектричних констант, виміряних на частоті 25 кГц (а). Петлі поляризації в полі зміщення 170 кВ/м поблизу T^* , що спостерігаються монокристалі $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ у зовнішньому полі $E \parallel c$ (b).

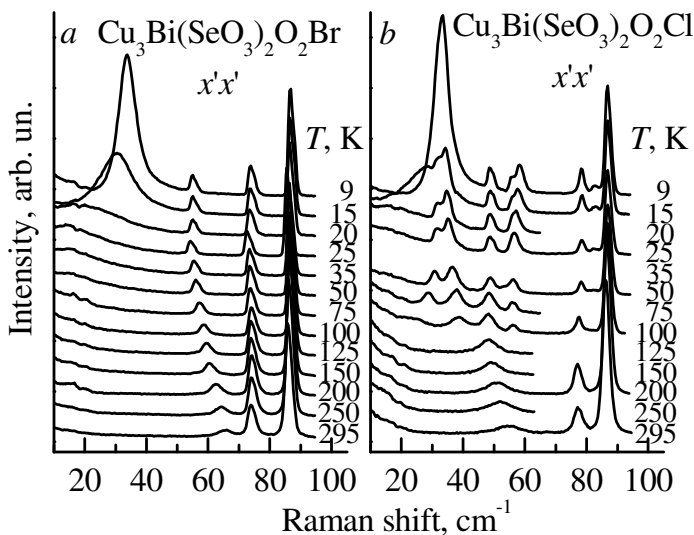


Рис. 16. Температурна поведінка низько-частотних ділянок раманівських спектрів $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) з поляризацією $x'x'$.

спостережуваних в раманівських спектрах коливальних мод. Прокласифіковано збудження магнітної природи, які спостерігаються в раманівських та ІЧ спектрах. Знайдено та ідентифіковано $14A+6E+39F$ з $14A+14E+41F$ фононних мод, що передбачає теоретико-груповий аналіз.

Експериментально виявлено, що між інтенсивностями смуг деяких полярних фононів F симетрії в рамановських та ІЧ спектрах Cu_2OSeO_3 спостерігається «ефект кореляції». Слабкі за інтенсивністю раманівські смуги можуть бути інтенсивними в ІЧ спектрах і навпаки. Це явище пояснено локальним проявом (пам'яттю) відомого правила «альтернативної заборони» між ІЧ та раман-активними збудженнями, яке існує в центральносиметричних

Вивчено еволюцію магнетонного збудження в магнітних полях вздовж різних кристалографічних напрямків. Феноменологічний модельний опис гарно відтворює польові залежності частот магнетонів, які спостерігаються експериментально.

У кристалі кубічного нецентросиметричного феримагнетика Cu_2OSeO_3 з тетрадричним розташуванням парамагнітних іонів детально досліджені фононний і магнетонний спектри елементарних збуджень засобами раманівської і ІЧ спектроскопій. Проведено детальний аналіз симетрії

середовищах. При глобальній відсутності інверсійної симетрії в Cu_2OSeO_3 , деякі іони знаходяться в лігандному оточенні, близькому до центрально-симетричного. Для мод, що пов'язані з коливаннями таких іонів чи їх оточення, спостережено ефект «перерозподілу» інтенсивностей при магнітному впорядкуванні кристала ($T_C = 58.8$ К). Оскільки в численних дослідженнях відзначається відсутність помітних структурних спотворень кристалічної ґратки та її фрагментів при переході в магнітовпорядкований стан, подібне явище було пов'язане з проявом динамічного магнітоелектричного ефекту.

Як результат: у розділі розглянуто два типи взаємодій магнітної та коливальної підсистем динамічного типу в магнітних кристалічних речовинах, з іонними комплексами $(\text{SeO}_3)^{2-}$ з неподіленими парами електронів; виявлені енергії одно- та мультимагнетонних збуджень.

Шостий розділ «Фероборати Tb, Gd, Sm та Nd. Особливості динаміки ґратки, електронні стани рідкісноземельних іонів» присвячено дослідженням кристалів сімейства $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm-Ho}$), яке стало дуже популярним в останнє десятиріччя завдяки великій різноманітності магнітних властивостей його представників. Всі кристали в високотемпературній фазі мають симетрією $R32$, $z = 1$ формульна одиниця в елементарній комірці (рис. 17). Для лантаноїдів характерно зменшення іонного радіусу із збільшенням порядкового номера. З цим в фероборатах пов'язують нестійкість високотемпературної фази, симетрія якої знижується до $R3_121$ слабкопервородним структурним фазовим переходом (ФП) починаючи з Eu представника сімейства.

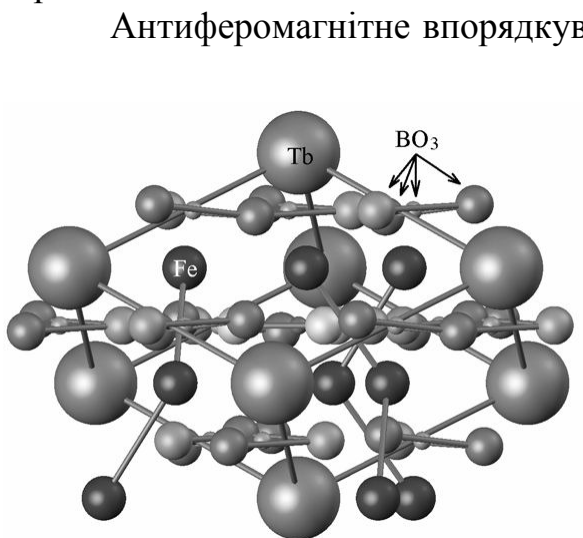


Рис. 17. Структура $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі ($R32$, $z=1$). Тригональна ось z_3 лежить в площині рисунка.

Антиферромагнітне впорядкування (T_N від 22 до 41 К в різних кристалах) відбувається в підсистемі Fe^{3+} (${}^6S_{5/2}$) з подвоєнням обсягу магнітної комірки вздовж осі z . Геометрія структури така, що анізотропія диполь-дипольного походження має тип «легкої площини». Рідкісноземельна підсистема набуває магнітний момент за рахунок $f-d$ взаємодії з підсистемою заліза. Тому анізотропія основного стану рідкісноземельного іона в полі лігандів в сумі з диполь-дипольною анізотропією формує остаточно магнітну структуру кристала. У сполуках з Pr, Tb і Dy анізотропія має тип «легкої осі», з La, Nd, Sm, Eu і Y – «легкої площини», в сполуках з Gd та Ho тип магнітної анізотропії змінюється при пониженні

температури (Кадомцева А.М., 2010). Низька симетрія кристалів (зокрема, відсутність центру симетрії) допускає взаємодію Дзялошінського-Морія, наслідком якої, можливо, є несумірні магнітні спіральні структури в деяких легкоплощинних представниках. Виникнення спонтанної поляризації в легкоплощинному магнітному стані, робить підстави віднести кристали цього

сімейства до класу мультифероїків (О.М. Васильєв та ін., 2006). Магнітоелектричні і п'єзоелектричні характеристики кристалів цього сімейства створюють цілий спектр прямих і непрямих механізмів взаємодій пружною (фононної) магнітної і електричної підсистем (Т.Н. Gaydamak et al., 2015).

