

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

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису.

Курносів Володимир Самуїлович

УДК 537.611.2; 535.375.54; 537.632.5

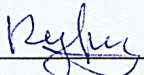
ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.11 – магнетизм

подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів та текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 Курносів В.С.

Харків – 2020

АНОТАЦІЯ

Курносів В.С. Спектроскопія багатопідґраткових антиферромагнетиків із сильною взаємодією магнітних, електронних та ґраткових збуджень. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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.

Дисертаційна робота присвячена встановленню залежностей між структурними особливостями багатопідґраткових антиферромагнетиків та формуванням їх магнітних, електронних і коливальних станів.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, наведена інформація про зв'язок досліджень з науковими програмами, в рамках яких виконувалася дисертаційна робота. Сформульовано цілі та завдання досліджень, відзначена новизна отриманих результатів та їх практична і наукова цінність. Перераховані основні методи, що застосовувалися при проведенні досліджень. Позначено особистий внесок здобувача. Наведено дані апробації отриманих результатів та дані про структуру та обсяг дисертації.

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 незвичайних ефектів, які було спостережено в цих сполуках при їх вивчанні методами непружного розсіяння світла. Серед них: (а) виникнення в раманівському спектрі $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смуг, що відповідають фононам з границі зони Бріллюена (ЗБ), при антиферромагнітному впорядкуванні з подвоєнням об'єму магнітної комірки; (б) спостереження фотолюмінесценції в $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де нестача в енергії збуджуючого кванта He-Ne лазера ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) більш ніж у 7 разів перевищує

навколишню температуру; (в) спостереження в цьому ж кристалі смуги розсіяння світла, що походить від збудження двох магніонів з границі ЗБ.

Для пояснення раманівського розсіяння на фононах з границі парамагнітної ЗБ, було запропоновано механізм реалізації резонансної взаємодії цих коливальних мод з модами центра ЗБ. Механізму полягає у з'явленні еліптичності в траєкторії коливального руху іонів у внутрішньому альтернованому магнітному полі під дією сили Лоренца.

Антистоксове збудження фотолюмінесценції в $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ було повністю підтверджено експериментальними дослідженнями та розрахунками із залученням теорії Б.И. Степанова (1957).

Показано, що сам факт спостереження шпильастої двомагніонної смуги є можливим завдяки просторовому зигзагу в розташуванні парамагнітних іонів. Розрахункові поляризаційні правила відбору узгоджуються з експериментом.

Таким чином у розділі на явищах, що відбуваються у ланцюжкових ізоструктурних сполуках $\text{CsMCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$) вивчено різноманітні механізми взаємодій граткової, 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 антиферромагнетика $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ » присвячено дослідженням ефектів, що пов'язані з перебуванням кристала в неупорядкованій (щільній) фазі поблизу лінії квантових переходів в антиферромагнітно-впорядковану.

Розглянуто характерні особливості формування раманівських спектрів сполуки пов'язаних з гратковими збудженнями, фононами. Досить великий дефіцит у кількості фононних смуг, який спостерігається в експерименті, пояснено проявом псевдосиметрії в структурі цієї сполуки, що спричиняє ефект «інтерференційного гасіння» частини формально дозволених теорією груп смуг раманівського спектра.

Збудження магнітної природи проявляються в різних температурних режимах. Найбільш низькочастотне, що спостерігається тільки при низьких

температурах та реагує на зовнішнє магнітне поле, віднесено до переходу на гілку триплетного стану холдейнівського антиферромагнетика. У більш високочастотній ділянці спектра виявлена широка смуга двомагنونного розсіяння світла. Така її ідентифікація отримана з поляризаційних правил спостереження та спектрального положення, що впливає з відомої незалежно величини обмінної взаємодії в ланцюжках.

Одночасне спостереження в спектрі кристала збуджень двох типів підтверджує перебування кристала $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ поблизу квантової критичної області.

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 подвійному рідкісноземельному манганіті $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ спостережене зарядове впорядкування при $T^* = 180$ К, що відображається у частотній аномалії температурної залежності фонона, що пов'язаний з коливаннями Sr-рідкісноземельних підґраток відносно оточуючих кисневих аніонів.

В кристалах заміщених нікелатів $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=1/3, 0.225$) спостережено виникнення при низьких температурах двох широких високочастотних смуг. Показано з розрахунку, що двомагنونною є тільки високочастотна. При цьому, застосовані в апроксимації величини обмінних інтегралів добре узгоджуються з даними вимірювань непружного розсіяння нейтронів в цих сполуках. Виявлено, що поляризованості, пов'язані з суперобмінними шляхами двох типів мають протилежний знак.

У двох квазідвовимірних перовськітних системах з різновалентними іонами металів продемонстровано взаємовплив зарядового впорядкування та

динамічних властивостей ґратки. Виявлена також суттєва модифікація магнітної структури в нікелатах, що перебувають у страйп-впорядкованому стані, яка проявляється в специфіці форми двомагнетонної раманівської смуги.

Четвертий розділ «Літійові ортофосфати – двовимірні антиферромагнетики та лінійні магнітоелектрики: дослідження непружного розсіяння світла» присвячено всебічному аналізу спектрів раманівського розсіяння в двох представниках цього олівінового сімейства кристалів LiNiPO_4 та LiCoPO_4 , що були виконані вперше.

В розділі приведено детальний аналіз результатів раманівських досліджень спектрів коливальної, магнітної та електронної природи цих сполук. Серед аномальних явищ, з точки зору раманівської спектроскопії, відмічено спостереження двомагнетонної смуги в LiNiPO_4 в поляризації, що відноситься до діагональної компоненти тензора розсіяння. В рамках обмінного механізму двомагнетонного розсіяння світла це означає присутність в структурі магнітних взаємодій доволі суттєвого обміну між спінами у наступній сфері оточення, що привносить свій вклад у спін-зумовлену поляризованість.

Найбільш важливим, з позиції прагнення до з'ясування фізичних причин видатних магнітоелектричних властивостей LiCoPO_4 , виявилось спостереження в його спектрі збуджень доволі складного резонансу між електронним рівнем основного мультиплету іона Co^{2+} та двома внутрішніми валентними коливальними модами тетраедричного молекулярного комплексу $(\text{PO}_4)^{3-}$, що має розглядатися з позиції формування вібронних станів. Серед іншого були виміряні пружні характеристики LiNiPO_4 , які показали, що близьке до гексагонального щільноупакованого розташування кисневих іонів в площині (001) дійсно призводить до прояву в кутовій дисперсії швидкостей гіперзвуків одноосьового характеру.

П'ятий розділ «Купрати з фрустрованою магнітною структурою» розглядає кристали суттєво різної структури, загальним для яких є: (а) носій магнітного моменту – іон двовалентної міді $S = 1/2$; (б) геометрична магнітна фрустрація; (в) присутність в складі комплексів з неподіленою парою електронів

$(\text{SeO}_3)^{2-}$. 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 геометричною фрустрацією магнітної структури, що є одним з нечисленних кристалічних діелектричних сполук, в яких спостерігалася скірімійна фаза.

Проведено детальне вивчення структурного фазового переходу в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Виявлено істотний спін-фононний зв'язок по реакції низки ґраткових збуджень на магнітне впорядкування. Ефект гігантського посилення інтенсивності одномагнетонної смуги в раманівських спектрах францисітів пояснено резонансною «підкачкою» завдяки взаємодії магнона з низькочастотним полярним фононом через модуляцію обмінних констант коливальними зсувами іонів Bi^{3+} .

Експериментально виявлено, що між інтенсивностями смуг деяких полярних фононів в раманівських та ІЧ спектрах нецентросиметричного феримагнетика Cu_2OSeO_3 спостерігається «ефект взаємності». 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 середовищах з центром інверсії. Запропоновано метод опису кореляцій між інтенсивностями ліній полярних фононів в спектрах ІЧ поглинання та раманівського розсіяння світла з урахуванням псевдосиметрії лігандного оточення іона, що задіяний в коливальній моді. Цей підхід з наявністю динамічного магнітоелектричного ефекту використано для пояснення скорельованих змін інтенсивностей низки смуг Cu_2OSeO_3 при магнітному впорядкуванні.

Шостий розділ «Фероборати Tb, Gd, Sm та Nd. Особливості динаміки ґратки, електронні стани рідкісноземельних іонів» присвячена 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. 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 . Тип магнітної структури може бути як легковісним, так і легкоплощинним, в залежності від анізотропних властивостей рідкісної землі.

Досліджено низькочастотні (50-500 cm^{-1}) коливальні спектри в широкому діапазоні температур Tb, Gd і Sm фероборатів. В цьому діапазоні спостережено електронні переходи між рівнями розщеплених в кристалічному полі основних мультиплетів Tb (7F_6) та Sm (${}^6H_{5/2}$). Спостереження таких смуг, заборонених в електродипольному процесі за парністю, відбувається в основному завдяки змішуванню (резонансу) з близьким за частотою полярними фононами, що підтверджується і оригінальними дослідженнями.

У феробораті Nd в магнітовпорядкованому легкоплощинному стані в спектрах оптичного поглинання ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ спостережена нетривіальна поведінка поляризованих смуг компонент одного з крамерсових дублетів в поперечному ефекті Зеемана. Для опису експериментальних залежностей інтенсивностей цих смуг створена напівемпірична модель, яка не має підгінних параметрів крім масштабних множників. Параметрами моделі виступають ефективні поля обмінної взаємодії підсистеми заліза з Nd^{3+} в основному та збудженому електронних станах, що визначені з незалежних вимірювань частотних розщеплень дублетів основного та збудженого станів у зовнішньому магнітному полі.

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.

$\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ – антиферромагнетик с пилкоподібними ланцюжками. Крім аномалій магнітних та теплових характеристик при магнітному впорядкуванні

при $T_N = 115$ К детально досліджено спектри раманівського розсіяння та проведено аналіз коливальних мод. В цілому температурна поведінка ґратки кристала носить стандартний характер, частоти фононів зростають по мірі зниження температури. Відхилення від звичних гладких залежностей спостерігається для низки коливальних мод лише у безпосередньої близькості до T_N . На тлі фононного спектра виділено смуги розсіяння магнітної природи, спектр енергій котрих вельми різноманітний: 54.7, 166.6, 522.7 та 600-620 см^{-1} . Було проведено модельні розрахунки дисперсії спінових хвиль та вирішена зворотна задача одержання величин мінімального набору обмінних інтегралів виходячи з енергій та поляризацій двомагнетонних смуг, що згадані вище.

Аналогічні дослідження було проведено в кристалі монометалічного варвікіта Mn_2O_3 , структура якого теж вміщує одновимірні структурні елементи, але стрічкового типу. Антиферомагнітне упорядкування в цій сполуці відбувається при $T_N = 24$ К з подвоєнням об'єму магнітної комірки. В стрічках різновалентні іони марганцю впорядковуються при високих температурах таким чином, що у внутрішніх направляючих стрічок розташовані іони Mn^{3+} , а у зовнішніх – Mn^{2+} . Загальна температурна залежність фононного спектра не демонструє наявності структурного ФП, для більшості фононних смуг виконуються звичні закономірності.

Загальною властивістю спектрів спінових хвиль обох сполук виявилась присутність слабодиспергуючих гілок, що відокремлені щільною від решти низькочастотного магнетонного спектра.

В цілому, виявлені в роботі механізми взаємодій збуджень магнітної та електронної природи з фононами, що спостерігаються в багатопідґраткових антиферомагнетиках, розширюють уявлення про утворення власних станів таких сполук. Розуміння умов формування визначених дисперсійних залежностей магнітних збуджень дозволяє проводити цілеспрямоване синтезування сполук з утилітарно важливими характеристиками, що можуть бути використаними в прикладних цілях. Насамперед це стосується систем з плоскими гілками спінових

хвиль в спектрі. Розуміння ж фізичних чинників взаємозв'язку різних ступенів свободи магнітних кристалічних сполук є важливою складовою фізики мультифероїків – об'єктів зростаючого останнім часом інтересу дослідників.

Ключові слова: антиферомагнетик, магнон, фонон, екситон, раманівська та інфрачервона спектроскопія, обмінна взаємодія, анізотропія, фрустрація.

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 establish dependencies between the structural features of multisublattice antiferromagnets and the formation of their magnetic, electronic and vibrational states.

The **introduction** substantiates the relevance of the topic, provides information on the relationship of the research with the scientific programs according to which the thesis was performed. The goals and objectives of the research are formulated, the novelty of the obtained results and their practical and scientific value are noted. The basic methods used in the research are listed. The personal contribution of the applicant is indicated. The data of approbation of the received results and the structure and volume of the thesis are given.

The first chapter, “Non-trivial Raman and luminescent processes in $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ chain quasi-one-dimensional antiferromagnets”, is devoted to investigations the unusual effects observed in these compounds which was studied by inelastic light scattering methods. These include: (a) the occurrence in the Raman spectrum of $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ of bands corresponding to phonons from the boundary of the Brillouin zone (BZ) when antiferromagnetic ordering with doubling of the volume of a magnetic cell is occur; (b) observation of the photoluminescence in $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, when the lack in energy of the exciting quantum of the He-Ne laser ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) is more than 7 times greater the ambient temperature; (c) the observation

in the same crystal the Raman band which are originated from the excitation of two BZ boundary magnons.

To explanation of the Raman scattering by phonons from the boundary of the paramagnetic BZ, a mechanism to realize the resonant interaction of these vibrational modes with the modes of the center of the BZ has been proposed. It consists in the appearance of ellipticity in the trajectory of oscillatory motion of ions in the internal staggered magnetic field under the action of Lorenz force.

The anti-Stokes excitation of photoluminescence in $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was completely confirmed by experimental studies and calculations using B.I. Stepanov (1957) theory.

It is shown that the fact of the observability of the peak-like two-magnon band is possible due to the spatial zigzag in the arrangement of paramagnetic ions. The calculated polarization selection rules are consistent with experiment.

Thus, in the section the various mechanisms of interaction of the lattice, spin and electron subsystems are studied on the phenomena occurring in the $\text{CsMCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$) chain iso-structural compounds. Moreover, the static and dynamic factors of the subsystems appear in different combinations.

The second chapter "Features of the formation of vibrational and spin excitation spectra of the quasi-one-dimensional Haldane antiferromagnet $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ " is devoted to investigations of the effects associated with the crystal being in a disordered (gapped) state near the line of a quantum transition to the antiferromagnetically ordered state.

The characteristic features of the formation of Raman spectra related to lattice excitations (phonons) in the compound are considered. The rather large deficiency in the number of experimentally observed phonon bands is explained by the effect of pseudosymmetry in the structure of this compound, which causes the "interference damping" of some formally allowed by the group theory analysis phonon bands in the Raman spectrum.

The excitations of a magnetic nature are manifested in different temperature regimes. The lowest in frequency one, which is observed only at low temperatures and

responds to an external magnetic field, is connected with the transition to the branch of the triplet state of the Haldane antiferromagnet. In the higher frequency range, a wide band of two-magnon light scattering is detected. Such identification is resulted from the observed polarization rules and a spectral position, which follows from the known independently value of the exchange interaction constant in the chains.

The simultaneous observation in the spectrum of the crystal the excitations of two types confirms the presence of the $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ crystal near the quantum critical region.

The third chapter "The effect of charge ordering on the excitations of lattice and magnetic nature in quasi-two-dimensional perovskite structures" contains the results of studies of quasi-two-dimensional perovskite-like compounds in which the presence of multivalent states of the same paramagnetic ion creates extra degree of freedom – charge. Charge ordering significantly affects both the phonon spectrum and the spectrum of spin excitations in the magnetically ordered phase.

In double rare earth manganites $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, charge ordering at $T^*=180$ K is observed, which is reflected by the anomaly in the temperature dependence of the frequency of phonon, which is related to the vibrations of Sr-rare earth sublattices relatively to the surrounding oxygen anions.

In the crystals of substituted nickelates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=1/3, 0.225$) the appearance of two broad high frequency bands was detected at low temperatures. It is shown that only the high-frequency one is the two-magnon band. In addition, the values of the exchange integrals used in the approximation are in good agreement with the data of inelastic neutron scattering measurements in these compounds. The polarizabilities associated with the two types of superexchange paths have been found to have the opposite sign.

Two quasi-two-dimensional perovskite systems with multivalent metal ions have demonstrated the reciprocal influence of charge ordering and dynamic lattice properties. A significant modification of the magnetic structure in nickelates in the

stripe-ordered state, which is manifested in the specificity of the shape of the two-magnon Raman band, is also revealed.

The fourth chapter "Lithium orthophosphates – two-dimensional antiferromagnets and linear magnetoelectrics: inelastic light scattering investigations" is devoted to the comprehensive analysis of Raman scattering spectra of two representatives of this olivine family LiNiPO_4 and LiCoPO_4 , which were investigated for the first time.

The section provides a detailed analysis of the results of Raman studies of the vibrational, magnetic, and electronic spectra of these compounds. Among the anomalous phenomena, from the point of view of Raman spectroscopy, the observation of a two-magnon band in LiNiPO_4 in the polarization related to the diagonal component of the scattering tensor is observed. Within the exchange mechanism of two-magnon scattering of light, this implies the presence in the structure of magnetic interactions of a rather significant exchange between the next nearest neighbor spins, which makes essential contribution to the spin-dependent polarizability.

Most important, from the standpoint of seeking to elucidate the physical causes of the outstanding magnetoelectric properties of LiCoPO_4 , was the observation in its excitation spectrum of a rather complex resonance between the electronic level of the basic multiplet of the Co^{2+} ion and two internal stretching modes of the tetrahedral ionic complex $(\text{PO}_4)^{3-}$ which should be considered from the standpoint of the formation of vibronic states. Among other, the elastic characteristics of LiNiPO_4 were measured, which showed that close to the hexagonal close packed arrangement of oxygen ions in the (001) plane does indeed result in the nearly uniaxial angular dispersion of the hypersound velocities .