Оригінальні дослідження були присвячені вивченню температурної еволюції низькочастотних ($50\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) спектрів ІЧ відбиття та інтерпретації спостережуваних у них явищ. До експериментальних результатів насамперед належить визначення частот фундаментальних коливань ґратки в Tb, Gd і Sm фероборатах та їх інтерпретація. Досліджено також структурний ФП $R_{31}21 \leftrightarrow R_{32}$ в фероборатах Tb та Gd. Проведено ідентифікацію збуджень, що виникають в спектрах ІЧ поглинання з границі ЗБ високотемпературної фази.

У діапазон енергій низькочастотних спектрів Tb і Sm фероборатів потрапляють електронні рівні основних мультиплетів рідкісноземельних іонів, що розщеплюються в кристалічному полі. У разі Tb – це мультиплет 7F_6 . Згідно М.Н. Ророва et al. (2012) в основному стані знаходиться квазідублет $\Gamma_1 + \Gamma_2$ (в термінах симетрії D_3), розщеплений в обмінному полі до $\Delta = 32\text{ cm}^{-1}$ при $T = 5\text{ K}$. Енергії та симетрії переходів в низькотемпературній фазі оцінюються як: 200 і 206 cm^{-1} (Γ_3), 218 cm^{-1} (Γ_1 або Γ_2), 236 та 259 cm^{-1} (Γ_3). Експериментально в диференціальних спектрах ІЧ відбиття виявлені смуги, що реагують на магнітне поле з близькими енергіями 204 cm^{-1} (Γ_2), 207 cm^{-1} (Γ_3) та 250 cm^{-1} (Γ_3) (рис. 18).

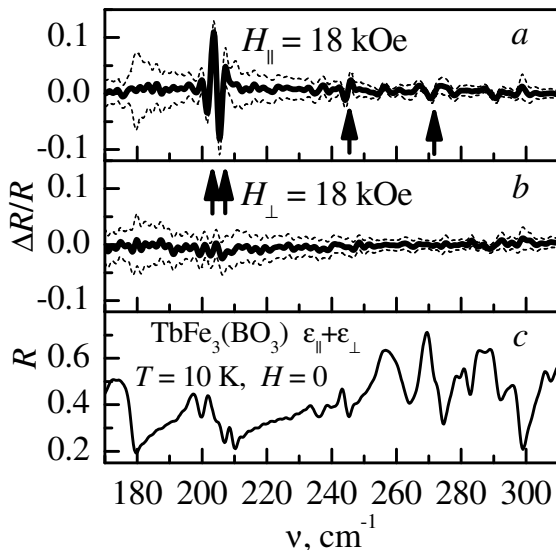


Рис. 18. Ділянка відносного диференційного спектра відбиття кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при прикладенні зовнішнього магнітного поля вздовж (a) та перпендикулярно (b) тригональній осі при температурі 10 K . Спектр відбиття в нульовому полі (c). Вертикальними стрілками відмічено частоти, на яких спостерігається польова реакція спектра.

В Sm феробораті основний мультиплет рідкісноземельного іона ${}^6H_{5/2}$ розщеплюється кристалічним полем D_3 на 3 крамерсових дублети $\Gamma_4(0)$, $\Gamma_{5,6}(135\text{ cm}^{-1})$ та $\Gamma_4(220\text{ cm}^{-1})$, що спостерігаються в спектрах поглинання (Е.Р. Chukalina et al., 2010). Переходи між цими рівнями виявлено і в спектрі ІЧ відбиття $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Характерною особливістю спостереження електронних переходів в обох кристалах є близькість їх енергій до енергій фононних збуджень відповідної симетрії. Оскільки дипольні переходи в межах одного мультиплету сильно заборонено за парністю, а домішування станів мультиплетів з відмінним на 1 орбітальним моментом слабке, спостереження подібних смуг відбувається в основному завдяки змішуванню (резонансу) з близькими за частотами полярними фононами. Це підтверджують і результати автора.

У феробораті Nd були досліджені

спектри оптичного поглинання в області переходів іона $\text{Nd}^{3+} \ ^4I_{9/2} \rightarrow \ ^2H_{11/2}$. Основний мультиплет $\ ^4I_{9/2}$ розщеплюється в тригональному полі на 5 крамерсових дублетів, що перетворюються по двозначним незвідним представленням $3\Gamma_4 + 2\Gamma_{5,6}$ позиційної групи D_3 , розподіл енергій котрих досягає $\sim 320 \text{ cm}^{-1}$. Згідно з М.Н. Ророва et al. (2007) основним є підрівень Γ_4 , а нижчий збуджений відноситься до симетрії $\Gamma_{5,6}$ та має енергію $\sim 65 \text{ cm}^{-1}$. В магнітовпорядкованому стані ($T_N = 32 \text{ K}$) формується легкоплощинна антиферромагнітна фаза. При $T_{IC} = 13.5 \text{ K}$ пласка фаза переходить в неспівмірну довгоперіодичну спіраль вздовж c_3 (J.E. Namann-Borrero et al., 2012). В поперечному полі напруженістю 8.8 kOe спіраль руйнується і кристал переходить до спін-флоп фази слабо-перворідним ФП (В.А. Бедарев и др., 2012).

Польова еволюція спектрів поглинання в кристалі $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в геометрії поперечного ефекту Зеємана приведена на рис. 19, а польова залежність інтегральних інтенсивностей зеєманівських компонент розщепленого дублета 2 на рис. 20. Незвичайну поведінку інтенсивностей компонент дублета «2» описано спеціально розробленою напівемпіричною моделлю, остаточні вирази якої мають вигляд:

$$I_{b,x} = I_b \frac{1}{2} \left(\frac{H^2}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H^2}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right), \quad I_{b,y} = I_b \frac{1}{2} \left(\frac{H_{\text{Fe}2}^2}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H_{\text{Fe}0}^2}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right), \quad (2)$$

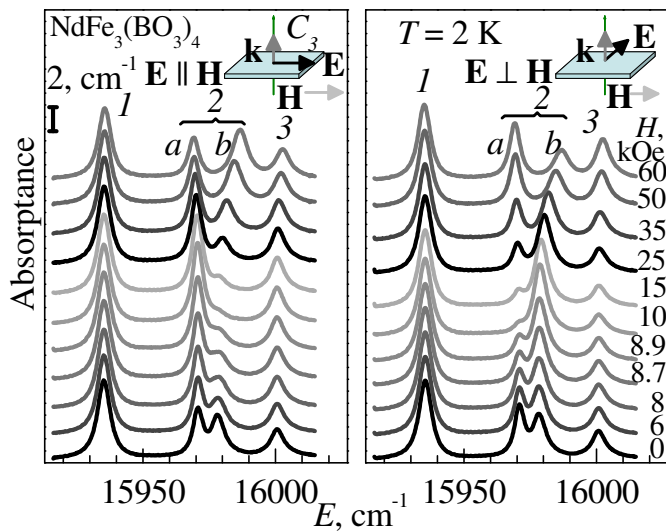


Рис. 19. Поляризовані спектри поглинання $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ у зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H} \perp C_3$ в базисній площині кристала. На вставках – геометрія експерименту: \mathbf{k} – хвильовий вектор, \mathbf{E} – електрична компонента світлової хвилі.