The fifth chapter "Cuprates with a frustrated magnetic structures" considers crystals with essentially different structures, the common features for which are: (a) magnetic moment carrier – divalent copper ion $S = 1/2$; (b) geometrical magnetic frustration; (c) the presence of the complexes with lone pair electrons $(\text{SeO}_3)^{2-}$. The first class of compounds, called the francisites $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), has a

layered morphology that is reflected in their quasi-two-dimensional magnetic properties. The second is a cubic chiral Cu_2OSeO_3 ferrimagnet with geometric frustration of the magnetic structure, which is one of the few crystalline dielectric compounds in which the skyrmionic phase was observed.

A detailed study of the structural phase transition in $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ was carried out. A significant spin-phonon coupling was detected on the response of a number of lattice excitations to magnetic ordering. The effect of giant amplification of the intensity of the one-magnon band in the Raman spectra of the francisites is explained by the resonant “pumping” due to the interaction of the magnon with the low-frequency polar phonon through the modulation of the exchange constants by the motions of the Bi^{3+} ions in the appropriate vibrational mode.

It has been experimentally found that a "reciprocity effect" is observed between the band intensities of some polar phonons in the Raman and IR spectra of the noncentrosymmetric Cu_2OSeO_3 ferrimagnet. Weak Raman bands can be intense in the IR spectra and vice versa. This phenomenon is explained by the local manifestation (memory) of the well-known "alternative prohibition" law between IR and Raman-active excitations that exists in environments with inversion symmetry. A method for describing the correlations between the intensities of polar phonon lines in the IR absorption and Raman spectra is proposed, taking into account the pseudosymmetry of the ligand environment of an ion involved in the vibrational mode. This approach together with the dynamic magnetoelectric effect was used to explain the correlated changes in the intensities of a series of Cu_2OSeO_3 bands under magnetic ordering.

The sixth chapter «Ferroborates Tb, Gd, Sm and Nd. Features of lattice dynamics, electronic states of rare earth ions" devoted to the study of crystals of the $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$ family (Re = Y, La-Nd, Sm-Ho), which has become very popular in the last decade due to the wide variety of magnetic properties of its representatives. Antiferromagnetic ordering (T_N from 22 to 41 K in various crystals) occurs in the Fe^{3+} (${}^6S_{5/2}$) subsystem with a doubling of the size of the magnetic cell along the z axis. The type of magnetic structure can be either easy axis or easy plane, depending on the anisotropic properties of the rare earth.

Low-frequency (50-500 cm^{-1}) vibrational spectra were studied in a wide temperature range Tb, Gd, and Sm ferrobates. In this range, electronic transitions between the crystal field levels of the main multiplets of Tb (7F_6) and Sm (${}^6H_{5/2}$) were detected. The observation of such bands, which are forbidden in the electro-dipole process by parity, occurs mainly due to mixing (resonance) with polar phonons that are close in frequency, which is also confirmed by original studies.

In Nd ferrobate in a magnetically ordered easy plane state, in the optical absorption spectra ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, the nontrivial behavior of the polarized bands of the components of one of the Kramers doublets in the transverse Zeeman Effect is noted. To describe the experimental dependences of the intensities of these bands, a semi-empirical model has been created that has no adjustable parameters other than scale factors. The parameters of the model are the effective fields of the exchange interaction of the iron subsystem with Nd^{3+} in the ground and excited electronic states, which are determined from independent measurements of frequency splitting of the ground and excited doublets in an external magnetic field.

The seventh chapter "Magnetism of quasi-one-dimensional antiferromagnets with elements of geometrical frustration" is devoted to studies of spin dynamics in the crystals in which antiferromagnetically interacting ions form triangular structures, so that the conditions of geometrical frustration are fulfilled.

$\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ is an antiferromagnet with sawtooth chains. In addition to the anomalies of magnetic and thermal characteristics at magnetic ordering at $T_N = 115$ K, Raman scattering spectra were studied in detail and the vibrational modes were analyzed. In general, the temperature behavior of the crystal lattice has standard nature, the frequencies of phonons rise as the temperature decreases. The deviation from the usual smooth dependencies is observed for a number of vibrational modes only in the vicinity of T_N . On the background of the phonon spectrum, the bands of a magnetic nature are distinguished, their energy spectrum of very diverse: 54.7, 166.6, 522.7, and 600-620 cm^{-1} . Model calculations of the spin wave dispersion were carried out and the

inverse problem of obtaining the minimum set of exchange integrals based on the energies and polarizations of the two-magnon bands mentioned above was solved.

Similar studies were carried out in the crystal of the monometallic warwickite Mn_2OBO_3 , whose lattice also contains one-dimensional structural elements, but of a ribbon type. The antiferromagnetic ordering in this compound occurs at $T_N = 24$ K with a doubling of the volume of the magnetic cell. In the ribbons, multivalent manganese ions are ordered at higher temperatures in such a way that Mn^{3+} are located in the inner columns and Mn^{2+} in the outer ones. The general temperature dependence of the phonon spectrum does not show the presence of a structural PT, for most phonon bands the usual and obvious dependences are fulfilled. The general property of the spin wave spectra of both compounds is the presence of weakly dispersing branches separated by a gap from the rest of the low-frequency spectrum.

In general, the mechanisms of interaction between excitations of magnetic and electronic nature with phonons in multi-sublattice antiferromagnets, revealed in the work, expand the ideas about eigenstates formation in such compounds. Understanding the conditions of formation of certain dispersion dependences of magnetic excitations allows to purposely synthesize compounds with important utilitarian characteristics that can be useful for applications. This is especially true for systems with flat-bands in the spin-wave spectrum. Understanding the physical factors behind the interconnection of the various degrees of freedom of magnetic crystalline compounds is an important component of the physics of multiferroics, an object of increasing interest among researchers.

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

Список публікацій здобувача

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 37 наукових працях, серед яких 20 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-20]:

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-магнонного 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. Курносков**, 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. Курносков 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, В.П. Гнездилов, В.В. Цапенко, P. Lemmens, H. Berger // ФНТ. – 2012. – Т. 38, №6. – С. 627–638.
 14. Lattice and magnetic instabilities in $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) / 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 $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / **В.С. Курносов**, 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 $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в поперечной зеемановской геометрии / И.С. Качур, **В.С. Курносов**, 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 $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ во внешнем магнитном поле / С.Л. Гнатченко, И.С. Качур, **В.С. Курносов**, 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 $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / 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 $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ / 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 $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ / 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 $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ 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 $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ with $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ / 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 доступу 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. Курносков**, 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 антиферромагнітних станах LiCoPO_4 / В.В. Єременко, **В.С. Курносков**, 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. Курносів В.С. ІК спектри і аналіз коливань решітки тербієвого ферробората / **В.С. Курносів**, В.В. Цапенко // «Фізичні явища в твердих тілах»: XII Міжнародна конференція, 1-4 грудня, 2015: тези доповідей. – Харків, Україна, 2015. – С. 82.

34. 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. 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.

ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ.....	29
ВСТУП	30
РОЗДІЛ 1. НЕТРИВІАЛЬНІ РАМАНІВСЬКІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ПРОЦЕСИ В ЛАНЦЮЖКОВИХ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ АНТИФЕРОМАГНЕТИКАХ $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ТА $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
1.1. Кристалічна і магнітна структури ланцюжкових кристалів $\text{AMX}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40
1.1.1. Зразки та методичні особливості експерименту	43
1.2. Фононний спектр CFC та СМС.....	44
1.2.1. Електронні переходи в раманівському спектрі CFC.	50
1.2.1.1. Низькоенергетичні електронні стани CFC в магнітовпорядкованій фазі.	52
1.2.1.2. Експериментальні дані.....	54
1.2.1.3. Інтерпретація.....	58
1.3. Індуковане магнітним упорядкуванням розсіяння світла на фононах.	61
1.3.1. Експериментальні дані.....	61
1.3.2. Інтерпретація.	64
1.4. Фононний механізм антистоксового збудження флуоресценції іона Mn^{2+} в кристалі $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	71
1.4.1. Особливості експериментальної процедури.	73
1.4.2. Результати та їх інтерпретація.	73
1.5. Аналіз двомагнетонного розсіяння світла в квазіодновимірному ланцюжковому антиферромагнетичному $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	81
1.5.1. Експериментальні результати.....	82
1.5.2. Розрахунок двомагнетонної смуги в СМС.....	83
Висновки	87
РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СПЕКТРІВ КОЛИВАЛЬНИХ І СПІНОВИХ ЗБУДЖЕНЬ КВАЗІОДНОВИМІРНОГО ХОЛДЕЙНІВСЬКОГО АНТИФЕРОМАГНЕТИКА $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$	90
2.1. Зразки для досліджень.	91

2.2. Спектр фононів.....	91
2.2.1. Теоретико-груповий аналіз і правила поляризаційного відбору.....	92
2.2.2. Структура раманівського спектра і молекулярні коливання $(VO_4)^{3-}$	95
2.2.3. Низькочастотний раманівський спектр $SrNi_2V_2O_8$	100
2.3. Симетричні аспекти раманівської інтенсивності фононних збуджень в кристалі $SrNi_2V_2O_8$	102
2.3.1. Моді $(VO_4)^{3-}$	102
2.3.2. Моді, пов'язані з Ni^{2+} та Sr^{2+} ступенями свободи.....	109
2.4. Збудження магнітної природи в холдейнівській фазі $SrNi_2V_2O_8$	111
2.4.1. Магнітна структура та спектр магнітних збуджень $SrNi_2V_2O_8$	111
2.4.2. Одномаггонне розсіяння світла.....	116
2.4.3. Двомаггонне розсіяння світла.....	119
Висновки.....	122
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ЗАРЯДОВОГО ВПОРЯДКУВАННЯ НА ЗБУДЖЕННЯ ГРАТКОВОЇ ТА МАГНІТНОЇ ПРИРОДИ В КВАЗІДВОВИМІРНИХ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНИХ СТРУКТУРАХ.....	124
3.1. Фонони і магнони в зарядово-упорядкованих нікелатах. Дослідження раманівського розсіяння світла.....	125
3.1.1. Кристалічна, зарядова і магнітна структури нікелата La_2NiO_4	125
3.1.2. Деталі експерименту.....	128
3.1.3. Структура фононного спектра.....	128
3.1.4. Розсіяння світла за участю магнітних збуджень. Експеримент.....	132
3.1.5. Розрахунок двомаггонної смуги раманівського спектра.....	138
3.1.5.1. Закон дисперсії спінових хвиль.....	138
3.1.5.2. Двомаггонний раманівський процес.....	141
3.1.5.3. Розрахунок форми двомаггонної раманівської смуги з урахуванням взаємодії магнонів.....	143

3.2. Зарядове впорядкування в подвійних шаруватих рідкісноземельних манганітах: ДІЧ спектроскопія $\text{Pr}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ і $\text{Nd}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$	147
3.2.1. Експериментальні результати.....	148
3.2.2. Коливальний спектр перовськітоподібних манганітів.....	151
3.2.3. Інтерпретація експериментальних даних.	158
Висновки	164
РОЗДІЛ 4. ЛІТІЄВІ ОРТОФОСФАТИ – ДВОВИМІРНІ	
АНТИФЕРОМАГНЕТИКИ ТА ЛІНІЙНІ МАГНІТОЕЛЕКТРИКИ:	
ДОСЛІДЖЕННЯ НЕПРУЖНОГО РОЗСІЯННЯ СВІТЛА.....	166
4.1. Дослідження низькочастотного спектра збуджень в літієвих ортофосфатах Ni і Co.	166
4.1.1. Коливальна спектроскопія	167
4.1.1.1. Зразки та експериментальна процедура.....	167
4.1.1.2. Особливості структури LiMPO_4 і теоретико-груповий аналіз фундаментальних коливань кристала.	167
4.1.1.3. Експериментальні результати.	171
4.1.2. Магнітні та електронні збудження.....	176
4.1.3. Ефекти взаємодії коливальних та електронних збуджень в LiCoPO_4	178
4.2. Дослідження мандельштам-бріллюєнівського розсіяння світла в LiNiPO_4	180
4.2.1. Короткий огляд МБР в кристалічному середовищі.....	180
4.2.2. Виміри головних показників заломлення кристала.....	182
4.2.3. Експериментальні результати та їх інтерпретація.....	184
Висновки	192
РОЗДІЛ 5. КУПРАТИ З ФРУСТРОВАНОЮ МАГНІТНОЮ СТРУКТУРОЮ ...	
5.1. Ефекти ґраткової і магнітної лабільності в францисітах $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$).....	194
5.1.1. Особливості кристалічної та магнітної структури францисітів.....	194
5.1.2. Експеримент.....	200

5.1.2.1. Зразки.....	200
5.1.2.2. Фізичні властивості вирощених монокристалів.	200
5.1.2.3. Раманівська спектроскопія.	202
5.1.3. Структура фононного спектра.	207
5.1.4. Температурна залежність спектра фононів.	211
5.1.5. Магнітні збудження.	217
5.1.5.1. Симетрійний аналіз магнітних збуджень.....	217
5.1.5.2. Польова залежність раманівського спектра.	222
5.2. Низькоенергетичні збудження кубічного нецентросиметричного феримагнетика Cu_2OSeO_3	226
5.2.1. Експеримент.....	228
5.2.2. Деталі розрахунків спектрів та поляризаційні правила відбору.	229
5.2.3. Аналіз експериментальних спектрів.	232
5.2.4. Інтерпретація результатів.	235
5.2.4.1. Аномалії в фононних спектрах.	238
5.2.4.2. Магнітні збудження.....	241
Висновки	247
РОЗДІЛ 6. ФЕРОБОРАТИ Tb, Gd, Sm ТА Nd. ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ ГРАТКИ, ЕЛЕКТРОННІ СТАНИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ІОНІВ	249
6.1. ІЧ спектроскопія низькочастотних збуджень в монокристалах	
$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$	250
6.1.1. Методика експерименту та зразки.	251
6.1.2. Аналіз експериментальних спектрів.	251
6.1.3. Кристалічна структура і коливальні моди фероборатів.....	253
6.1.4. Експериментальні спектри $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та їх інтерпретація.	258
6.1.4.1. Коливальний спектр високотемпературної фази.	261
6.1.4.2. Спектр збуджень низькотемпературної фази.....	262
6.1.4.3. Порівняння з раманівськими даними.	270
6.1.5. Температурна еволюція спектрів відбиття $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$	271

6.1.5.1. Спектр ІЧ-активних фононів $GdFe_3(BO_3)_4$ і його трансформація при СФП.....	273
6.1.5.2. Спектр ІЧ-активних фононів $SmFe_3(BO_3)_4$	277
6.1.6. Аномалії спектра ІЧ відбиття в $SmFe_3(BO_3)_4$ та їх можливі інтерпретації.....	281
6.1.6.1. Електронний перехід 220 см^{-1}	281
6.1.6.2. Електронний перехід 130 см^{-1} в спектрі ІЧ відбиття.....	283
6.2. Особливості поперечного ефекту Зеемана в оптичних спектрах поглинання $NdFe_3(BO_3)_4$	285
6.2.1. Експериментальні результати.....	287
6.2.1.1. Температурна залежність і структура спектрів поглинання.....	287
6.2.1.2. Поляризація електронних ліній поглинання.....	291
6.2.1.3. Спектри поглинання в зовнішньому магнітному полі.....	293
6.2.2. Експериментальні залежності інтенсивностей поляризованих компонент від магнітного поля.....	295
6.2.3. Модельний опис польових залежностей поляризованих компонент переходу 2.....	296
Висновки.....	303
РОЗДІЛ 7. МАГНЕТИЗМ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ АНТИФЕРОМАГНЕТИКІВ З ЕЛЕМЕНТАМИ ГЕОМЕТРИЧНОЇ ФРУСТРАЦІЇ	
7.1. Спінова динаміка в умовах реалізації пласких мод і її відгук в фононних аномаліях $Fe_2O(SeO_3)_2$ – системі з пилкоподібними ланцюжками парамагнітних іонів.....	305
7.1.1. Експериментальні результати.....	308
7.1.2. Модельний опис.....	320
7.1.2.1. Деталі кристалічної і магнітної структур $Fe_2O(SeO_3)_2$	320
7.1.2.2. Особливості дисперсії спінових хвиль в $Fe_2O(SeO_3)_2$	321
7.1.3. Розрахунок обмінних констант в $Fe_2O(SeO_3)_2$	325

7.2. Плaskі магнoнні гілки у фрустрованій квазіодновимірній стрічковій магнітній структурі – варвікіті $Mn_2O_7O_3$.	328
7.2.1. Зразки.	330
7.2.2. Структура і склад фононного спектра варвікіту $Mn_2O_7O_3$.	330
7.2.3. Температурна еволюція раманівського спектра $Mn_2O_7O_3$ та її аномалії.	335
7.2.4. Спінові збудження в спектрі $Mn_2O_7O_3$.	338
7.2.5. Магнітна структура $Mn_2O_7O_3$ і її симетрія.	339
Висновки	345
ВИСНОВКИ	347
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	350
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	395
ДОДАТОК Б. ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	401
ДОДАТОК В. Розв’язання інтегрального рівняння для розрахунку форми двомагнoнної смуги раманівського розсіяння світла в $La_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$	402

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

μ_B	Магнетон Бора
1D, 2D, 3D	Одно-, дво-, тривимірне
k_B	Константа Больцмана
T_C	Температура Кюрі
T_N	Температура Нееля
ДІЧ	Далекий інфрачервоний
ЕПР	Електронний парамагнітний резонанс
ЕРС	Електрорушійна сила
ЗБ	Зона Бріллюена
ІЧ	Інфрачервоний
НП	Незвідне представлення
НРН	Непружне розсіяння нейтронів
СФП	Структурний фазовий перехід
ФП	Фазовий перехід

ВСТУП

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 інтегровані 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 симетрією 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 ґраткових збуджень. У фрустрованих антиферромагнетиках 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 багатопідґраткових 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 ґратковими, в багатопідґраткових 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 зв'язків між структурними особливостями представників низьковимірних магнітовпорядкованих кристалічних сполук і формуванні їх енергетичних спектрів магнітних, електронних і ґраткових 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 складу фононних спектрів кристалів, виходячи з звісних чи передбачуваних відомостей про симетрію структури; провести порівнювальне 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 оцінний розрахунок спектральних відгуків двомагнетних процесів в розсіянні світла та зіставити їх результати з експериментом.

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

Предметом дослідження є ефекти впливу зниженої розмірності, багатопідґратковості і геометричної фрустрації обмінних взаємодій на особливості формування цих станів. Важливим аспектом виступають також явища взаємодії ступенів свободи різної природи.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань використані наступні експериментальні методики досліджень: низькотемпературна раманівська та ІЧ спектроскопії, бріллюенівське розсіяння світла та спектроскопія поглинання в області видимого діапазону довжин хвиль. У розрахунках застосовувалися: теоретико-груповий аналіз, лінійна теорія спінових хвиль та теорія спин-залежної поляризованості.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше спостережено розсіяння світла на фонах з границі зони Бріллюена, що спричинено антиферомагнітним упорядкуванням квазіодновимірною кристала з подвоєнням магнітної комірки. Запропоновано механізм змішування фононних мод із центра та границі зони, що базується на дії сили Лоренца 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-фононої взаємодії в літієвому 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 зі структурою мінералу францисіту та запропоновано модель гігантського посилення раманівської інтенсивності завдяки резонансу магнона з низькочастотним полярним фононом.

7. Вперше запропоновано метод опису кореляцій між інтенсивностями ліній полярних фононів в спектрах ІЧ 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 феримагнетиків 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 Зеемана 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 рідкісноземельний іон.

9. Вперше показано, що в квазіодновимірних геометрично фрустрованих антиферромагнетиках 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 магنونіки.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, розширюють уявлення про утворення власних станів багатопідграткових антиферромагнетиків із взаємодією між магнітною, електронною та гратковою підсистемами. Розуміння умов формування дисперсійних залежностей магнітних збуджень дозволяє проводити цілеспрямоване синтезування сполук з утилітарно важливими характеристиками, що можуть бути використаними в прикладних цілях. Насамперед це стосується систем з пласкими гілками спінових хвиль в спектрі. Розуміння ж фізичних чинників взаємозв'язку різних ступенів свободи магнітних кристалічних сполук є важливою складовою фізики мультифероїків – об'єктів зростаючого останнім часом інтересу дослідників. 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 магنونіці. Крім того, в проведених дослідженнях суттєво розвинуто методологічну складову спектроскопічних методів, що застосовувалися. Описані нові механізми виникнення додаткових смуг в спектрах раманівського розсіяння світла мають притягатися при інтерпретації раманівських спектрів магнітовпорядкованих сполук. Одержані теоретичні розрахунки поляризаційних правил відбору та форм смуг магнітного раманівського розсіяння можуть бути використані при вивченні аналогічних 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 розсіювання світла на фонах з границі парамагнітної зони Бріллюена в ланцюжковому кристалі $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що зумовлено антиферромагнітним упорядкуванням. Автором запропоновано механізм змішування мод із центра та границі зони, що базується на дії сили Лоренца у внутрішньому полі, який дозволив пояснити поляризацію додаткових раманівських смуг. Автором вперше особисто виявлена смуга двомагнетного розсіювання світла в квазіодновимірному антиферромагнетикі $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, та показано, що причиною її появи в раманівському спектрі є зигзагоподібність в розташуванні парамагнітних іонів в ланцюжках. Автором особисто проведено розрахунок двомагнетної смуги розсіювання світла в квазідвовимірному нікелаті зі страйповим зарядовим та антиферромагнітним упорядкуванням. Таким чином, особистий вклад 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;
- 9th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties”, September 15-20, 2019, Odesa, Ukraine.

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 20 статтях в провідних фахових наукових журналах [1, 25, 37, 47, 81, 101, 140, 154, 155, 163, 213, 221, 225, 249, 264, 312, 345, 346, 376, 405], 3 статтях в закордонних фахових періодичних виданнях в якості матеріалів міжнародних конференцій [141, 147, 211], 1 електронному препринті [248] та 13 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях [26, 27, 68, 82, 99, 149, 186-189, 216, 313, 347].

Апаратура та методи аналізу експериментальних результатів, що застосовувалися.

У дисертації основні результати отримані методами спектроскопій: раманівського та бріллюенівського розсіювання світла, а також поглинання в далекому інфрачервоному (ІЧ) і видимому діапазонах довжин хвиль.

Раманівські експерименти проводилися на різних установках. Для збудження розсіювання світла та люмінесценції використовувалися лазерні джерела випромінювання, як газові He-Ne ($\lambda = 632.8$ нм) і Ar^+ ($\lambda = 514.5, 488$ нм), так і твердотільні з діодним накачуванням та подвоєнням частоти ($\lambda = 532.1$ нм). Використовувалися спектрометри на базі монохроматора Dilor-XY з системою реєстрації на охолодженій матриці із зарядовим зв'язком (Horiba Jobin Yvon, Spectrum One CCD-3000V) і монохроматора Jobin Yvon U-1000 (Ramanor) з системою реєстрації на охолодженому ФЕП (фотоелектронний помножувач), що працює в режимі рахування фотонів. Для дослідження раманівського розсіювання від торців голчастих зразків з характерними розмірами $0.1 \times 0.1 \times 1$ мм використовувався мікро-раманівський спектрометр Horiba LabRam HR800.

Для дослідження спектрів далекого ІЧ поглинання застосовувався модернізований Фур'є спектрометр ЛАФС 1000, забезпечений криостатом із надпровідним соленоїдом гелмгольцевського типу.

Спектри поглинання у видимому діапазоні реєструвалися спектрометром на базі монохроматора ДФС-13 з лінійною діодною матрицею, що входить до складу багатоканального оптичного аналізатора, в якості приймача випромінювання.

В експериментах по бріллюенівському розсіюванню світла спектральним приладом виступав багатопрохідний скануючий інтерферометр Фабрі-Перо Burleigh RC-110, обладнаний приймачем у вигляді охолодженого фотопомножувача, що працює в режимі рахування фотонів.

Низькотемпературні експерименти проводилися в оптичних кріостатах різних конструкцій, що дозволяють проводити дослідження як в геометрії 90° розсіяння, так і в геометрії розсіяння назад ($\sim 180^\circ$). Дослідження в магнітних полях проводилися з використанням надпровідних соленоїдів переважно гельмгольцевського типу. Для різних установок максимальні напруженості магнітних полів варіювалися від 30 до 80 кЕ.

Всі апроксимаційні розрахунки раманівських спектрів та спектрів відбиття проводилися із застосуванням програмного забезпечення, що було створено автором особисто. В ньому спектрограми апроксимуються методом найменших квадратів суперпозицією спектральних форм, що складається з лоренціан, гаусіан, перехідних форм спектральних ліній (контур Фойгта) та функцій загасаючого осцилятора, що дозволяють гарно описувати збудження в низькочастотних, одночасно стоксовій та антистоксовій, ділянках спектра [1].

РОЗДІЛ 1

НЕТРИВІАЛЬНІ РАМАНІВСЬКІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ПРОЦЕСИ В ЛАНЦЮЖКОВИХ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ АНТИФЕРОМАГНЕТИКАХ $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1.1. Кристалічна і магнітна структури ланцюжкових кристалів $\text{AMX}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Орторомбичні кристали з ланцюжковим розташуванням парамагнітних іонів, які мають загальну хімічну формулу $\text{AMX}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Cs}, \text{Rb}$, $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$, $X = \text{Cl}, \text{Br}$) довгий час були предметом досліджень експериментаторів і теоретиків в зв'язку з їх квазіодновимірними магнітними властивостями. Деякі з них ($\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) є ізоморфами та кристалізуються в структуру, симетрія якої описується просторовою групою ($Pcca$) в парамагнітній фазі [2, 3, 4]. Елементарна комірка вміщує 4 формульні одиниці. В залежності від дво-валентного парамагнітного іона реалізуються квазіодновимірні антиферромагнітні (АФМ) структури з різним типом анізотропії обмінної взаємодії: від чисто гейзенбергівської (Mn^{2+} , $3d^5$, ${}^6A_{1g}$ (${}^6S_{5/2}$)), до близької до чисто ізінгівської (Fe^{2+} , $3d^6$, ${}^5F_{2g}$ (5D_2), Co^{2+} $3d^7$, ${}^5F_{1g}$ (${}^4F_{9/2}$)) [2, 5, 6]. В усіх кристалах цього сімейства, виключаючи Mn-вмісні, магнітні моменти мають взаємний скіс. Це й не дивно, приймаючи до уваги особливості структури (рис. 1.1). Іони Fe^{2+} та Co^{2+} є ненульовим орбітальним моментом в основному стані в силу спінорбітальної взаємодії «відчувають» взаємний нахил октаедричного оточення лігандів, до яких належать галоген та кисень кристалогідратної води. Напрямок магнітного моменту може бути або паралельним осі другого порядку c_{2b} , що визначає локальну симетрію парамагнітного іона, або перпендикулярним до неї. У Mn-вмісних сполуках реалізується перший варіант орієнтації [6, 7, 8], в Fe- та Co-вмісних – другий [2, 5, 9, 10]. Основна антиферромагнітна суперобмінна взаємодія відбувається в ланцюжках $\cdots\text{Cl1-M-Cl1-M}\cdots$, тобто вздовж кристалографічного напрямку a . Обмінні взаємодії в інших напрямках, b та c , суттєво слабкіші, що і

визначає квазіодновимірний характер магнітних структур даного сімейства сполук. Магнітні іони, що входять до состава ланцюжків, достатньо добре ізольовані один від одного в перпендикулярних до ланцюжків напрямках. Вздовж c взаємодія між ланцюжками носить характер водневих зв'язків, в напрямку b – зв'язок іонний, через шари атомів лужного металу. Така структура віддзеркалюється і у механічних властивостях монокристалів, які легко розшаровуються вздовж площини (001).

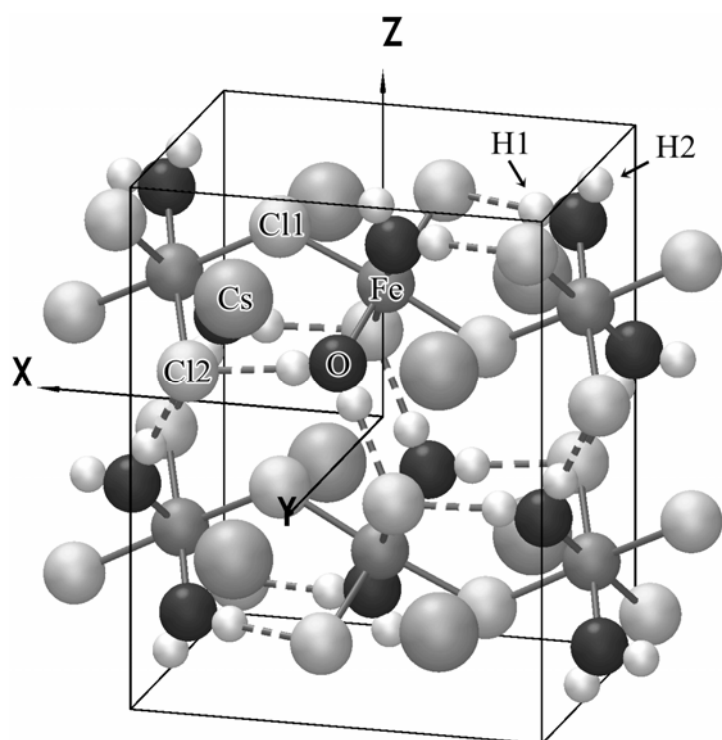


Рис. 1.1. Структура $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за даними [2] при 4.2 К. Пунктирними лініями показано водневі зв'язки H–Cl2.

Тривимірне (3D) антиферромагнітне впорядкування відбувається при різних температурах, але, що характерно для більшості перерахованих кристалів, магнітна комірка подвоюється вздовж напрямку b . У таблиці 1.1 зведені дані про магнітні структури перерахованих вище сполук. У антиферромагнітній фазі кристалів з $M = \text{Fe}$, Co в межах окремого ланцюжка взаємний скіс спінів (взаємодія Дзялошінського-Морія) призводить до появи некомпенсованого магнітного моменту. У Fe-вмісних кристалах ненульовою компонентою цього моменту є M_z , в Co-вмісних – M_x . Повний момент кристалів, проте, залишається нульовим через альтернацію їх напрямку в сусідніх ланцюжках (див. таблицю

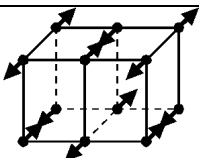
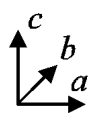
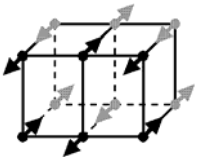
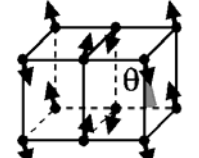
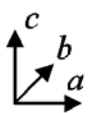
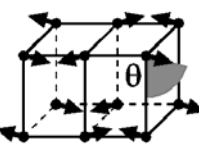
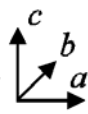
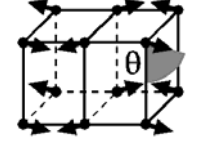
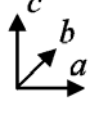
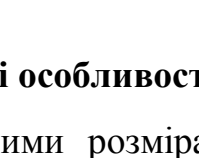
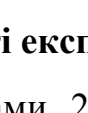
1.1). Дією зовнішнього поля вздовж цих напрямків у відповідних кристалах можна індукувати фазовий перехід (ФП) 1-го роду в слабоферромагнітну фазу [2, 9, 10]. Характерною особливістю цього ФП є те, що перевертання всіх спінів парамагнітних іонів в кожному окремому ланцюжку відбувається в процесі руху вздовж неї магнітного солітону – границі між ділянками ланцюжка з різним напрямком некомпенсованого магнітного моменту. Крім того, в $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ цей ФП відбувається з проходженням кристала крізь низку метастабільних проміжних фаз, що характеризуються різним співвідношенням числа ланцюжків з ферромагнітним моментом, які орієнтовані вздовж та протилежно до прикладеного поля [2, 5, 10].

Не дивлячись на велику кількість експериментальних досліджень $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пов'язаних з його цікавими магнітними властивостями, дуже малу кількість робіт було виконано із застосуванням оптичних методів. З відомих автору, можна відзначити лише експерименти по екситонному поглинанню світла у видимому діапазоні довжин хвиль в сильних магнітних полях, аж до полів метамагнітного переходу [11, 12, 13, 14]. Далеке інфрачервоне (ІЧ) поглинання вивчалось в $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15].

Оскільки всі кристали представленої сімейства не зазнають структурних ФП, а їх структури дуже подібні, вивчення їх коливального спектра методами раманівською та ІЧ спектроскопій, мабуть, не викликало особливого інтересу. Тим більше, що фононні спектри одного з найбільш відомих представників цього сімейства, а саме $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, були досить докладно вивчені раніше [16, 17, 18]. Основні очікувані ефекти пов'язувалися з особливостями раманівського розсіяння світла в магнітовпорядкованій фазі $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Це, перш за все, стосувалося спроби виявлення розсіяння світла на магнонах, можливо, солітонах. Крім того, наявність у іона Fe^{2+} низькочастотних електронних рівнів, що виникають з розщеплення в кристалічному полі низькою симетрії його основного терму ${}^5T_{2g} (5D)$, передбачає присутність в низькочастотному спектрі електронних переходів, активних в розсіянні світла.

Надалі мова піде про дослідження двох представників описаного вище сімейства, $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які для стислості будуть позначатися аббревіатурами CFC та СМС, відповідно.

Таблиця 1.1. Магнітні структури деяких представників орторомбічних $\text{AMX}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сполук. θ – кут між напрямком магнітних моментів, що лежать в площині ac , та віссю c .

Сполука	Магнітна симетрія	Магнітна структура	θ , град.	T_N , К	
$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P_{2bc'ca'}$			4.89	[7]
$\alpha\text{-RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				4.56	[8]
$\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P_{c'c'a'}$			5.75	[6]
$\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P_{2bcc'a'}$			10	3.38 [9]
$\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P_{2bcc'a'}$			75-78	12.75 [2, 5]
$\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P_{2bc'ca}$			71-74	11.96 [2, 5]

1.1.1. Зразки та методичні особливості експерименту

Грані зразків з характерними розмірами $2 \times 5 \times 6$ мм були зорієнтовані паралельно головним кристалографічним площинам кристала, а їхня прив'язка до лабораторної декартової системи координат мала вигляд: $x \parallel a, y \parallel b, z \parallel c$.

Реальна температура в об'ємі взаємодії зразка із збуджуючим лазерним випромінюванням визначалася по відношенню інтенсивностей стоксовій I_s та

антистоксовій I_a компонент раманівського розсіяння на найбільш низькочастотних фононах (~ 30 та $\sim 36 \text{ см}^{-1}$) в цих кристалах. Воно задовольняє співвідношенню:

$$\frac{I_s}{I_a} = \exp \frac{\hbar\omega}{kT},$$

де $\hbar\omega$ – енергія фонона, T – температура, k – стала Больцмана.