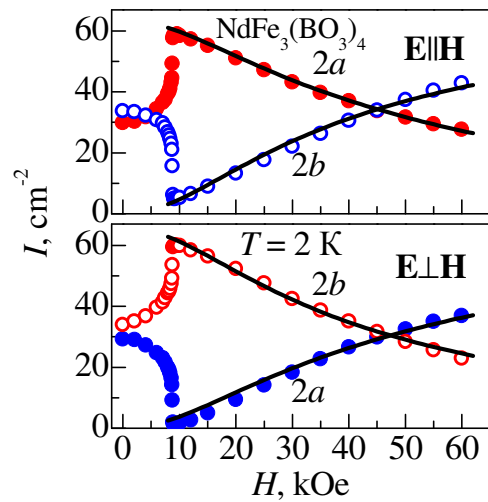


Рис. 20. Залежності інтенсивностей ліній 2a та 2b від напруженості магнітного поля $\mathbf{H} \perp C_3$ у двох ортогональних поляризаціях. Суцільні криві – модельна апроксимація за формулами (2) (див. текст).

де $I_{b,x}$ – інтегральна інтенсивність лінії поглинання 2b з поляризацією світла вздовж осі x ($\parallel H$), H – зовнішнє поле, $H_{\text{Fe}0}$, $H_{\text{Fe}2}$ – ефективні обмінні поля, що діють з боку підсистеми заліза на основний стан і підрівень «2», I_b –

масштабний множник. Для компоненти $2a$ формули аналогічні з одночасною заміною $b \rightarrow a$, $x \rightarrow y$, $y \rightarrow x$. Схема взаємного розташування векторів показана на вставках до рис. 19, а теоретичні криві приведено на рис. 20.

Модель не має коефіцієнтів підгонки (крім масштабних множників). Величини ефективних полів H_{Fe0} та H_{Fe2} одержано з незалежних вимірювань частотних розщеплень дублетів основного та збудженого станів. Залежності інтенсивностей в малих полях до 8.8 кЕ відповідають спіральній фазі та не описуються моделлю.

В кінці розділу підсумовані одержані результати та відмічені найбільш нетривіальні з ефектів, що спостерігалися.

Сьомий розділ «Магнетизм квазіодновимірних антиферромагнетиків з елементами геометричної фрустрації» присвячено дослідженням спінової динаміки кристалів, в котрих антиферромагнітно взаємодіючі іони формують трикутні структури, тобто виконуються умови геометричної фрустрації.

Антиферромагнетик $Fe_2O(SeO_3)_2$ має в складі пілкоподібні ланцюжки (рис. 21). Симетрія ґратки $Pccn$ (№ 56), $z = 8$ формульних одиниць в елементарній комірці, $a = 6.571$, $b = 12.83$ та $c = 13.28$ Å. $T_N = 115$ К. 3D магнітне впорядкування характеризується особливостями в теплоємності, магнітній сприйнятливості і демонструє слабкий феромагнітний момент, спрямований перпендикулярно до напрямку ланцюжків.

Крім магнітних та теплових характеристик детально досліджені спектри раманівського розсіяння, проведено аналіз фононних мод. Коливання здійснюються 88 атомами, що дає 244 моди, які розподіляються між одномірними незвідними представленнями (НП) фактор-групи mmm як: $\Gamma_{\text{optical}} = 32A_g + 32B_{1g} + 34B_{2g} + 34B_{3g} + 32A_u + 31B_{1u} + 33B_{2u} + 33B_{3u}$, $\Gamma_{\text{acoustic}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$. Усі симетричні представлення є раман-активними, що складає 132 коливальні моди. Внутрішні валентні моди $(SeO_3)^{3-} \nu_1$ (A_1 , 810 cm^{-1}) та ν_3 (E , 740 cm^{-1}) породжують в кристалі загалом $\Gamma_{\nu_{1,3}} = 6A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g} + 6A_u + 6B_{1u} + 6B_{2u} + 6B_{3u}$ НП. Ці моди займають в спектрі діапазон $700-900 \text{ cm}^{-1}$. Останні спостерігаються в низькочастотному «ґратковому» діапазоні, що обмежується частотою 580 cm^{-1} . Температурна поведінка ґратки кристала досить стандартна, частоти фононів зростають по мірі зниження температури. Відхилення від

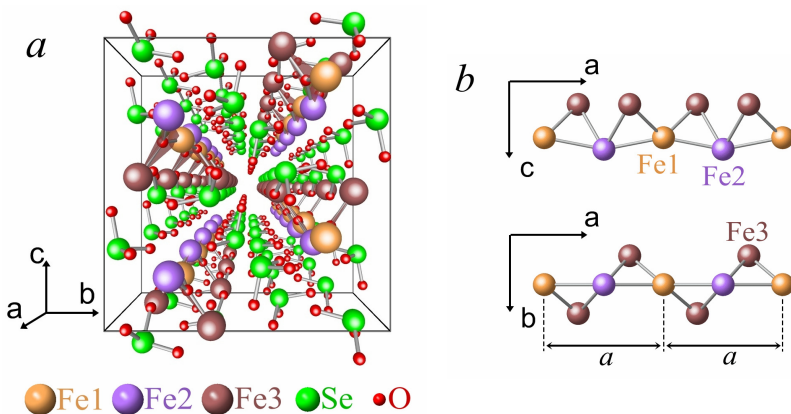


Рис. 21. Кристалічна структура $Fe_2O(SeO_3)_2$ (a). Структура окремого ланцюжка (b).

звичних гладких залежностей спостерігається для низки коливальних мод лише поблизу T_N .

Серед ліній фононного спектра виділено смуги розсіяння магнітної природи, спектр енергій котрих вельми різноманітний: 54.7 , 166.6 , 522.7 та $600-620 \text{ cm}^{-1}$. Модельний розрахунок законів дисперсії спінових

хвиль, який проводився з застосуванням бібліотеки SpinW MATHLAB, показав, що для магнітної структури кристала з пилкоподібними ланцюжками, яка вміщує $4\text{Fe}^{1+} + 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{Fe}^{3+}$ підґраток (рис. 22(a)), існують плоскі низькочастотні вітки та високочастотні вітки, що відокремлені від решти спектра щілиною (рис. 22(b)).

Аналіз складався з аналітичного розв'язання вікового рівняння, та отримання виразів для власних енергій спінових хвиль в точці Г. Виходячи з цього та енергії експериментальних двомагнетонних смуг, було розраховано зворотну задачу по оцінці величин мінімального набору обмінних інтегралів. Такий підхід є цілком адекватним, оскільки в квазіодновимірних системах густина двомагнетонних станів має особливість поблизу центра ЗБ, і саме вона пов'язана з двомагнетонними піками, що активуються у діагональній поляризації (*aa*) вздовж напрямку ланцюжків. Експериментальні раманівські двомагнетонні смуги показано на рис. 22(c-f), схема обмінних шляхів внутрішньо-ланцюжкових взаємодій приведена на рис. 22(a). Розраховані значення інтегралів $J = 75.84$, $I_l = 10$, $I_p = 9.18$, $j = 12.1$ та $\delta = 3.77 \text{ cm}^{-1}$ використано при побудові законів дисперсії спінових хвиль на рис. 22(b). Крім перерахованих на схемі рис. 22(a) параметрів, величини I_l та I_p описують міжланцюжкові обмінні зв'язки.

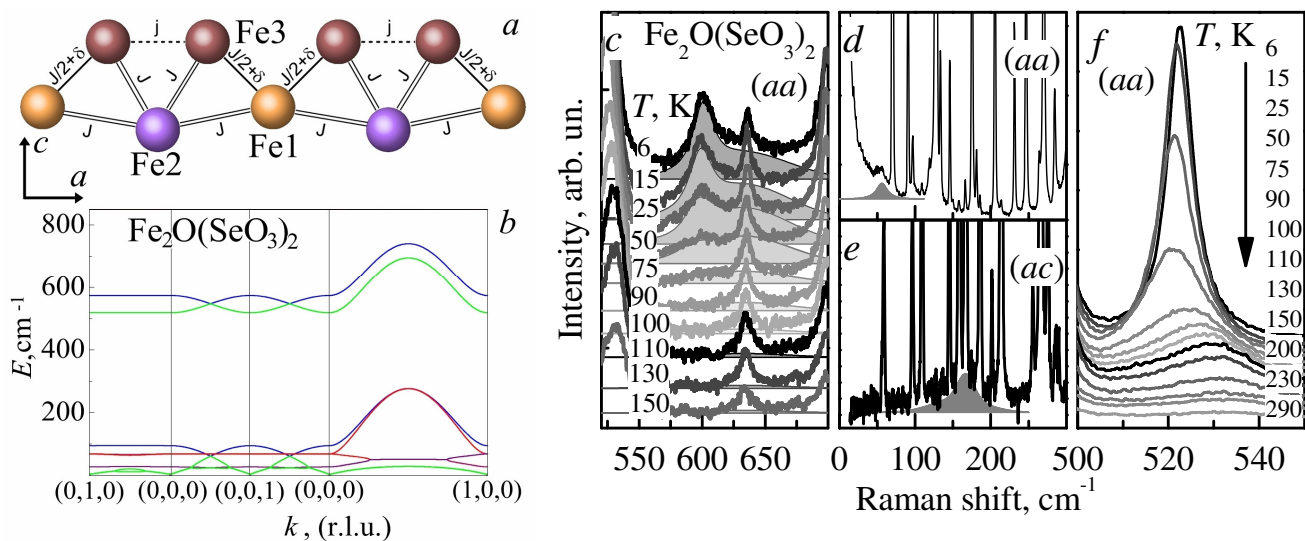


Рис. 22. Модель обмінних зв'язків в ланцюжках (a). Розраховані закони дисперсії спінових хвиль (b). Двомагнетонні смуги розсіяння при різних температурах та вказаних поляризаціях (c-f). Спектри на панелях (d, e) одержано при $T = 6 \text{ K}$.

Аналогічні дослідження було проведено в кристалі монометалічного варвікіта Mn_2OVO_3 , структура якого теж вміщує одновимірні структурні елементи, але стрічкового типу (рис. 23). Кристалічні параметри сполуки наступні: просторова група $P2_1/n$, параметри ґратки $a = 9.2919$, $b = 9.5311$ та $c = 3.2438 \text{ \AA}$, $\beta = 90.733^\circ$ з $z = 4$ формульними одиницями в комірці. Антиферромагнітне упорядкування при $T_N = 24 \text{ K}$ відбувається з подвоєнням об'єму магнітної комірки вздовж c . В стрічках різновалентні іони марганцю впо-

рядкуюються при високих температурах таким чином, що у внутрішніх направляючих стрічок розташовані $\text{Mn}1^{3+}$, а у зовнішніх – $\text{Mn}2^{2+}$ (див. рис. 23(b)).

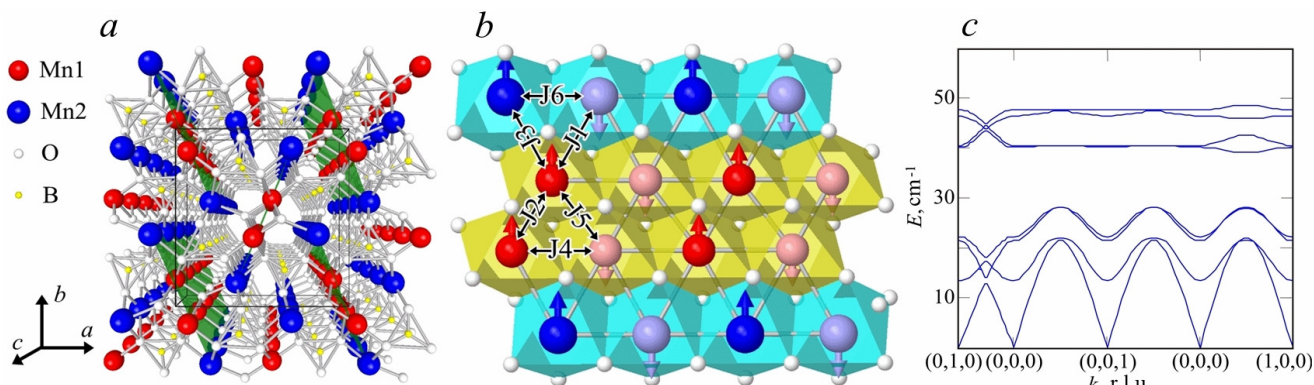


Рис. 23. Структура Mn_2OBO_3 (a), окрема смуга зі схемою обмінних зв'язків (b), розраховано закон дисперсії спінових хвиль (c).