Далі в тексті для опису раманівських поляризацій використовується стандартне позначення $a(BC)d$, що було введено Porto S.P.S. [19], де a і d означають напрямки хвильових векторів збуджуючого та розсіяного світла, а B та C – їх поляризації. Іноді, коли напрямки хвильових векторів не є важливими, використовується скорочена форма типу BC , яка описує тільки напрямки поляризацій та відповідає компоненті раманівського тензора.

1.2. Фононний спектр CFC та СМС.

У структурі кристалів іони парамагнітних металів займають позицію з локальної симетрією 2 на осі c_{2z} , іони Cs^+ та $\text{Cl}(1)$ мають ту ж локальну симетрію, але розташовуються на осях c_{2y} . Всі інші іони знаходяться в загальній позиції. У складі кристалів присутні молекули води. Частоти власних коливань молекул води добре відомі: деформаційна мода – ~ 1600 , валентні симетричні і антисиметричні – $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$. Настільки високі частоти дозволяють користуватися наближенням, в якому внутрішні коливання цих молекул вважаються енергетично ізольованими від решти спектра. Фундаментальні коливання кристалічної ґратки можна тепер описати зсувами окремих іонів і молекул води, загальмованими обертаннями молекул води та їх внутрішніми коливальними ступенями свободи. За даними попередніх досліджень [16, 17] коливальний спектр СМС та CFC може бути розділений за діапазонами частот наступним чином: $0-400 \text{ см}^{-1}$ – коливання без урахування внутрішньої структури молекул H_2O , $400-800 \text{ см}^{-1}$ – загальмовані обертання (лібрації) молекул H_2O , $1500-3500 \text{ см}^{-1}$ – їх внутрішні коливання.

Також серед структуроутворюючих комплексів (рис. 1.1) виділяються цис-октаедри MCl_4O_2 , що утворюють ланцюжки простягнуті в напрямку a за рахунок загальних вершин Cl . Ця особливість дає підставу для введення ще більш докладної деталізації низькочастотного діапазону коливального спектра. В обсязі однієї елементарної комірки присутні два ланцюжки, кожен з яких, в комірки, складається з двох октаедрів MCl_4O_2 . Логічно припустити, що моди, в яких деформації цих октаедрів мінімальні, матимуть в спектрі частот найнижчі значення. Це моди, в яких відбуваються узгоджені обертання MCl_4O_2 октаедрів навколо їх власних осей, та трансляційні зміщення ланцюжків як цілого. У цю ж область частот, ймовірно, потрапляють і коливання «важких» лужних іонів Cs^+ [16]. Діапазон всіх цих коливань, що далі називається «гратковим», обмежений зверху значенням $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ [17]. Відповідно, в діапазоні $100-400 \text{ cm}^{-1}$, званому далі «деформаційним», очікуються частоти внутрішніх коливань октаедрів MCl_4O_2 . В таблиці 1.2 приведено состав коливальних мод та їх класифікація за наведеною вище схемою.

Експериментально раманівські спектри кристалів СМС та СФС були досліджені в діапазоні температур 2-300 К. Відсутність структурних ФП в парамагнітній області впливає з характеру температурної еволюції спектрів: кількість спостережуваних ліній зберігається, зберігаються і їх поляризаційні правила спостереження. Вся трансформація раманівського спектра зводиться до поступового зменшення природної ширини спектральних ліній, і невеликого росту їх частот по мірі зниження температури (рис. 1.2). В СМС, як було показано раніше [17], така картина спостерігається і нижче за T_N . Зі збуджень, які проявляються в магнітовпорядкованій фазі СМС, виявлено тільки двомагнетонне розсіяння світла, яке буде обговорюватися в параграфі 1.5. В СФС картина має більш складний характер. Всі фононні збудження з парамагнітної фази зберігають свою присутність і в антиферомагнітній. На їх фоні, проте, з'являються нові смуги в раманівському спектрі, природа яких і вимагала з'ясування.

Таблиця 1.2. Состав коливальних мод кристалів $\text{CsMCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з просторовою симетрією структури $R\bar{3}ca$.

Іон, молекула, комплекс	тип руху	коливальне представлення*							
		A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
Cs^+	трансляційний	1	1	2	2	1	1	2	2
MCl_4O_2 октаедри	обертальний	1	1		2	1	1		2
	трансляційний		1	1	1		1	1	1
	внутрішній	7	7	8	7	7	7	8	7
	обертальний	3	3	3	3	3	3	3	3
H_2O	деформаційний	1	1	1	1	1	1	1	1
	валентний	2	2	2	2	2	2	2	2

* В коливальному представленні вміщується 3 акустичні моди, що перетворюються по представленню $\Gamma_{ac} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$, яке відповідає трансляції кристала вздовж трьох головних осей.

Порівняння експериментальних спектрів СМС і СФС при низьких температурах в діапазоні частот «ґраткових» і «деформаційних» коливань дано на рис. 1.3. Лінії, що спостерігаються в раманівському спектрі СФС, зіставлені з відповідними лініями спектра СМС. Їх частоти і віднесення представлені в таблиці 1.3. Слід звернути увагу, що в таблицю занесені частоти спектральних ліній, які мають тільки фононне походження. Група ліній, зазначених в таблиці 1.3 зірочками, спостерігається тільки в антиферомагнітній фазі СФС. Ці лінії пов'язані з розсіянням світла на фононах з границі парамагнітної зони Бріллюена (ЗБ). Характерно також, що вони спостерігаються тільки в діагональних компонентах тензора розсіяння. Доказу їх природи і обговоренню механізмів, що дають незникаючу раманівську інтенсивність для таких фононів, присвячено окремий параграф розділу (1.3.2).

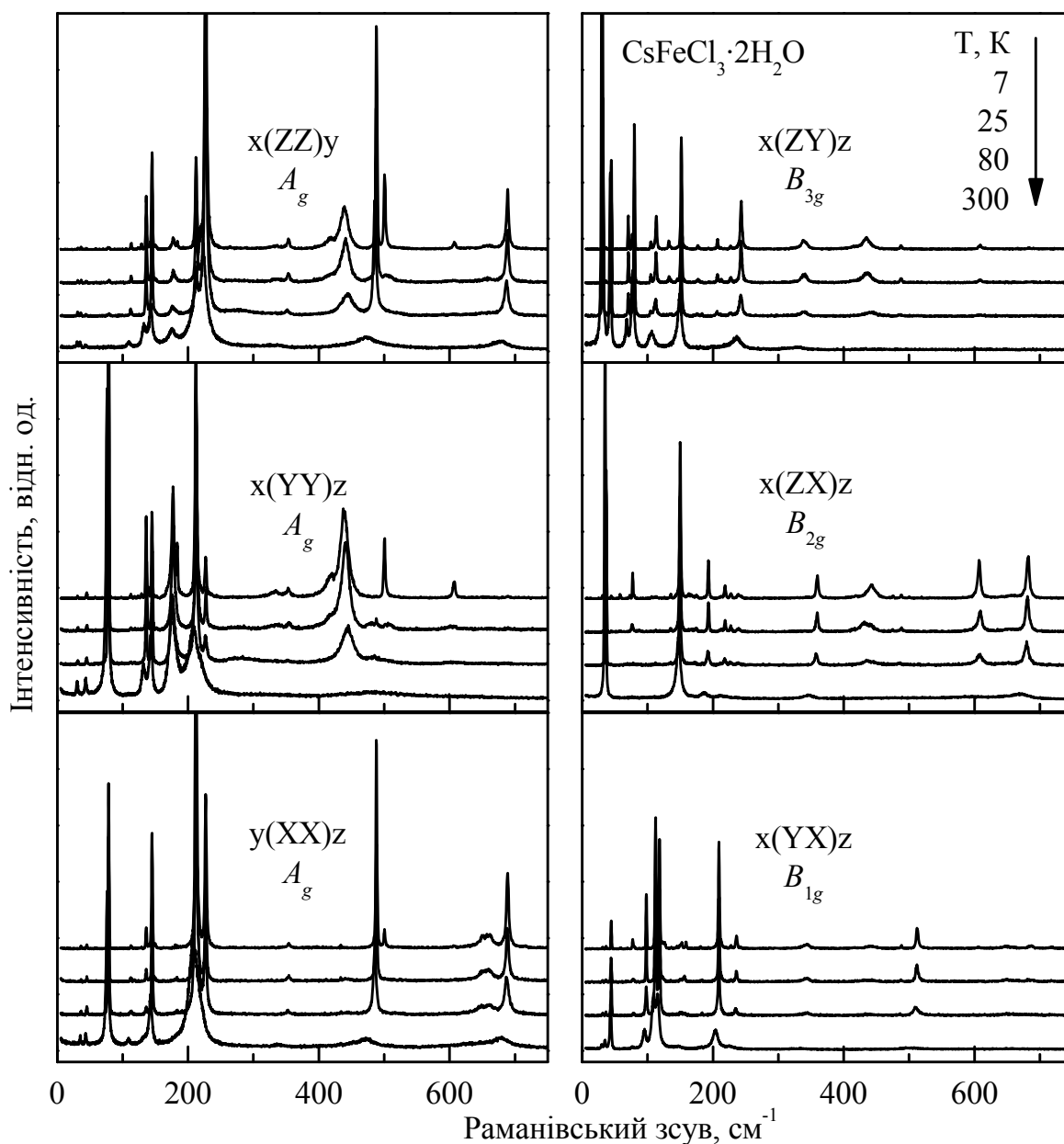


Рис. 1.2. Раманівські спектри $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при декількох температурах в діапазоні частот, що включає «ґраткові», «деформаційні» FeCl_4O_2 та лібраційні H_2O моди. Температури, поляризації та симетрії мод (клас mmm) для кожної групи спектрів вказані. Роздільна змога 2 cm^{-1} .

Таблиця 1.3. Частоти та віднесення [16, 17] низькочастотних «власних» фононних мод в кристалах СМС та СFC при різних температурах. Зірочками помічені фононні моди з границі парамагнітної ЗБ в СFC.

СМС, $T=2$ К	СFC, T , К				мода	віднесення	
	2	25	80	300			
граткові моди							
30.2	31.3	31.4	31.4	30.5	B_{3g}	трансляції ланцюжків вздовж X	
36.5	36.5	36.5	36.2	35.0	B_{2g}	трансляції ланцюжків вздовж Y	
43.9	44.4	44.4	44.4	43.5	B_{1g}	обертання октаєдрів MSl_4O_2	
43.9	44.6	44.6	44.4	43.0	B_{3g}		
44.2	45.3	45.2	45.1	43.5	A_g		
45.8	—	—	—	—	B_{2g}		
67.1	—	—	—	—	B_{1g}	трансляції ланцюжків вздовж Z	
68.9	70.5	70.7	70.7	67.9	B_{3g}		
75.9	79.9	79.9	79.8	77.4	B_{3g}		
75.1	78.4	78.4	78.2	76.5	A_g		
80.7	—	—	—	—	B_{2g}		
91.8	98.2	98.2	98.0	95.1	B_{1g}		
98.0	105.3	105.1	104.9	~103.3	B_{3g}		
внутрішні коливання MSl_4O_2 цис-октаєдрів в ланцюжках							
100.6	113.0	112.7	112.4	109.1	A_g		
106.1	112.5	112.5	112.2	108.4	B_{2g}		
106.1	113.2	112.9	112.0	107.4	B_{3g}		
108.5	112.2	112.2	112.1	108.8	B_{1g}		
113.4	118.2	118.3	118.1	115.4	B_{1g}		
	123.7*	—	—	—	A_g		
	129.1*	—	—	—	A_g		
—	135.6	135.3	134.6	130.5	B_{2g}		
131.9	136.1	136.1	135.8	132.3	A_g		
	139.6*	—	—	—	A_g		
137.6	132.7	133.0	~132.4	—	B_{3g}		
137.6	145.0	145.0	144.9	142.8	A_g		
137.9	149.9	149.6	149.3	147.4	B_{2g}		
147.4	151.7	151.6	151.4	149.1	B_{3g}		
149.5	152.5	~150.3	150.8	147.5	B_{1g}		
164.5	175.0	173.9	171.5	168.9	B_{2g}		
164.5	177.2	177.0	176.3	175.3	A_g		
	183.9*	—	—	—	A_g		
189.8	193.2	193.2	192.4	186.5	B_{2g}		

Таблиця 1.3. Продовження.

СМС, $T=2$ К	CFC, T, K				мода	віднесення
	2	25	80	300		
внутрішні коливання MCl_4O_2 цис-октаедрів в ланцюжках						
198.7	207.0	206.9	206.2	199.0	B_{3g}	
206.7	212.4	212.4	212.3	207.9	A_g	
210.2	209.1	209.4	209.0	203.7	B_{1g}	
210.8	218.6	218.5	217.8	210.2	B_{2g}	
220.3	227.2	227.1	226.5	220.2	A_g	валентні коливання M–Cl2
225.5	236.0	236.0	234.9	225.9	B_{1g}	
234.3	239.1	238.7	238.2	236.2	B_{2g}	
239.7	243.3	243.1	242.6	236.4	B_{3g}	
324.3	339.2	338.7	338.5	330.3	B_{3g}	валентні коливання M–O
328.6	342.6	342.9	342.9	336.2	B_{1g}	
341.0	359.7	359.4	357.8	346.0	B_{2g}	
341.7	353.7	357.5	351.7	~337.5	A_g	

Теоретично, без урахування внутрішньої структури молекул кристалогідратної води, передбачається $9A_g + 10B_{1g} + 11B_{2g} + 12B_{3g}$ раман-активних коливальних представлень (див. таблицю 1.2), експериментально спостерігається $9A_g + 8B_{1g} + 9B_{2g} + 11B_{3g}$ в CFC та $9A_g + 9B_{1g} + 10B_{2g} + 11B_{3g}$ в СМС. В спектрі B_{1g} CFC не детектується лінія, відповідна моді антифазної трансляції двох ланцюжків в структурі кристала вздовж напрямку c . У СМС ця мода спостерігається як дуже малоінтенсивна лінія розсіяння на частоті 67 см^{-1} . Можливо, що в CFC її інтенсивність значно слабша, або вона маскується сигналом від досить інтенсивної B_{3g} смуги 70.5 см^{-1} , що просочується в заборонену поляризацію.

В низькочастотному, ґратковому діапазоні спектра там, де теорія передбачає присутність $2A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 5B_{3g}$ раман-активних мод (див. таблицю 1.2), в СМС спостерігаються всі, в CFC відсутня пара ліній з частотами порядку $67 (B_{1g})$ та $46 (B_{2g}) \text{ см}^{-1}$. Достатньо добрий збіг числа та симетрії, передбачуваних теорією та спостережуваних в низькочастотному спектрі кристалів СМС та CFC мод, є свідомством на користь адекватності модельного опису, що використовується. Експериментальне спостереження повного, наскільки це можливо, складу фононного раманівського спектра істотно полегшує ідентифікацію в його складі збуджень іншої природи.

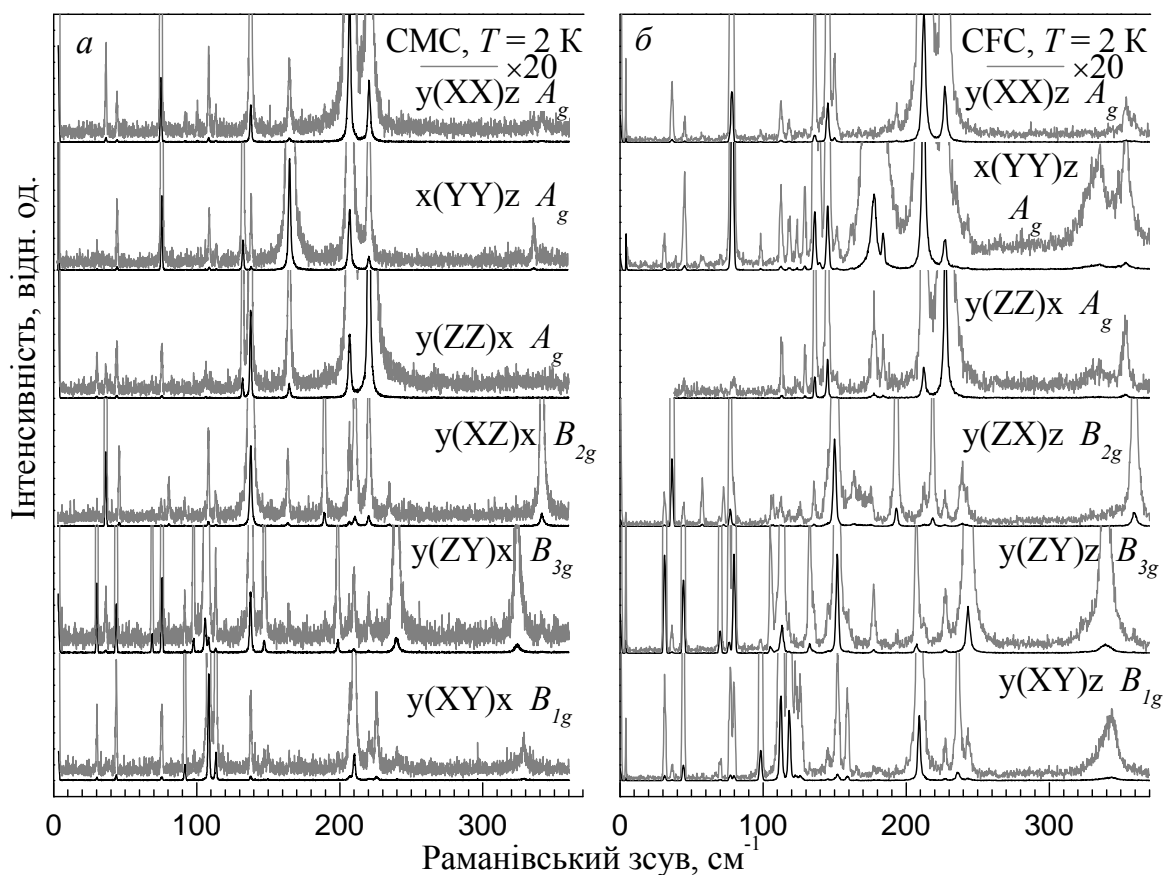


Рис. 1.3. Поляризовані раманівські спектри кристалів $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) та $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б) при температурі 2 К в частотному діапазоні «ґраткових» та «деформаційних» MCl_4O_2 . Поляризації та симетрія збуджень (клас mmm) вказано на рисунку.