Коливальний спектр сполуки складається з ґраткових відносно низькочастотних мод $0-500\text{ cm}^{-1}$, та відокремленій високочастотній ділянці $570-1400\text{ cm}^{-1}$, що формується внутрішніми коливаннями $(\text{BO}_3)^{3+}$ валентними $\nu_1(A')$ $900-940\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(E')$ $1020-1280\text{ cm}^{-1}$ та деформаційними $\nu_2(A'')$ $690-790\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(E')$ $560-670\text{ cm}^{-1}$. Загальна кількість фононів: $\Gamma_{opt} = 21A_g + 21B_g + 20A_u + 19B_u$, $\Gamma_{ac} = A_u + 2B_u$. У високочастотній ділянці $6A_g + 6B_g + 6A_u + 6B_u$. В раманівських спектрах активні тільки A_g та B_g моди.

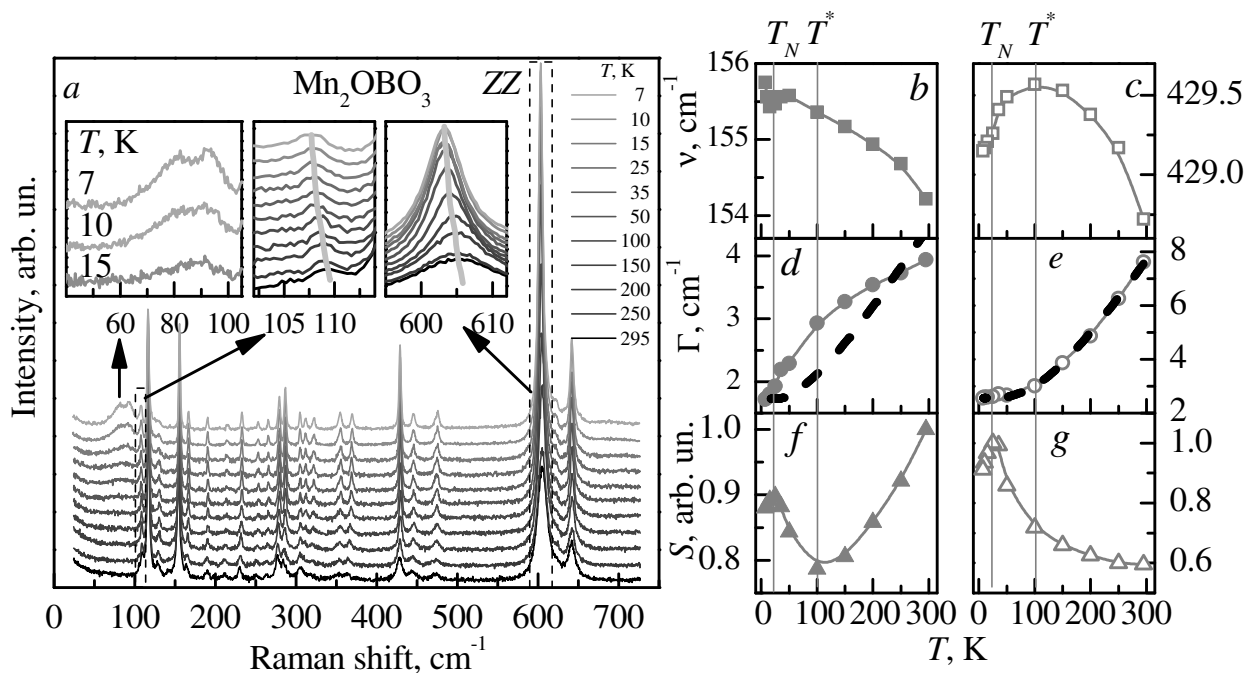


Рис. 24. Температурна еволюція ділянки спектра A_g коливань (a). На вставках: двомажонна смуга (зліва) та фонони з аномальним температурним ходом частоти. Температурна поведінка параметрів двох показових фононних смуг: частоти ν (b, c), ширини Γ (d, e) та інтегральної інтенсивності S (f, g), що виявляють аномалії. Чорний пунктир – теоретична залежність ширини смуги при звичайному термоактивованому розпаді фононів.

Загальна температурна залежність фононного спектра не демонструє наявності структурного ФП, для більшості фононних смуг виконуються звичні та очевидні закономірності. Деякі виявляють особливості в температурній поведінці своїх параметрів (рис. 24). Двомагنونна мода, що має двопікову форму та спостерігається в області частот 70-105 см^{-1} (вставка до рис. 24) походить від двох пласких віток спінових хвиль, що зображено на рис. 23(с).

Таким чином, у розділі розглянуто загальні властивості формування спінових хвиль в сполуках з квазіодновимірними магнітними структурами, що вміщують геометрично фрустровані трикутні утворення. Показано, що в їх спектрах спінових хвиль можуть з'являтися пласкі практично бездисперсні гілки та слабкодисперсні гілки, що відокремлені від решти спектра широкою енергетичною щільною.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі було вирішено важливу наукову проблему у фізиці магнетизму, а саме: встановлено фундаментальні зв'язки між структурними особливостями багатопідграткових антиферромагнетиків та формуванням їх магнітних, електронних і коливальних збуджень за допомогою спектроскопії розсіяння і поглинання електромагнітних хвиль у далекому інфрачервоному та видимому діапазонах частот.

Основними результатами дисертаційної роботи є такі:

1. Спостережено розсіяння світла на фонах з границі парамагнітної зони Бріллюена, що спричинено антиферромагнітним упорядкуванням квазіодновимірного кристала $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з подвоєнням магнітної комірки. Запропоновано механізм взаємодії мод із центру та границі зони, що базується на дії сили Лоренца у внутрішньому полі та що дозволяє пояснити поляризацію додаткових раманівських смуг.
2. Теоретично встановлено та експериментально підтверджено, що зигзагоподібність структури спінових ланцюжків забезпечує виникнення динамічної поляризованості, що уможливорює спостереження смуг розсіяння світла з участю двох високоенергетичних магнонів в квазіодновимірних антиферромагнетиках.
3. Показано, що в кристалах, особливо таких, що містять молекулярні комплекси, ймовірно ефективно інтерференційне гасіння раманівської інтенсивності деяких фононних мод, якщо фактична симетрія комплексів перевищує формальну, позиційну.
4. Виявлено ефект сильної електрон-фононної взаємодії в літєвому ортофосфаті кобальту – кристалічній сполуці без рідкісноземельних іонів, в якій коефіцієнт лінійного магнітоелектричного ефекту є рекордно великим.
5. Встановлено природу незвичайної форми двомагنونної раманівської смуги в квазідвовимірному нікелаті, що перебуває в зарядово-впорядкованому стані страйпового типу. Виявлено, що така форма є наслідком існування двох типів суперобмінних зв'язків між сусідніми спінами, які відрізняються знаками асоційованих з ними поляризованостей.

6. Виявлено надінтенсивний пік одномагнетонного розсіяння в францисітах та запропоновано механізм гігантського посилення інтенсивності раманівського розсіяння за рахунок резонансу з низькочастотним полярним фононом.
7. Запропоновано механізм «перерозподілу» інтенсивностей смуг, що відповідають полярним фононам, між раманівськими та ІЧ спектрами в нецентросиметричному феримагнетикі Cu_2OSeO_3 та вплив на нього динамічного магнітоелектричного ефекту.
8. Виявлено та модельно описано незвичний прояв поперечного ефекту Зеємана в оптичних спектрах поглинання легкоплосинного тригонального антиферромагнетика $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, і показано, що ця особливість спричинена дією двох ортогональних полів, обмінного та зовнішнього, на рідкісно-земельний іон.
9. Показано, що в квазіодновимірних геометрично фрустрованих антиферромагнетиках з трикутними структурними кластерами можуть формуватися практично недиспергуючі пласкі моди, а також слабо-диспергуючі моди, що відокремлені від низькочастотної частини спектра спінових хвиль широкою щільною, існування яких робить такі структури перспективними для розробки пристроїв магнетіки.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Light scattering on the phonons in quasi-one-dimensional antiferromagnet $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ induced by magnetic ordering / **V.S. Kurnosov**, Yu.G. Pashkevich, A.V. Peschanskii, V.I. Fomin, A.V. Yeremenko // ФНТ. – 2002. – Т. 28, №7. – С. 724–732.
2. Eremenko V.V. Phonon-assisted anti-Stokes excitation of the fluorescence of Mn^{2+} ions in the $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal / V.V. Eremenko, **V.S. Kurnosov**, V.I. Fomin // ФНТ. – 2000. – Т. 26, №7. – С. 479–483.
3. Eremenko V.V. Analysis of two-magnon Raman scattering in quasi-one-dimensional chain antiferromagnet $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / V.V. Eremenko, **V.S. Kurnosov**, V.I. Fomin // JMMM. – 1996. – V. 157/158. – P. 484–486.
4. Особенности экситонного и экситон-магнетонного поглощения и комбинационного рассеяния света в квазидвумерном антиферромагнетике $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{MnCl}_4$ / В.В. Еременко, И.С. Качур, **В.С. Курносов**, В.Г. Пирятинская, В.И. Фомин, В.В. Шапиро // УФЖ. – 1992. – Т. 37, №12. – С. 1806–1811.
5. Phonon excitations in the quasi-one-dimensional Haldane phase of $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ / **V. Kurnosov**, V. Gnezdilov, P. Lemmens, Yu. Pashkevich, A.K. Bera, A.T.M.N. Islam, B. Lake // ФНТ. – 2017. – Т. 43, №12. – С. 1405–1414.
6. Phonons and magnons in stripe-ordered nickelates / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, **V. Kurnosov**, P. Lemmens, J. Tranquada, K.-Y. Choi, G. Günterodt, K. Nakajima, A. Yeremenko // ФНТ. – 2005. – Т. 31, №2. – С. 205–212.

7. Курнос В.С. Длинноволновый ИК спектр двойных слоистых редкоземельных манганитов $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / **В.С. Курнос**, В.В. Пишко, В.В. Цапенко // ФНТ. – 2007. – Т. 33, №2. – Р. 1147–1158.
8. Исследование сверхпроводящей энергетической щели в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ сверхпроводниках методом комбинационного рассеяния света / В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, **В.С. Курнос**, А.В. Песчанский, В.И. Фомин // ФНТ. – 1989. – Т. 15, №8. – С. 823–828
9. Колебательные спектры и природа термического уширения полос поглощения света в ВТСП соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / И.С. Качур, **В.С. Курнос**, А.В. Песчанский, В.Г. Пирятинская, В.В. Шапиро, А.И. Усоскин, И.Н. Чуканова // ФНТ. – 1992. – Т. 18, №11. – С. 1211–1214
10. Brillouin scattering study of orthorhombic LiNiPO_4 single crystal / **V.S. Kurnosov**, A.V. Peschanskii, V.I. Fomin, A.V. Yeremenko // Physica status solidi (a). – 2006. – V. 203, No 15. – P. 3805–3815.
11. Манделъштам-Бриллюэновское рассеяние света в кристалле $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / В.Г. Вознюк, **В.С. Курнос**, А.В. Песчанский, В.И. Фомин // ФТТ. – 1996. – Т. 19, №5. – С. 1602–1605.
12. Особенности комбинационного рассеяния света в ориентационно неупорядоченном кристалле $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / В.В. Еременко, **В.С. Курнос**, А.В. Песчанский, В.И. Фомин // ФНТ. – 1994. – Т. 20, №4. – С. 330–337.
13. Анализ низкочастотного спектра кубического нецентросимметричного ферримагнетика Cu_2OSeO_3 / **В.С. Курнос**, В.П. Гнездилов, В.В. Цапенко, P. Lemmens, H. Berger // ФНТ. – 2012. – Т. 38, №6. – С. 627–638.
14. Lattice and magnetic instabilities in $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ (X=Br,Cl) / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, P. Lemmens, **V. Kurnosov**, P. Berdonosov, V. Dolgikh, E. Kuznetsova, V. Pryadun, K. Zakharov, A. Vasiliev // Phys. Rev. B. – 2017. – V. 96, No 11. – P. 115144-1–115144-6.
15. ИК спектроскопия низкочастотного фононного спектра монокристалла $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ / **В.С. Курнос**, В.В. Цапенко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим // ФНТ. – 2014. – Т. 40, №12. – С. 1397–1408.
16. Особенности поведения интенсивностей компонент крамерсова дублета в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в поперечной зеемановской геометрии / И.С. Качур, **В.С. Курнос**, В.Г. Пирятинская, А.В. Еременко, И.А. Гудим // ФНТ. – 2017. – Т. 43, №5. – С. 738–747.
17. Особенности расщепления крамерсовых дублетов Nd^{3+} в антиферромагнитном кристалле $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ во внешнем магнитном поле / С.Л. Гнатченко, И.С. Качур, **В.С. Курнос**, В.Г. Пирятинская, А.В. Малаховский, И.А. Гудим // ФНТ. – 2019. – Т. 45, №8. – С. 1084–1091.