1.2.1. Електронні переходи в раманівському спектрі CFC.

Основним станом іона Fe^{2+} в октаедричній координації лігандів є мультиплет ${}^5T_{2g}$ (5D_9). У CFC, за оцінками [20], розщеплення в кубічному полі $10Dq$ між орбітальним триплетом ${}^5T_{2g}$ та дублетом 5E_g становить $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$. При цьому орбітальний триплет основного стану розщеплюється тетрагональною складовою кристалічного поля на дублет d_{zx} , d_{zy} та синглет d_{xy} з енергією розщеплення $685 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, в структурно ізоморфному кристалі $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за даними [20] основним станом є орбітальний дублет, розщеплений ромбічної складовою кристалічного поля на два орбітальних синглети з різницею енергій

$\sim 30 \text{ cm}^{-1}$. Спін-орбітальна взаємодія* знімає п'ятикратне виродження по спіну кожного з двох найнижчих орбітальних синглетів. В результаті 10 спінових станів перекривають діапазон енергій в межах 330 cm^{-1} . Основному стану відповідає квазідублет з розщепленням $\delta \leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$, перший збуджений рівень серед одноіонних станів має енергію $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, наступний – $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$. Оцінки енергій збуджень найнижчих електронних, екситонних (магنونних) збуджень в $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та CFC також зводяться до подібних значень [12, 13, 15].

Два близько розташованих синглети, що утворюють квазідублетний основний стан Fe^{2+} в парамагнітній фазі, дає підставу деяким авторам описувати обговорювані сполуки в моделі Ізінга з ефективним спіном $\frac{1}{2}$ і значенням g -фактора в діапазоні 9.2-9.6 [15, 20, 21]. Інші автори [11, 12, 13] виходять з триплетної структури основного стану, де найнижчим по енергії є дублет з проекцією повного моменту на вісь квантування $j_a = \pm 1$, а першим збудженим станом – синглет $j_a = 0$. В антиферромагнітній фазі рівні енергії основного стану розщеплюються під впливом обмінної взаємодії з сусідніми вузлами. В моделі Ізінга елементарним збудженням над основним неелівським станом є стан з одним «перевернутим» спіном. З урахуванням взаємодії тільки найближчих сусідів, енергія цього стану $E_{ex} = 2J_a S_{2z}$, де J_a – обмінна константа взаємодії сусідніх спінів, S – спін, проекція якого на вісь квантування може приймати тільки два значення $S_a = \pm S$, z – число обмінно-зв'язаних сусідів. У одновимірному ланцюжку $z = 2$, тому для ізінговського ефективного спіну $\frac{1}{2}$ енергія магнона $E_{ex} = J_a$. В CFC обмінна константа $J_a = 58 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ [10] †. Для ізоструктурного $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за даними різних експериментів її значення варіюється в діапазоні $54\text{-}63 \text{ cm}^{-1}$ [15, 22]. При цьому енергія найнижчого електронного збудження, що спостерігається в ІЧ спектрах, становить 49.7 cm^{-1} [15].

* Константа спін-орбітальної взаємодії для Fe^{2+} має порядок -115 K , або -80 cm^{-1} .

† Автори цитованих тут робіт оперують значеннями обмінних констант вдвічі меншій величини, внаслідок специфіки запису обмінного доданку в гамільтоніані.

1.2.1.1. Низькоенергетичні електронні стани CFC в магнітовпорядкованій фазі.

Завдяки близькості основного стану до ізінговського CFC та $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляють властивості метамагнетиків. Кожний ланцюжок CFC, як згадувалося вище, містить в своєму складі два еквівалентні іони Fe^{2+} , що відносяться до двох підґраток, і характеризується, відповідно, двома векторами $\mathbf{L} = \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1$ та $\mathbf{M} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$. Ненульовими, в межах магнітної симетрії, що реалізується, є тільки компоненти L_a та M_c (див. таблицю 1.1). Зовнішнє магнітне поле, прикладене в напрямку a , призводить до метамагнітного переходу, в результаті якого антиферомагнітний і феромагнітний вектори міняються місцями. У фліп-фазі $L_c \neq 0$ та $M_a \neq 0$ (магнітна симетрія $Psc'a'$). Цей перехід спостерігався по польовій залежності спектрів поглинання і намагніченості [11, 23] при 4.2 К. За твердженням авторів [11, 23] цей перехід супроводжується утворенням міжфазних границь, отже, відноситься до переходів першого роду, хоча помітного гістерезису їм спостерігати не вдалося.

Феромагнітні моменти окремих ланцюжків M_c в площині, перпендикулярній напрямку a , утворюють антиферомагнітну структуру, що містить 4 таких моменти. Істотна різниця (більше порядку) в величинах обмінних інтегралів між сусідніми ланцюжками та в межах одного ланцюжка відображається і в величинах полів, при яких відбуваються метамагнітні переходи при прикладенні поля вздовж осей a та c . Якщо $H_{a \text{ cr}} \approx 140$ [11, 23], то $H_{c \text{ cr}} \approx 10$ кЕ [2, 5]. Крім того для $\mathbf{H} \parallel c$ при температурах нижче за T_N може спостерігатися два скачки намагніченості, які відповідають пересіченням з критичними лініями $H_{c1}(T)$ та $H_{c2}(T)$ на фазовій H_c - T діаграмі [5]. Ці лінії розділяють фазову площину на три області: антиферомагнітну (AF), феримагнітну (FI) та феромагнітну (F). Назви мають умовний характер і відносяться до впорядкування моментів M_c . Характерно, що намагніченість в феримагнітній фазі становить половину від намагніченості в феромагнітній $M_{c\text{FI}} = \frac{1}{2}M_{c\text{F}}$ [2, 5]. Отже, вона характеризується переверотом половини

ланцюжків, що мають проекцію магнітного моменту $-M_c$ в AF структурі на напрямок зовнішнього магнітного поля.

«Перевернуті» ланцюжки можуть формувати впорядковані або неупорядковані структури в залежності від їх частки в незбуреній структурі. Модельні розрахунки, проведені в [5], показали в діапазоні полів $0 - H_{c2}$ велику кількість можливих проміжних фаз, перемикання між якими супроводжується стрибками намагніченості, серед яких найбільш помітним є стрибок в полі H_{c1} . Їх спостереження можливо тільки у вузькому температурному інтервалі, оскільки перемикання намагніченості ланцюжка $-M_c \rightarrow +M_c$ не може відбуватися шляхом розвороту тільки вектора \mathbf{M} , а супроводжується одночасною зміною знака L_a всього ланцюжка. Для цього потрібно термічно активоване зародження домену всередині ланцюжка із зверненим знаком L_a . Енергія такого збудження і є $E_{ex} = J_a$ – енергія одного «перевернутого» спіна. Далі, як неважко переконатися, це збудження розпадається на два кінки з незмінною (без урахування взаємодій з сусідніми ланцюжками) енергією, які, рухаючись в протилежних напрямках, «перевертають» увесь ланцюжок. Імовірність заселення цього стану пропорційна $\exp(-J_a/kT)$, тому при дуже низьких температурах час приходу системи в термодинамічну рівновагу може виявитися занадто великим, в порівнянні з характерним часом наростання напруженості зовнішнього поля від 0 до H_{c2} в експерименті [5]. Навпаки, при досить високих температурах велика кількість термічно заселених станів ефективно зменшує енергію обмінної взаємодії між ланцюжками, яка є відповідальною за формування проміжних магнітних структур. Перемикання між ними відбувається з великою частотою, що розмиває сходи на польовій залежності намагніченості. В результаті інтегрально спостерігається тільки два стрибки в H_{c1} і H_{c2} , відповідних структурам з найбільшою різницею енергій [2]. Час релаксації метастабільних станів, як було показано в [5], зростає в 1000 разів при зростанні температури від 2 до 3.5 К. Розрахована енергія активації $\Delta E/k = 33 \pm 5$ К близька до енергії «перевернутого»

спіна на кінці ланцюжка, так що насамперед процес зародкоутворення відбувається в основному в місцях розривів ланцюжків.

Основним індикатором електронного переходу в раманівських спектрах і спектрах поглинання є його реакція на зовнішнє магнітне поле, інакше кажучи – ефект Зеемана. У наших експериментах раманівські спектри CFC досліджувалися в полях, які прикладалися в напрямках a та c в магнітовпорядкованому стані. При цьому спостерігалися різні ефекти: для однієї групи ліній спостерігалось розщеплення в полі $\mathbf{H} \parallel a$ і частотне зміщення в полі $\mathbf{H} \parallel c$, для інших – зміна інтенсивності розсіяння, до повного зникнення, в полі $\mathbf{H} \parallel c$ та відсутність реакції на поле $\mathbf{H} \parallel a$. Перша група, детальна характеристика якої наведена нижче, була віднесена до збуджень електронної природи.

1.2.1.2. Експериментальні дані.

На рис. 1.4 приведена еволюція низькочастотної ділянки спектра CFC, відповідної по поляризації збудженням з симетрією B_{2g} в межах кристалічного класу mmm , при температурі 6.5 К та в полі $\mathbf{H} \parallel c$. Рис. 1.5 демонструє залежність частот ліній, які спостерігаються на цій ділянці, від напруженості зовнішнього поля. До характерних особливостей поведінки окремих ліній можна віднести:

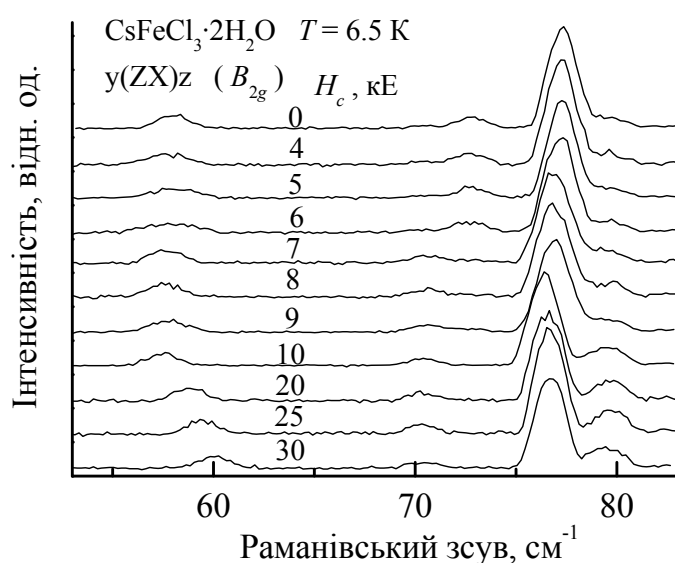


Рис. 1.4. Еволюція ділянки раманівського спектра CFC в поляризації $y(ZX)z$ при температурі 6.5 К у зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H} \parallel c$. Роздільна змога 3 см^{-1} .

1. Лінія з частотою (частоти наводяться для $H = 0$) 80 см^{-1} не відчуває помітної частотної еволюції, але демонструє зміну інтенсивності, яка зростає

практично вдвічі в індукованій полем F фазі (рис. 1.5 права панель). Ця лінія могла б бути віднесена до фононної моди симетрії B_{2g} , якої бракує та яка присутня в цій ділянці спектра в СМС (див. таблицю 1.3). В СФС її частота точно збігається з інтенсивною B_{3g} модою. Просочування ж інтенсивних раманівських ліній в заборонену для них поляризацію* іноді створює певні проблеми з ідентифікацією малоінтенсивних ліній на їх тлі, так, як відбувається тут. Зміна ж інтенсивності лінії 80 см^{-1} при переході в F фазу може бути аргументом на користь того, що вона дійсно є недорахованою фононною модою, що має зникаюче малу раманівську поляризованість при низьких температурах. Те, що звичайні оптичні явища, що можуть змінити ступінь просочування спектра B_{3g} (наприклад, фарадеевське обертання поляризації збуджуючого та розсіяного світла в полі), тут не діють, що підтверджується незмінністю ступеня просочування іншої потужної лінії B_{3g} 44.6 см^{-1} . Крім залежності від магнітного стану, площа обговорюваної лінії B_{2g} 80 см^{-1} демонструє також незвичайну температурну поведінку (рис. 1.6(б)). В області T_N її площа зазнає різкого зростання, аналогічне тому, яке спостерігається при переході в фазу F. Можна зробити висновок, що інтенсивність цієї ймовірно фононної лінії пригнічується саме в AF фазі можливо за рахунок магнітного внеску в поляризованість, який має зворотний по відношенню до ґраткової поляризованості знак [24].

2. Лінія 77 см^{-1} відчуває скачки частоти в полях H_{c1} та H_{c2} , які в наших експериментах добре відповідають літературним даним 6.2 та 9.1 кЕ [2, 5]. В полі $H_c > H_{c2}$ помітної зміни частоти не спостерігається. Дуже слабке зростання

* Поляризаційні правила відбору дають строге згасання раманівської лінії тільки за певних умов. Зазвичай вони формулюються для направлення центрального променя розсіяного світла. Але в експерименті розсіяне світло збирається в достатній великому тілесному куті навколо цього напрямку, що задається апертурою приймальні частини спектрометра. Тому в межах цього тілесного кута присутні промені, чия поляризація відмінна від поляризації центрального променя.

частоти відбувається з темпом $0.016 \pm 0.002 \text{ см}^{-1}/\text{кЕ}$. Температурна залежність площі цієї лінії характерна для електронних переходів. Інтегральна інтенсивність починає помітно зменшуватися після T_N , однак це зменшення носить експонентний характер, відбиваючи зменшення радіусу магнітних кореляцій в ланцюжках в парамагнітній, з точки зору 3D впорядкування, фазі CFC.

3. Лінія 73 см^{-1} також як і лінія 77 см^{-1} зазнає скачки частоти в полях H_{c1} та H_{c2} . Однак ці скачки суттєво більші, загальне зменшення частоти цієї лінії складає більш ніж 2.2 см^{-1} . В полі $H_c > H_{c2}$ частотні зміни перестають спостерігатися. Можливий і альтернативний опис картини модифікації спектра розсіяння в області цієї слабкої лінії, що спостерігається. Лінія з частотою 73 см^{-1} зникає в полі H_{c2} , а інша, з частотою 71 см^{-1} , виникає в полі H_{c1} . Зникнення фононної лінії в полі H_{c2} сповна з'ясовне з точки зору повернення об'єму елементарної комірки до об'єму парамагнітної фази в результаті метамагнітного переходу в фазу F. Такі фонони лінії спостерігаються і на інших ділянках спектра (див. параграф 1.3). Неясним в цій інтерпретації остається ефект «загоряння» іншого збудження в фазі F. Також лінію 73 см^{-1} від двох сусідніх відрізняє інший хід температурної залежності інтенсивності (див. рис. 1.6). Її інтенсивність швидко згасає до T_N (12.75 К) практично вдвічі, в той час як лінії 77 і 58 см^{-1} спостерігаються майже до температур 40 К і вище. Реакція на T_N подібна лінії 80 см^{-1} , але зі зворотним знаком.
4. Сама низькочастотна, 58 см^{-1} , з розглянутих ліній відчуває помітне частотне зміщення в полях $H_c > H_{c2}$ з темпом $0.128 \pm 0.009 \text{ см}^{-1}/\text{кЕ}$. У малих полях $H_c < H_{c2}$, згідно з даними ІЧ досліджень [15] в родинному $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, спостерігається розщеплення аналогічної лінії. Величина розщеплення при досягненні H_{c2} не перевищує 2 см^{-1} . Тому в раманівському спектрі, що реєструється з роздільною змогою 3 см^{-1} , це розщеплення не фіксується. Після переходу в F фазу, коли всі підґратки мають тільки позитивну проекцію моментів на напрямок зовнішнього магнітного поля, в спектрі спостерігається тільки одна зростаюча по енергії гілка.

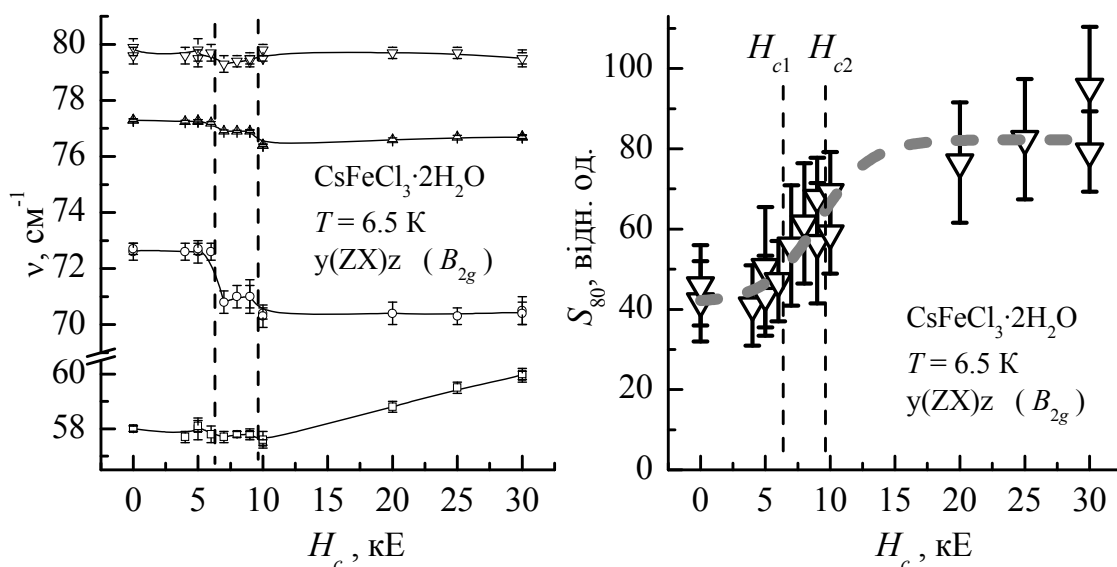


Рис. 1.5. Польова залежність частот ліній раманівського спектра, які показано на рис. 1.4, та площі лінії 80 cm^{-1} . Вертикальними пунктирними лініями позначено критичні поля метамагнітних переходів [2].