18. Определение низкоэнергетических электронных уровней иона Tm^{3+} в соединении $KTm(MoO_4)_2$ / М.И. Кобец, **В.С. Курносов**, В.А. Пащенко, Е.Н. Хацько // ФНТ. – 1999. – Т. 25, №5. – С. 512–514.
19. Flat-band spin dynamics and phonon anomalies of the saw-tooth spin-chain system $Fe_2O(SeO_3)_2$ / V.P. Gnezdilov, Yu.G. Pashkevich, **V.S. Kurnosov**, O.V. Zhuravlev, D. Wulferding, P. Lemmens, D. Menzel, E.S. Kozlyakova, A.Yu. Akhrorov, E.S. Kuznetsova, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 99, No 6. – P. 064413-1–064413-9.
20. Magnetic and structural correlations in the warwickite Mn_2OBO_3 / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, **V. Kurnosov**, O.V. Zhuravlev, D. Wulferding, P. Lemmens, N.V. Kazak, Yu.V. Knyazev, and S.G. Ovchinnikov // ФНТ. – 2019. – Т. 45, №9. – С. 1223–1230.
21. Optical studies of the incommensurate charge ordered phase in $La_{1.775}Sr_{0.225}NiO_4$ / Yu.G. Pashkevich, V.A. Blinkin, V.P. Gnezdilov, **V.S. Kurnosov**, V.V. Tsapenko, V.V. Eremenko, P. Lemmens, M. Fischer, M. Grove, G. Guntherodt, L. Degiorgi, P. Wachter, J.M. Tranquada, D.J. Buttrey // Physica B. – 2000. – V. 284-288. – P. 1473–1474.
22. Comparative Raman scattering study of optical excitations in the magnetoelectric $LiNiPO_4$ and $LiCoPO_4$ / V.V. Eremenko, V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, **V.S. Kurnosov**, A.V. Peschanskii // NATO Science Series II. Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals. – 2004. – V. 164. – P. 219–226.
23. Phonons and magnons in $La_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$ Single Crystal / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, **V. Kurnosov**, J. Tranquada, P. Lemmens, K.-Y. Choi, G. Günterodt, A. Yeremenko, K. Nakajima // NATO Science Series II. Spectroscopy of Emerging Materials. – 2004. – V. 165. – P. 205–214.
24. Longitudinal magnon, inversion breaking and magnetic instabilities in the pseudo-Kagome francisites $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X$ with $X=Br, Cl$ / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, **V. Kurnosov**, P. Lemmens, E. Kuznetsova, P. Berdonosov, V. Dolgikh, K. Zakharov, and A. Vasiliev // arXiv:1604.04249 [cond-mat.str-el]. – 2016. – P. 1-25. – Режим доступа до журн. : <https://arxiv.org/abs/1604.04249>
25. Рамановское рассеяние света в литиевом ортофосфате $LiCoPO_4$ / В.В. Еременко, В.П. Гнездилов, **В.С. Курносов**, А.В. Песчанский, В.И. Фомин // «XXXI совещание по физике низких температур»: совещание, 2-3 декабря, 1998: тезисы докладов. – Москва, Россия, 1998. – С. 92.
26. Комбінаційне розсіювання світла на електронних збудженнях в пара- та антиферомагнітному станах $LiCoPO_4$ / В.В. Єременко, **В.С. Курносов**, В.І. Фомін, В.П. Гнезділов, О.В. Пісчанський, H. Schmid, J.-P. Rivera, S. Gentil // «Перша Українська школа-семінар з фізики сегнетоелектриків та споріднених матеріалів»: школа-семінар, 26-28 серпня 1999: тези доповідей. – Львів, Україна, 1999. – С. 96.

27. Electronic Raman scattering in magnetoelectric LiCoPO_4 / V.V. Eremenko, V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, **V.S. Kurnosov**, A.V. Peschanskii, H. Schmid, J.-P. Rivera, S. Gentil // “EMMA 2000”: 8th European Magnetic Materials and Applications Conference, June 7-10, 2000: book of abstracts. – Ukraine, Kyiv, 2000. – P. 180.
28. Comparative Raman Scattering Study of Optical Excitations in the Lithium Orthophosphates LiNiPO_4 and LiCoPO_4 / V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, **V.S. Kurnosov**, A.V. Peschanskii // “Spectroscopy of Molecules and Crystals”: XVI International school-seminar, May 25- June 1, 2003: book of abstracts. – Sevastopol, Ukraine, 2003. – P. 114.
29. Provocation of Zone Boundary Phonon Raman Scattering by Magnetic Ordering in $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ising Antiferromagnet / Yu.G. Pashkevich, **V.S. Kurnosov**, A.V. Peschanskii, V.I. Fomin, A.V. Yeremenko // “Spectroscopy of Molecules and Crystals”: XVI International school-seminar, May 25- June 1, 2003: book of abstracts. – Sevastopol, Ukraine, 2003. – P. 130.
30. Experimental and Theoretical Investigation of Two-Magnon Raman Scattering in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ Single Crystals ($x=1/3$ and 0.225) / V. Gnezdilov, **V. Kurnosov**, Yu. Pashkevich, J. Tranquada, P. Lemmens, K.-Y. Choi, G. Günterodt, A. Yeremenko, K. Nakajima // “Frontiers in Spectroscopy of Emergent Materials”: NATO ARW, September 14-18, 2003: book of abstracts. – Sudak, Ukraine, 2003. – P. 3.
31. Experimental Observation and Theoretical Hypothesizing of Zone Boundary Phonon Raman Scattering in $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ising Antiferromagnet / **V.S. Kurnosov**, Yu.G. Pashkevich, A.V. Peschanskii, V.I. Fomin, A.V. Yeremenko // “Frontiers in Spectroscopy of Emergent Materials”: NATO ARW, September 14-18, 2003: book of abstracts. – Sudak, Ukraine, 2003. – P. 40.
32. Comparative Raman scattering study of optical excitations in the magnetoelectrics LiNiPO_4 and LiCoPO_4 / V. Eremenko, V. Fomin, V. Gnezdilov, **V. Kurnosov**, A. Peschanskii // «Magnetoelectric Interaction Phenomena In Crystals»: NATO Workshop, September 21-26, 2003: book of abstracts. – Sudak, Ukraine, 2003. – P. 33.
33. Курносков В.С. ИК спектры и анализ колебаний решетки тербиевого ферробората / **В.С. Курносков**, В.В. Цапенко // «Фізичні явища в твердих тілах»: XII Міжнародна конференція, 1-4 грудня, 2015: тези доповідей. – Харків, Україна, 2015. – С. 82.
34. Gnatchenko S.L. Transversal Zeeman effect in $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ antiferromagnet / S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, **V.S. Kurnosov**, V.G. Piryatinskaya, A.V. Malakhovskii, I.A. Gudim // “Trends in Magnetism”: VI Euro-Asian Symposium, August 15-19, 2016: book of abstracts. – Krasnoyarsk, Russia, 2016. – P. 321.
35. Magnetic excitations in the symmetry protected, topological Haldane phase of $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ / V. Gnezdilov, **V. Kurnosov**, P. Lemmens, A.K. Bera, A.T.M.N. Islam, B. Lake // DFG Spreng Meeting. March 19-24, 2017 –

- Germany, Dresden, 2017. – Режим доступу до тезисів https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:49054805
36. Kurnosov V. Analysis of Raman phonon spectrum formation in the quasi-one-dimensional crystal $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ / V. Kurnosov, V. Gnezdilov, P. Lemmens, Yu. Pashkevich, A.K. Bera, A.T.M.N. Islam, B. Lake // «Фізичні явища в твердих тілах»: XIII Міжнародна конференція., 5-8 грудня, 2017: тези доповідей. – Харків, Україна, 2017. – С. 57.
37. Raman Scattering as a Spectroscopic Fingerprint of Unconventional Quantum States in Magnetic Solids / P. Lemmens, D. Wulferding, V. Gnezdilov, V. Kurnosov, Yu.G. Pashkevich, A.K. Bera, A.T.M.N. Islam, and B. Lake // “ICORS 2018 ICC Jeju.”: The 26th International Conference on Raman Spectroscopy, August 26-31, 2018: book of abstracts. – Jeju, Korea, 2018. – P. 450.