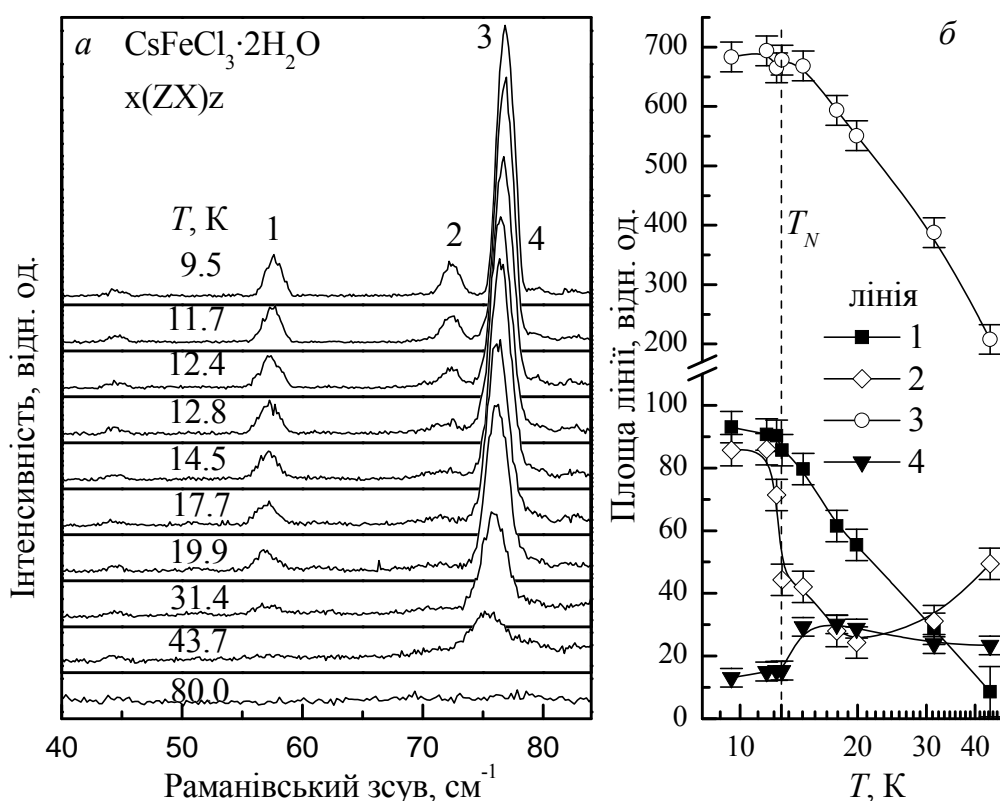


Рис. 1.6. Температурна еволюція ділянки раманівського спектра CFC з поляризацією $y(\text{ZX})z$ в області енергій найнижчих електронних переходів (а). Температурна залежність інтегральної інтенсивності чотирьох ліній спектра (б). Пунктирною лінією відзначена T_N . Суцільні лінії проведено для зручності розгляду. Роздільна змога 3 cm^{-1} .

При спрямуванні зовнішнього поля вздовж кристалографічного напрямку a картина змінюється, спостерігається так зване підграткове розщеплення (рис. 1.7). Така поведінка дає однозначне віднесення спектральних ліній 57 і 77 см^{-1} до електронних переходів (лінії 1 та 3 на рис. 1.7). Перехід 1 понижує свою енергію із зростанням поля H_a . Лінійна екстраполяція приводить до величини критичного поля $H_{acr} = 157\text{ кЕ}$, поля, при котрому енергія переходу досягає нуля. Врахування квадратичної по полю поправки, яка призводить до зменшення енергії центра тяжіння переходів 1 та 1', приводить до оцінки цього поля у 134 кЕ . експерименти в сильних стаціонарних магнітних полях визначили поле метамагнітного переходу в 140 кЕ при температурі 4.2 К [11], що вельми близько до одержаних оцінок критичного поля, при якому здійснюється зміна основного стану магнітних іонів з протилежних до зовнішнього поля напрямком магнітних моментів.

1.2.1.3. Інтерпретація.

Для пояснення формування і подальшої інтерпретації спостережуваних трансформацій спектрів електронного розсіяння світла на рис. 1.8 приведена схема енергетичних рівнів обговорюваної ізінговської антиферомагнітної системи. В цій схемі найнижча по енергії лінія 57 см^{-1} асоціюється з переходом між компонентами обмінно-розщепленого квазідублету основного стану – перехід з «переворотом» спіна, або магнони в моделі Ізінга. Наступний по енергії перехід відноситься до збудження найближчого синглетного рівня з 10 найнижчих одноіонних електронних станів Fe^{2+} в тетрагонально та ромбічно спотвореному октаедричному кристалічному полі [20]. У сталої термінології такі переходи називаються екситонними, хоча їхня відмінність від магنونів носить умовний характер.

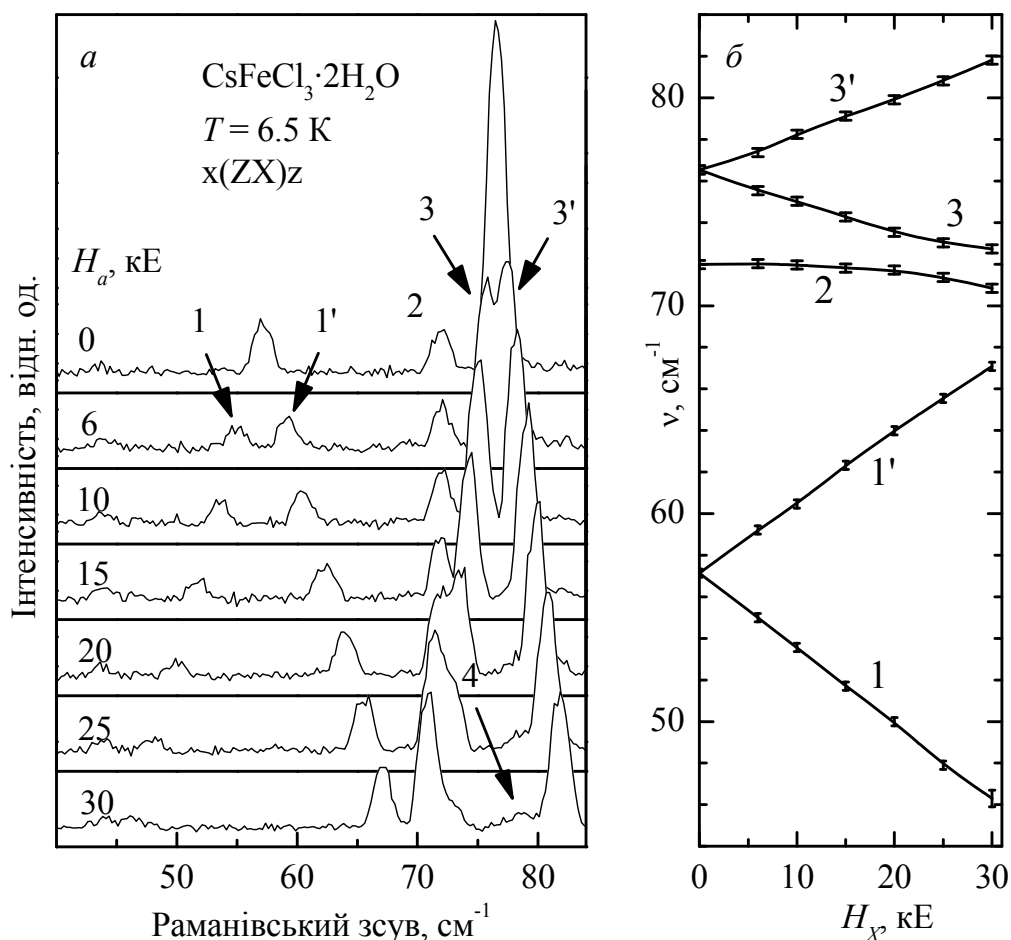


Рис. 1.7. Еволюція ділянки раманівського спектра CFC в поляризації $y(\text{ZX})z$ при температурі 6.5 К у зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H} \parallel a$ (а). Польова залежність частот раманівських ліній (б). Роздільна змога 3 cm^{-1} .

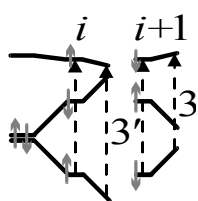
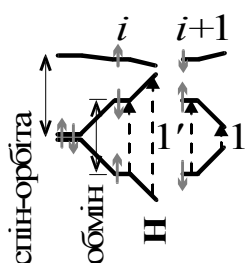


Рис. 1.8. Схема формування розподілу трьох найнижчих енергетичних рівнів Fe^{2+} окремого ланцюжка в АФ фазі CFC. Індеси i та $i+1$ відносяться до сусідніх вузлів з протилежними проекціями магнітних моментів на вісь a в основному стані. Сірим стрілками умовно зображені магнітні моменти станів. Пунктирними стрілками показано переходи між станами без поля та в зовнішньому полі $\mathbf{H} \parallel a$. Цифрами позначено переходи відповідні лініям спектра на рис. 1.7.

В лінійному по полю наближенні $\Delta E_{1',1}(H_a) = E_{1',1}(H_a) - E_1(0) = \pm 2\mu_a H_a$. Так що $E_{1'}(H_a) - E_1(H_a) = 4\mu_a H_a$ відповідає енергії переходу. Лінійне за полем розщеплення ліній 1 та 1', яке спостерігається, відбувається з темпом 0.7 ± 0.01 см⁻¹/кЕ, що відповідає модулю *a*-проекції магнітних моментів підґраток $\mu_a = 3.75 \pm 0.05 \mu_B$.

Згаданий вище зсув лінії 57 см⁻¹ в полі $\mathbf{H} \parallel c$ в F фазі відповідає схемі для вузла *i* рис. 1.8. Тут $\partial E / \partial H = 2\mu_c H_c$, звідки $\mu_c = 1.37 \pm 0.1 \mu_B$. Виходячи з цих значень можна обчислити, що кут між віссю *c* і напрямками магнітних моментів підґраток становить $70 \pm 2^\circ$. В літературі [2, 5] зустрічаються значення 72–77°. Величина повного моменту, одержана з раманівських даних, складає $\mu = 4.0 \pm 0.1 \mu_B$, що відповідає *g*-фактору 1.63 ± 0.04 .

Слід зазначити, що різні експериментальні методи призводять до різних оцінок магнітного моменту підґраток. Так в RbFeCl₃·2H₂O ця величина варіюється від 3.9 до 4.5 μ_B (див. [22] і наведені в ній посилання). У CFC оцінка магнітного моменту насичення при переході в спін-фліп фазу за даними [11, 23] складає $\mu_a = 4.1 \mu_B$. При цьому автори [24] вважають, що в полі 200 кЕ досягається повне насичення. В разі ж збереження кута нахилу моментів відносно осі *a* (ізінговська анізотропія, $\theta = 70^\circ$) повний момент підґратки $\mu = 4.36 \mu_B$ при температурі 4.2 К.

Розщеплення лінії 77 см⁻¹ в CFC в полі H_a відбувається зі значно меншим темпом. Для оцінки вибирався інтервал напруженостей 0 – 15 кЕ. При більших величинах, як видно на рис. 1.7, гілка 3, що пом'якшується, взаємодіє з модою 73 см⁻¹. Зростаюча ж гілка 3' демонструє лінійне зростання частоти аж до 35 кЕ, перетинаючи без помітної взаємодії імовірно фононну лінію 80 см⁻¹ (лінія 4 на рис. 1.7(a)). У відповідності зі схемою на рис. 1.8 польова залежність переходів 3 і 3' описується виразом $E_{3,3'}(H_a) = E_3(0) \mp (\mu_a - \mu'_a)H_a$, де μ'_a – проекція моменту синглетного рівня на вісь *a*. Відповідно $\mu'_a = \mu_a - (E_{3'}(H_a) - E_3(H_a)) / 2H_a$

$= 0.34 \pm 0.14 \mu_B$. Магнітний момент цього рівня, як і очікувалося [13], виявляється на порядок меншим, ніж момент в основному стані, однак його обчислене значення перевищує довірчий інтервал похибки визначення. Практично повна відсутність залежності частоти цього переходу від поля в напрямку осі c , свідчить про близькість проєкцій $\mu'_c = 1.0 \pm 0.3 \mu_B \approx \mu_c$. Це означає, що в збудженому стані момент орієнтується інакше, ніж в основному, або g -фактор цього стану вже не носить ізінговського характеру.

Польові дослідження проводилися для раманівської поляризації ZX , там, де лінії спектра електронної природи мають максимальну інтенсивність. Аналіз поляризаційних правил відбору для магنونів, тобто збуджень в межах обмінно-розщепленого ізінговського квазідублету, показав (див. наступний параграф), що акустичні магтони повинні спостерігатися в XZ і XY компонентах тензора розсіяння.

Обмінні магтони, пов'язані з 8-підгратковою антиферромагнітною структурою CFC, дозволені в недиагональних YZ і діагональних XX , YY , ZZ компонентах тензора розсіяння. Експериментально ж малоінтенсивні електронні лінії в низькочастотній (магنونній) області спектра спостерігаються тільки в недиагональних компонентах. Магنونна смуга 57 см^{-1} присутня в поляризаціях XZ (або ZX) і XY (або YX). Таким же правилам спостереження підкоряється лінія екситонного переходу 77 см^{-1} . Крім того, в спектрі з поляризацією ZY при низьких температурах присутня смуга з частотою 76.6 см^{-1} , яка за своїм частотним положенням та характерною температурною залежністю інтенсивності, ймовірно, також відноситься до збудження електронної природи.

1.3. Індуковане магнітним упорядкуванням розсіяння світла на фононах.

1.3.1. Експериментальні дані.

В спектрі раманівського розсіяння досліджуваного кристала CFC при температурах нижче T_N було виявлено появу двох інтенсивних (184 , 501 см^{-1}) і чотирьох слабких (124 , 129 , 140 та 607 см^{-1}) ліній в поляризаціях, що

відповідають діагональним компонентам тензора розсіяння (симетрія A_g в рамках класу mmm) [25, 26, 27]. Вони виділені в таблиці 1.3 зірочками. Відмінною особливістю цих ліній є те, що їх інтенсивність досить швидко зменшується при підвищенні температури в безпосередній близькості від T_N , та при більш високій температурі вони практично не спостерігаються (рис. 1.9).

«Додаткові» лінії не зазнають помітного температурного зсуву частот і ширин. Їх виділяє досить велика інтенсивність, що зрівнюється з деякими фононними лініями основного спектра. Передбачувані фононні збудження з недіагональними компонентами тензора розсіяння ZX і XZ (про них йшлося при аналізі електронних переходів), що спостерігаються також тільки при низьких температурах, значно слабкіші за інтенсивністю.

Для двох найбільш інтенсивних ліній з частотами 184 і 501 cm^{-1} була детально вивчена температурна еволюція, яка представлена на рисунках 1.10 і 1.11. Лінії з частотами 488 і 177 cm^{-1} , також присутні в приведених спектрах, відповідають фундаментальним фононним збудженням в рамках парамагнітної симетрії. Вони не демонструють будь-якої аномальної поведінки в наведеному на рисунках діапазоні температур. Схоже до ступінчастого зменшення площі лінії з частотою 184 cm^{-1} з добре корелює з температурою Нееля (рис. 1.11.).

Вимірювання в магнітному полі, орієнтованому уздовж осі c кристала, показали, що інтенсивність лінії 184 cm^{-1} швидко зменшується при наближенні напруженості поля до критичного значення, при якому відбувається ФП в нову магнітну фазу [2, 10, 5] (рис. 1.12, 1.13). Характерно, що при температурі зразка близькою до T_N (12.75 K) перехід стає більш розмитим, і на ньому перестають бути помітними різкі зміни параметрів спектра при H_{c1} та H_{c2} [2, 5]. Залежність інтенсивності лінії 184 cm^{-1} при циклічній зміні напруженості прикладеного зовнішнього магнітного поля при температурі 11 K проілюстрована на вставці до рис. 1.13. Помітного гістерезису не спостерігається [25].