АНОТАЦІЯ

Курносів В.С. Спектроскопія багатопідґраткових антиферромагнетиків із сильною взаємодією магнітних, електронних та ґраткових збуджень. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, Харків, 2020.

Дисертацію присвячено встановленню залежності між структурними особливостями багатопідґраткових антиферромагнетиків та формуванням їх магнітних, електронних і коливальних станів. Виявлено та пояснено механізм виникнення при антиферромагнітному впорядкуванні в раманівських спектрах $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ фононних піків з границі зони Бріллюена. Виявлено смугу двомагنونного розсіяння світла в антиферромагнітному $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, та показано, що причиною її появи в раманівському спектрі є зигзагоподібність розташування магнітних іонів в ланцюжках. Показано, що незвичайна форма двомагنونної раманівської смуги в квазідвовимірному нікелаті пов'язана із впливом зарядових страйпів на спін-зумовлену поляризованість. Виявлено, що в квазіодновимірних геометрично фрустрованих антиферромагнетиках з трикутними структурними кластерами можуть формуватися практично недиспергуючі пласкі моди. На багатьох прикладах багатопідґраткових, переважно антиферромагнітних сполук показано роль взаємодій між ступенями свободи різного походження на формування спектрів їх збуджень.

Ключові слова: антиферромагнетик, магنون, фонон, екситон, раманівська та інфрачервона спектроскопія, обмінна взаємодія, анізотропія, фрустрація.

АННОТАЦИЯ

Курнос В.С. Спектроскопия многоподрешеточных антиферромагнетиков с сильным взаимодействием магнитных, электронных и решеточных возбуждений. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – магнетизм. – Физико-технический институт низких температур имени Б. И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2020.

Диссертация посвящена установлению зависимости между структурными особенностями многоподрешеточных антиферромагнетиков и формированием их магнитных, электронных и колебательных состояний. Для решения проблемы исследования были использованы методы спектроскопии рассеяния и поглощения электромагнитных волн в дальнем инфракрасном и видимом диапазонах частот. Результаты экспериментов подвергались теоретическому анализу. Наблюдавшиеся явления находили свое объяснение с помощью модельных расчетов с использованием методов современных и классических теорий. В частности было установлено, что антиферромагнитное упорядочение с удвоением объема элементарной ячейки может приводить к взаимодействию мод из центра и границы зоны Бриллюэна благодаря действию релятивистской лоренцевской силы на движущиеся в колебательной моде ионы. Установлена причина наблюдения двухмагнетонных полос в рамановском спектре квазиодномерных антиферромагнетиков, возникающая вследствие зигзагообразной формы спиновых цепочек. На примере исследований фононного спектра холдейновского антиферромагнетика $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ проанализирована причина дефицита фононных полос в рамановских спектрах соединений с ионными комплексами. Показано, что она заключается в интерференционном тушении интенсивности ряда полос, если фактическая симметрия этих комплексов в кристалле близка к более высокой, чем позиционная (псевдосимметрия). С помощью рамановской спектроскопии обнаружена сильная динамическая связь электронного уровня с внутренними колебаниями тетраэдрических комплексов $(\text{PO}_4)^{3-}$ в литиевом ортофосфате кобальта, кристалле, обладающим рекордным для $3d$ соединений коэффициентом линейного магнитоэлектрического эффекта. Выяснена природа необычной формы двухмагнетонной полосы в рамановских спектрах квазидвумерных никелатов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ со страйповой структурой зарядового упорядочения. Определено, что с двумя типами суперобменных связей между соседними спинами связаны поляризуемости, имеющие противоположные знаки. Обнаружено одномагнетонное рассеяние света в квазидвумерных антиферромагнитных франциситах $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), проявляющее аномально высокую интенсивность, сравнимую с фононной. Для объяснения эффекта предложена модель резонансного взаимодействия спинового возбуждения с низкочастотной полярной фононной модой через модуляцию последней констант суперобменного взаимодействия. Экспериментально обнаружено и теоретически объяснено, что одновременное действие

эффективного обменного и внешнего магнитного полей на электронные уровни редкой земли может приводить к сложной поляризационной зависимости интенсивностей компонент линий поглощения в поперечном эффекте Зеемана, наблюдаемое в кристалле $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Обнаружено, что в антиферромагнитных квазиодномерных соединениях с треугольными структурными кластерами возможно формирование практически недиспергирующих плоских мод, а также слабодиспергирующих мод, отделенных от низкочастотной части спектра спиновых волн широкой щелью. В целом, новые физические эффекты и экзотические физические свойства соединений, обнаруженные и изученные в работе, могут в будущем найти применение в современных и перспективных технологиях, таких как электроника, спинтроника и магноника.

Ключевые слова: антиферромагнетик, магнон, фонон, экситон, рамановская и инфракрасная спектроскопия, обменное взаимодействие, анизотропия, фрустрация.

ABSTRACT

Kurnosov V.S. Spectroscopy of multisublattice antiferromagnets with a strong interaction of magnetic, electronic and lattice excitations. – Manuscript.

Thesis for a Doctor's degree of in physics and mathematics on specialty 01.04.11 – magnetism. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020.

The thesis is devoted to establishing the dependence between the structural features of multisublattice antiferromagnets and the formation of their magnetic, electronic and vibrational states. The appearance of phonon peaks in the Raman spectra of $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the boundary of the Brillouin zone at antiferromagnetic ordering is revealed and its mechanism is explained. The two-magnon Raman band in the antiferromagnetic $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is revealed, and it is shown that the reason for its appearance in the spectrum is the zigzag structure of chains formed by the magnetic ions. It is shown that the unusual form of a two-magnon Raman band in quasi-two-dimensional nickelates is due to the influence of charge stripes on the spin-dependent polarizability. It has been found that in quasi-one-dimensional geometrically frustrated antiferromagnets with triangular structural clusters the practically non-dispersive flat-band modes can be formed. In many examples of multisublattice predominantly antiferromagnetic compounds the role of interactions between degrees of freedom of various origins on the formation of the excitations spectra is shown.

Keywords: antiferromagnet, magnon, phonon, exciton, Raman and infrared spectroscopy, exchange interaction, anisotropy, frustration.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1.9. Тир. 100 прим. Зам. № 039-20.
Підписано до друку 11.02.2020. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ ®
ИЗДАТ 
ТИПОГРАФІЯ
www.stil-izdat.com