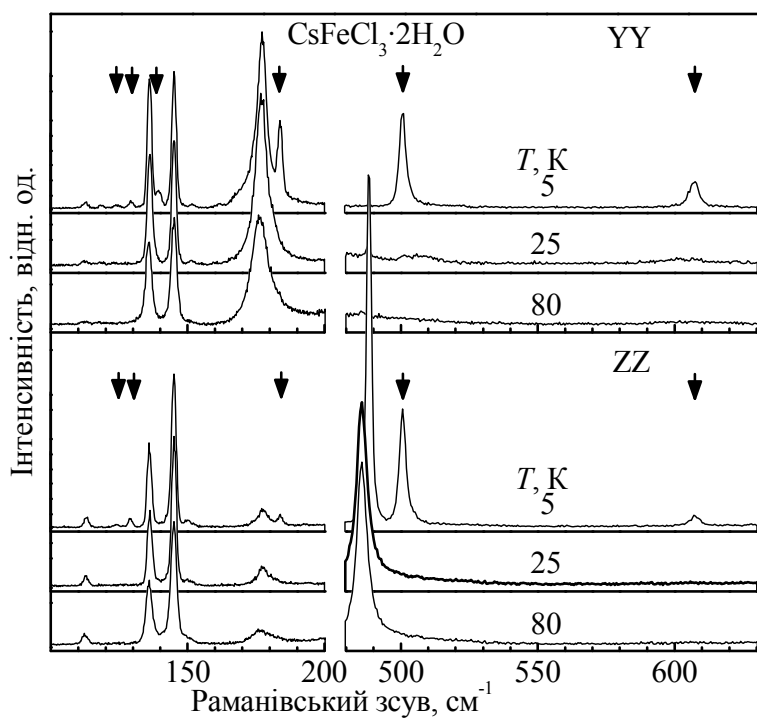


Рис. 1.9. Ділянки раманівського спектра монокристалу CFC, відповідні компонентам YY і ZZ тензора розсіювання при температурах 5, 25 та 80 К. Стрілками позначені «додаткові» лінії (див. текст). Роздільна змога 2 cm^{-1} .

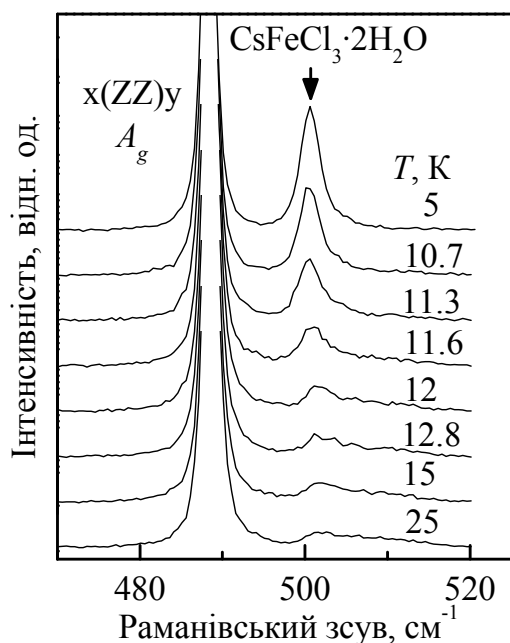


Рис. 1.10. Температурна еволюція ділянки раманівського спектра монокристалу CFC в області частот лібраційних коливань H_2O із ZZ компонентою тензора розсіювання.

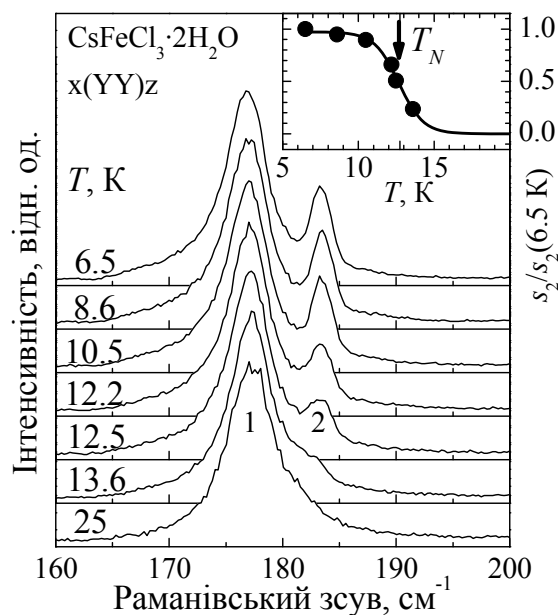


Рис. 1.11. Температурна еволюція ділянки раманівського спектра монокристалу CFC з поляризацією YY. На вставці: температурна залежність нормованої інтегральної інтенсивності лінії 2 (184 cm^{-1}), кола – експеримент, суцільна лінія – апроксимація за формулою

$$f(x) = \frac{a}{2} \left(\text{th} \left(\frac{x_0 - x}{\sigma} \right) + 1 \right).$$

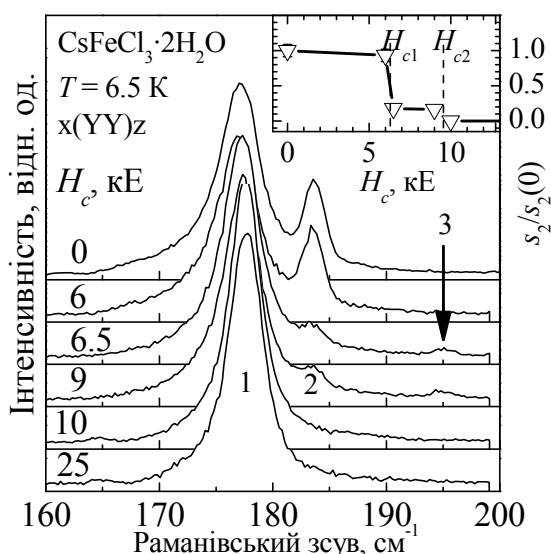


Рис. 1.12. Еволюція ділянки раманівського спектра монокристалу CFC з компонентою YY тензора розсіяння при зміні напруженості зовнішнього магнітного поля H_c . Температура зразка 6.5 К. На вставці наведено поведінку відносної інтегральної інтенсивності лінії 2 (184 cm^{-1}). Роздільна змога 2 cm^{-1} .

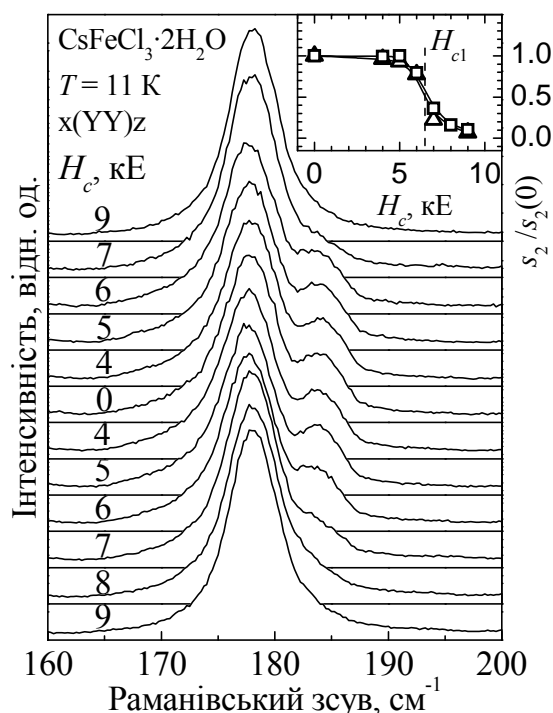


Рис. 1.13. Еволюція ділянки раманівського спектра монокристалу CFC в YY поляризації при циклічній зміні напруженості зовнішнього поля H_c . Температура зразка ~ 11 К. На вставці приведена поведінка відносної інтегральної інтенсивності лінії 184 cm^{-1} .

Порівняння польової та температурної еволюцій раманівського спектра в діапазоні високочастотних «додаткових» ліній 501 і 607 cm^{-1} наведено на рис. 1.14. Ясно спостерігається подібність впливу температури і магнітного поля.

1.3.2. Інтерпретація.

Віще вказувалося, що в магнітовпорядкованій фазі CFC реалізується вісьмипіраткова структура (рис. 1.15(a)), просторова симетрія якої є $P_{2b}cca'$. В ланцюжках реалізується домінуючий антиферромагнітний обмін. 3D впорядкування магнітних моментів (антиферромагнітне в усіх напрямках до найближчих сусідів) формується під впливом міжланцюжкових суперобмінних взаємодій,

інтенсивність котрих майже на два порядки менша, ніж внутрішньоланцюжкового. В результаті, магнітна комірка виявляється подвоєною по відношенню до парамагнітної вздовж кристалографічного напрямку b .

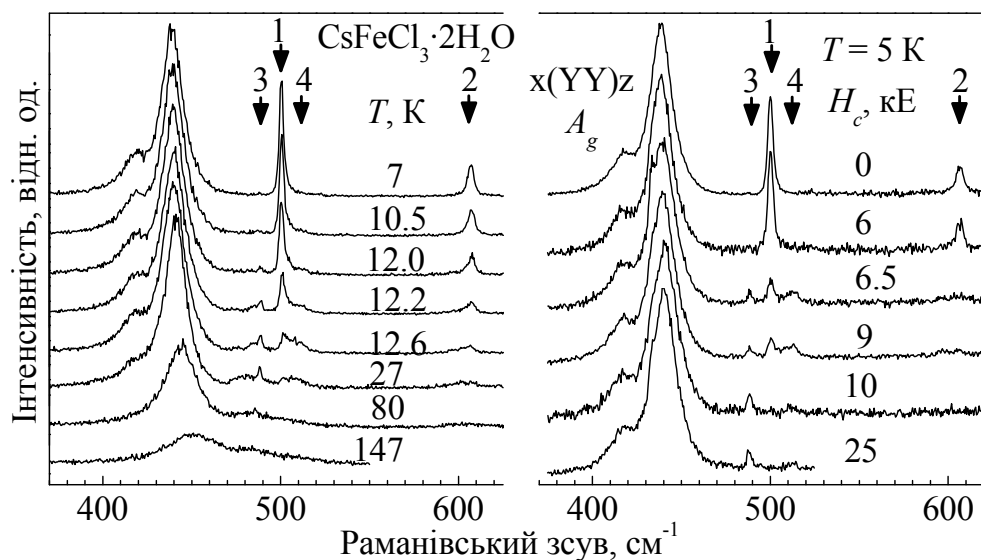


Рис. 1.14. Температурна (ліва панель) та польова (права панель) еволюції ділянки раманівського спектра монокристала CFC в області частот лібраційних коливань H₂O з YY компонентою тензора розсіяння. Польові вимірювання відповідають температурі 5 К.

В полі напруженістю ~ 9.5 кЕ уздовж осі c , при температурах нижче T_N кристал зазнає ФП [2, 10, 5], в результаті якого феромагнітні моменти всіх ланцюжків виявляються зорієнтованими вздовж напрямку поля, як згадувалося в попередньому параграфі (рис. 1.15(б)). Слід відзначити, що в новій фазі сусідні вздовж напрямку b ланцюжки знов набувають трансляційну еквівалентність, а об'єм магнітної комірки повертається до об'єму парамагнітної. Симетрія фази F є $Pc'c'a$. Магнітна ж структура всередині ланцюжків в настільки слабких полях практично не змінюється, оскільки вона є стабілізованою великою одноіонною анізотропією та внутрішньоланцюжковим обміном.

В гейзенберґівському наближенні магнітні параметри мають наступні значення: обмінний інтеграл $-J_a/k = 6.0 \pm 0.5$ К; константа одноіонної анізотропії $-D/k = -40 \pm 20$ К, при повному спіні $S = 2$ [10]. При подібному співвідношенні

параметрів при низьких температурах цей магнетик можна апроксимувати моделлю Ізінга з ефективним спіном $S_{\text{eff}} = 1/2$ та ефективним обміном $J_{\text{eff}}/k = 42 \pm 5$ К [10].

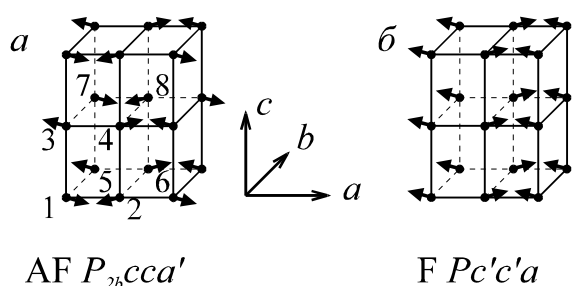


Рис. 1.15. Магнітна структура CFC в антиферромагнітній (а) та слабкоферромагнітній (б) фазах.

Багатопідгратковість означає наявність в спектрі спінових хвиль так званих обмінних віток, на кшталт оптичних фононів. Ці магнони пов'язані з 3D магнітним порядком, оскільки в них здійснюються зкорельовані флуктуації спінів із сусідніх ланцюжків, і вони повинні зникати із раманівського спектра в T_N . Тобто з ними можна було б зв'язати додаткові смуги раманівського спектра, якби не той факт, що діапазон магنونного спектра обмежується зверху енергією порядку 100 cm^{-1} . Це означає, що «додаткові» лінії с частотами 124, 129, 140, 184, 501 та 608 cm^{-1} не можуть відноситися до збуджень цього типу.

Подвоєння антиферромагнітної комірки CFC носить суто магнітну природу, тобто не передбачає ніяких структурних спотворень [2]. Формально в кристалі з подвоєною коміркою повинно спостерігатися більше число фононних мод в раманівському спектрі, причому додаткові збудження потрапляють в центр магнітної ЗБ з границі парамагнітної. Не дивлячись на це формальне правило, дуже невелика кількість експериментальних робіт повідомляє про спостереження раманівського розсіяння на фононах, що походять з границі ЗБ при магнітному впорядкуванні з мультиплікацією примітивної комірки [28, 29, 30, 31, 32, 33].

У CFC два факти дозволили припустити, що обговорювані додаткові лінії в спектрі розсіяння світла все ж можуть бути пов'язані саме з розсіянням на фононах, що походять з границі парамагнітної ЗБ. Це, перш за все, температурна

залежність, яка демонструє швидке зменшення інтенсивності цих ліній в околиці T_N та їх відсутність при більш високих температурах. Іншим важливим підтвердженням стала польова залежність інтенсивності цих ліній. Вона демонструє картину поведінки, ідентичну до впливу температури. Особливо добре це можна побачити на рис. 1.14, а також із порівняння рис. 1.11, 1.12 та 1.13. При поверненні об'єму примітивної комірки кристала до парамагнітного, як при підвищенні температури, так і при ФП в зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H} \parallel c$, додаткові лінії зникають із раманівського спектра.

Формальне збільшення числа активних в раманівському розсіянні фононів, що виходить з подвоєної магнітної комірки, не пояснює фізичних механізмів, які реалізують можливість спостереження додаткових фононних ліній в спектрі. Потрібна причина, яка б створювала нееквівалентність поляризовностей, пов'язаних з коливаннями одних і тих же іонів із сусідніх в напрямку подвоєння комірок. Інакше, оскільки в модах з границі ЗБ коливання ідентичних іонів відбуваються в протифазі, інтенсивність розсіяння світла за їх участю повинна бути нульовою внаслідок повного інтерференційного гасіння. Власне, це і є відображенням правила відбору по хвильовому вектору \mathbf{k} для процесів розсіяння або поглинання світла (правило « $\mathbf{k} = 0$ »).

ФП в магнітовпорядковану фазу $P_{2bcca'}$ (див. таблицю 1.4.) відбувається в точці \mathbf{k}_{21} парамагнітної ЗБ і описується параметром порядку $L_{3x}(\mathbf{k}_{21})$ чи $L_{1z}(\mathbf{k}_{21})$, який перетворюється по незвідному представленню $\tau_3(\mathbf{k}_{21})$.

Симетрія магнітонів (без урахування екситонів) та відповідні їм тензори раманівської поляризованості представлені в таблиці 1.5.

Для того щоб одержати складову поляризованості α_{ij}^v , яка пов'язана з коливальною та спіноюю ступенями свободи, необхідно розкласти тензор діелектричної сприйнятливості ϵ_{ij} по нормальним координатам коливальних мод U_v в точці \mathbf{k}_{21} парамагнітної ЗБ та магнітному вектору $\bar{\eta}_\mu$, що відповідає параметру порядку. Останній описує пов'язане з ФП статичне збудження

середовища. Так званий «фарадєєвський» (лінійний по магнітному вектору) доданок в розкладанні в точці $\mathbf{k}_{19} = 0$ має вигляд:

$$\alpha_{ij}^v = \left\langle \frac{\partial^2 \varepsilon_{ij}}{\partial \eta \partial U} \bar{\eta}_\mu(\mathbf{k}_{21}) U_v(-\mathbf{k}_{21}) \right\rangle, \text{ де } \bar{\eta}_\mu(\mathbf{k}_{21}) \equiv L_{3x}(\mathbf{k}_{21}) / \tau_3(\mathbf{k}_{21}).$$

Таблиця 1.4. Незвідні комбінації спінів (НКС) в CFC в точках $\mathbf{k}_{19}=(0,0,0)$ та $\mathbf{k}_{21}=(0,\pi/b,0)$ парамагнітної (ПМ) та в центрі антиферомагнітної (АФ), скороченої уздовж b , ЗБ. Використовуються позначення з [34], нумерація спінів з рис. 1.15.

НКС	ПМ фаза	АФ фаза
$\mathbf{M}(0)$	$\mathbf{S}_1(0)+\mathbf{S}_2(0)+\mathbf{S}_3(0)+\mathbf{S}_4(0)$	$\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2+\mathbf{S}_3+\mathbf{S}_4+\mathbf{S}_5+\mathbf{S}_6+\mathbf{S}_7+\mathbf{S}_8$
$\mathbf{L}_1(0)$	$\mathbf{S}_1(0)+\mathbf{S}_2(0)-\mathbf{S}_3(0)-\mathbf{S}_4(0)$	$\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2-\mathbf{S}_3-\mathbf{S}_4+\mathbf{S}_5+\mathbf{S}_6-\mathbf{S}_7-\mathbf{S}_8$
$\mathbf{L}_2(0)$	$\mathbf{S}_1(0)-\mathbf{S}_2(0)+\mathbf{S}_3(0)-\mathbf{S}_4(0)$	$\mathbf{S}_1-\mathbf{S}_2+\mathbf{S}_3-\mathbf{S}_4+\mathbf{S}_5-\mathbf{S}_6+\mathbf{S}_7-\mathbf{S}_8$
$\mathbf{L}_3(0)$	$\mathbf{S}_1(0)-\mathbf{S}_2(0)-\mathbf{S}_3(0)+\mathbf{S}_4(0)$	$\mathbf{S}_1-\mathbf{S}_2-\mathbf{S}_3+\mathbf{S}_4+\mathbf{S}_5-\mathbf{S}_6-\mathbf{S}_7+\mathbf{S}_8$
$\mathbf{M}(\mathbf{k}_{21})$	$\mathbf{S}_1(\mathbf{k}_{21})+\mathbf{S}_2(\mathbf{k}_{21})+\mathbf{S}_3(\mathbf{k}_{21})+\mathbf{S}_4(\mathbf{k}_{21})$	$\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2+\mathbf{S}_3+\mathbf{S}_4-\mathbf{S}_5-\mathbf{S}_6-\mathbf{S}_7-\mathbf{S}_8$
$\mathbf{L}_1(\mathbf{k}_{21})$	$\mathbf{S}_1(\mathbf{k}_{21})+\mathbf{S}_2(\mathbf{k}_{21})-\mathbf{S}_3(\mathbf{k}_{21})-\mathbf{S}_4(\mathbf{k}_{21})$	$\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2-\mathbf{S}_3-\mathbf{S}_4-\mathbf{S}_5-\mathbf{S}_6+\mathbf{S}_7+\mathbf{S}_8$
$\mathbf{L}_2(\mathbf{k}_{21})$	$\mathbf{S}_1(\mathbf{k}_{21})-\mathbf{S}_2(\mathbf{k}_{21})+\mathbf{S}_3(\mathbf{k}_{21})-\mathbf{S}_4(\mathbf{k}_{21})$	$\mathbf{S}_1-\mathbf{S}_2+\mathbf{S}_3-\mathbf{S}_4-\mathbf{S}_5+\mathbf{S}_6-\mathbf{S}_7+\mathbf{S}_8$
$\mathbf{L}_3(\mathbf{k}_{21})$	$\mathbf{S}_1(\mathbf{k}_{21})-\mathbf{S}_2(\mathbf{k}_{21})-\mathbf{S}_3(\mathbf{k}_{21})+\mathbf{S}_4(\mathbf{k}_{21})$	$\mathbf{S}_1-\mathbf{S}_2-\mathbf{S}_3+\mathbf{S}_4-\mathbf{S}_5+\mathbf{S}_6+\mathbf{S}_7-\mathbf{S}_8$

Ненульові тензори поляризованості пов'язані тільки з коливальними модами, що перетворюються по незвідним представленням $\tau_6(\mathbf{k}_{21})$ і $\tau_7(\mathbf{k}_{21})$, та мають вид:

$$\alpha^{\tau_6(\mathbf{k}_{21})} = \begin{pmatrix} . & id & . \\ -id & . & . \\ . & . & . \end{pmatrix}, \quad \alpha^{\tau_7(\mathbf{k}_{21})} = \begin{pmatrix} . & . & if \\ . & . & . \\ -if & . & . \end{pmatrix}.$$

Як видно з наведеного аналізу, при магнітному впорядкуванні з границі парамагнітної ЗБ можуть бути індуковані тільки лінії, які в низькотемпературній фазі відповідають фононам з симетрією B_{1g} та B_{2g} , в той час як додаткові лінії, що спостерігаються, мають симетрію A_g , яка відповідає діагональним компонентам

тензора розсіяння. Отже, в першому порядку теорії збурень по магнітному вектору не вдається отримати пояснення спостережуваних аномалій.

Таблиця 1.5. Координати симетрії магنونів, без урахування одноіонних збуджень (екситонів) в рамках P_2bcca' магнітної симетрії AF фази CFC, і тензори поляризованості, пов'язані з їх збудженням. Використано незвідні комбінації спінів відповідно до таблиці 1.4. Символами AM та OM позначено акустичні та обмінні магنونні моди, відповідно.

Мода	координати симетрії			тензор поляризованості
	x	y	z	
AM ₁	$L_{2x}(0)$	$L_{3y}(\mathbf{k}_{21})$	$M_z(0)$	$\begin{pmatrix} id \\ -id \end{pmatrix}$
AM ₂	$L_{1x}(\mathbf{k}_{21})$	$M_y(0)$	$L_{3z}(\mathbf{k}_{21})$	$\begin{pmatrix} ie \\ -ie \end{pmatrix}$
OM ₁	$M_x(0)$	$L_{1y}(\mathbf{k}_{21})$	$L_{2z}(0)$	$\begin{pmatrix} if \\ -if \end{pmatrix}$
OM ₂	$L_{3x}(\mathbf{k}_{21})$	$L_{2y}(0)$	$L_{1z}(\mathbf{k}_{21})$	$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$
OM ₃	$L_{2x}(\mathbf{k}_{21})$	$L_{3y}(0)$	$M_z(\mathbf{k}_{21})$	0
OM ₄	$L_{1x}(0)$	$M_y(\mathbf{k}_{21})$	$L_{3z}(0)$	0
OM ₅	$M_x(\mathbf{k}_{21})$	$L_{1y}(0)$	$L_{2z}(\mathbf{k}_{21})$	0
OM ₆	$L_{3x}(0)$	$L_{2z}(\mathbf{k}_{21})$	$L_{1z}(0)$	0

Механізм, пов'язаний з модуляцією обмінних констант коливаннями атомів-лігандів, які забезпечують суперобмінний зв'язок між парамагнітними іонами, що обговорюється в [29, 31, 32, 33], не проходить за двома причинами.

По-перше, обмінна взаємодія між ланцюжками в СФС слабка, тому важко очікувати, що його частка в поляризованості може бути помітною. По-друге, взаємодія зазвичай істотна в області резонансу, тобто у разі, коли коливальна частота потрапляє в магнетонну зону або близька до неї [32]. У разі СФС – це не так, як вже обговорювалося вище.

В якості альтернативи було запропоновано інший механізм, що дозволяє отримати необхідні поляризаційні правила спостереження фононних мод, що походять з границі парамагнітної ЗБ при магнітному впорядкуванні. Цей механізм носить гіпотетичний характер, і може бути проілюстрований наступним чином. Оскільки в позиціях лігандів, що оточують парамагнітний іон, існує ненульове локальне магнітне поле, при їх коливальному русі виникатиме сила Лоренца, що діє перпендикулярно до напрямку зміщення іона. Траєкторія руху іона з лінійної перетвориться в еліптичну. Причому, оскільки ідентичні іони із сусідніх комірок вздовж напрямку подвоєння пов'язані в магнітній комірці операцією антитрансляції, напрямки обходу еліпса будуть протилежними. Таким чином, для фононної моди з границі ЗБ, де зміщення іонів за відсутності локального магнітного поля протифазне, породжені дією сили Лоренца перпендикулярні складові зсувів виявляться синфазними. Цей механізм схематично проілюстровано на рис. 1.16.

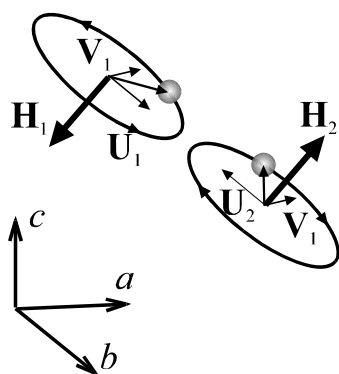


Рис. 1.16. Ілюстрація появи еліптичності в траєкторії руху ідентичних іонів із сусідніх, в напрямку b , елементарних комірок під дією локальних магнітних полів \mathbf{H}_1 і \mathbf{H}_2 . \mathbf{U}_1 і \mathbf{U}_2 – складові протифазних зсувів в моді з границі парамагнітної ЗБ, \mathbf{V}_1 і \mathbf{V}_2 – складові індукованих силою Лоренца синфазних зсувів.

Оскільки сила Лоренца має релятивістський характер, важко припустити, що вона може створити достатній ступінь еліптичності, щоб індукувати лінії

розсіянні світла, які можна порівняти за інтенсивністю з основним спектром. Однак ця гіпотеза все ж має сенс, якщо врахувати, що таким чином відбувається змішування коливальних мод різної поляризації (симетрії), що відповідають границі і центра парамагнітної ЗБ. У разі близькості частот цей канал може посилювати інтенсивність додаткових ліній за рахунок основних. Такий механізм виглядає адекватним для опису мод 177 та 184 см^{-1} . Вони мають близькі частоти, і лінія основного фононного спектра 177 см^{-1} досить широка, навіть при низьких температурах, щоб перекрити резонансно лінію 182 см^{-1} (рис. 1.9).

Про прояви резонансу свідчить також несиметрична, складна форма лінії 177 см^{-1} при низьких температурах, яка симетризується в парамагнітній або F фазі в зовнішньому магнітному полі (рис. 1.11, 1.12, 1.13). Характерно, також, що з ростом «розстройки» частоти з лініями основного спектра, «додаткові» фононні моди проявляються з усе меншою інтенсивністю. Ілюстрацією може послужити спектр в області лібраційних коливань H_2O , представлений на рис. 1.14, де спостерігаються індуковані моди з частотами 501 та 607 см^{-1} .

В даний час описаний вище механізм пропонується, як один з можливих. Для перевірки його адекватності, потрібна розробка мікроскопічних теоретичних моделей, що дозволяють отримати чисельні оцінки для описуваних спектральних проявів магнітного впорядкування в CFC. Раніше, спостереження подібних фононних ліній, присутніх в AF і зникаючих в F фазі, згадувалося в [15], однак без якоїсь інтерпретації фізичних механізмів.

1.4. Фононний механізм антистоксового збудження флуоресценції іона Mn^{2+} в кристалі $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Відомо, що при оптичному збудженні флуоресценції використовується частота джерела накачування вище, ніж частота електронного переходу смуги флуоресценції. Позитивна різниця енергій збуджуючого фотона та електронного рівня, що висвічує, витрачається на породження фононів (або інших квазічастинок), процес називається стоксовим. Ситуація істотно змінюється коли

ця різниця набуває негативний знак. В цьому випадку для збудження електронного рівня до фотону потрібен додаток енергії. Такий процес називається антистоксовим збудженням флуоресценції, оскільки він супроводжується одночасною анігіляцією якихось квазічастинок (зазвичай породжених температурою). Відома досить велика кількість експериментальних робіт по антистоксовому збудженню флуоресценції (див., наприклад, [35, 36]). Більшість з них має справу з рідкісноземельними сполуками, або органічними барвниками. В даному випадку мова йде про дослідження антистоксового збудження флуоресценції у Mn-вмісної сполуці [37].

При проведенні досліджень раманівського розсіяння в СМС при кімнатній температурі з використанням в якості джерела He-Ne лазера ($\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$) була виявлена досить інтенсивна смуга 4T_1 флуоресценції Mn^{2+} . Це явище здавалося досить несподіваним, на перший погляд, оскільки енергія екситонного рівня 4T_1 в СМС становить 17064 см^{-1} (дані при 1.8 K) [38], в той час як енергія квантів збуджуючого світла – 15803 см^{-1} , так що різниця $\delta E = 1261 \text{ см}^{-1}$ (1816 K) більш ніж в 6 разів перевищувала температуру експерименту.

Сильна анізотропія багатьох фізичних властивостей СМС пов'язана з його ланцюжковою структурою, наприклад квазіодновимірний характер магнітного впорядкування при низьких температурах [3, 39]. Характерні особливості коливального спектра, як було показано вище, також відображають шаруватість та ланцюжковість його структури [16, 17, 18, 40]. В спектрі фононів присутні збудження з екстремально низькими частотами $30\text{--}50 \text{ см}^{-1}$. Нагадаємо, що в структурі елементарної комірки кристала присутні два ланцюжки, пов'язані між собою центром симетрії. Тому всі внутрішні коливання ланцюжків в кристалі природним чином розбиваються на однойменні парні (активні в раманівському розсіянні) і непарні (B_{iu} активні в ІЧ поглинанні) представлення, що становлять Давидівські дублети. раніше [16] було показано, що Давидівське розщеплення багатьох коливальних мод мале, що свідчить про слабкість зв'язку між ланцюжками в кристалі. Детальні дослідження флуоресценції показали, що

динаміка $Mn^{2+} \ ^4T_1$ екситону відображає низьку розмірність структури [38, 41, 42, 43]. Оптичні збудження в СМС є в достатній мірі локалізованими, що відображає дуже повільна міграція енергії при низьких температурах [43]. Сильний зв'язок екситону з валентними коливаннями ОН є причиною його ефективної безвипромінювальної релаксації і, відповідно, гасіння флуоресценції. Цей висновок було зроблено по зростанню часу життя екситону більш ніж на порядок в дейтерованому аналогу СМС [42].

1.4.1. Особливості експериментальної процедури.

Реєстрація спектра флуоресценції проводилася в 90° (раманівській) геометрії. Антистоксове збудження створювалось випромінюванням He-Ne лазера ($\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$) потужністю 40 мВт, стоксове – He-Cd лазером з довжиною хвилі випромінювання $\lambda_0 = 4416 \text{ \AA}$ та потужністю 0.5 мВт. Спектри поглинання реєструвалися по двоканальній схемі на двох зразках різної товщини, для компенсації втрат на відбиття світла від їх поверхонь.

1.4.2. Результати та їх інтерпретація.

Експериментальні спектрограми при різних температурах наведені на рис. 1.17. На них видні раманівські стоксові та антистоксові вузькі смуги фононного спектра на широкому, гаусіано-подібному фоновому випромінюванні. Свідченням флуоресцентної природи цього світіння були спектри, отримані при збудженні світлом з коротшою довжиною хвилі при тих же температурах, з використанням He-Cd лазера ($\lambda_0 = 4416 \text{ \AA}$). Енергія фотонів цього джерела 22645 см^{-1} на $\sim 5580 \text{ см}^{-1}$ вище, ніж енергія екситону в СМС, так що флуоресценція збуджувалася звичайним стоксовим чином. Рис. 1.18 демонструє це порівняння. Для суміщення порівнюваних спектрів, записи, отримані при збудженні He-Ne лазером, помножалися на температурно-залежний масштабний множник. Цей множник фактично і є функцією температурної залежності квантового виходу флуоресценції при збудженні її He-Ne лазером.

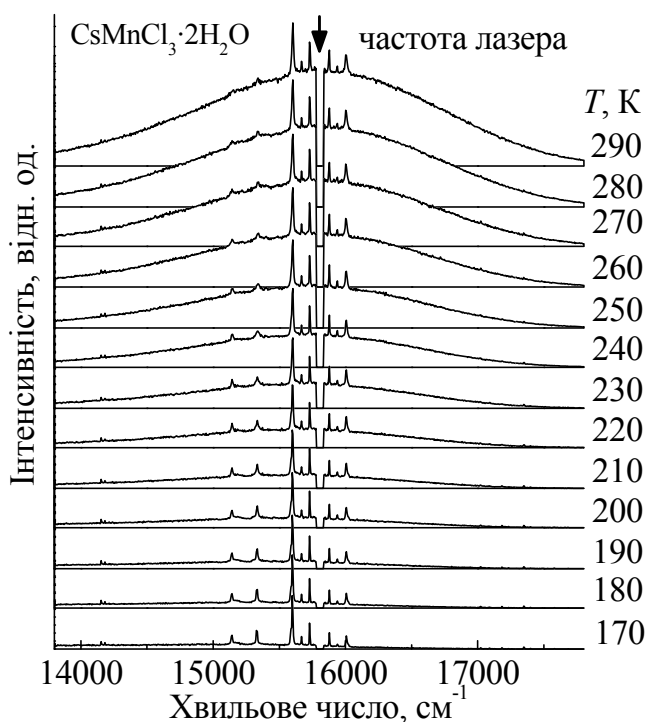


Рис. 1.17. Температурна залежність смуги флуоресценції, що перекривається з раманівським спектром СМС, які збуджуються He-Ne лазером (15803 см^{-1}). Провал на спектрах поблизу частоти лазерного випромінювання – результат перекриття входу спектрометра для запобігання пошкодження фотодетектора.

Вимірювання інтенсивності випромінювання, будь то раманівський спектр, чи спектр флуоресценції завжди пов'язане з потребою нормування на еталонний сигнал, оскільки в процесі проведення експериментів можливі зміни будь-яких зовнішніх умов. В даному випадку нормування спектрів, що реєструвалися, здійснювалась по декільком фоновим лініям, інтенсивність яких в досліджуваному діапазоні температур слідує стандартному закону, пов'язаному з числом термічно збуджених фононів (розподіл Бозе-Ейнштейна) $I_{\text{Stokes}} = I_0 \left(1 + 1 / (\exp(\hbar\omega/kT) - 1) \right)$, де ω – частота фонона, T – температура. В разі антистоксового збудження флуоресценції He-Ne лазером використовувалися найбільш інтенсивні фонові лінії раманівського спектра на частотах 75 , 205 та 217 см^{-1} , а при стоксовому збудженні (He-Cd лазер) використовувалася дуже інтенсивна лінія 3380 см^{-1} , що походить від валентних коливань ОН кристалогідратної води.

При низьких температурах, коли зменшується інтенсивність флуоресценції, що збуджується антистоксово, відносний внесок в форму результуючого спектра від смуги багатофононного розсіяння зростає разом з масштабним фактором. На рис. 1.18 ясно видно відхилення форми спектра

флуоресценції при низьких температурах і практичний збіг при високих при її збудженні в антистоксовий спосіб. З одного боку, інтенсивність смуги багатофоновного розсіяння світла в досліджуваному діапазоні температур від температури практично не залежить, і її можна було б врахувати як постійну добавку при моделюванні результуючого спектра. З іншого боку, ця смуга швидко убуває в антистоксовій, з точки зору раманівського процесу, області спектра, тобто на високочастотному схилі смуги флуоресценції. Саме по цьому схилу і виконувалося «зрівнювання» смуг при обчисленні температурної залежності масштабного коефіцієнта – фактора ефективності збудження флуоресценції в СМС.

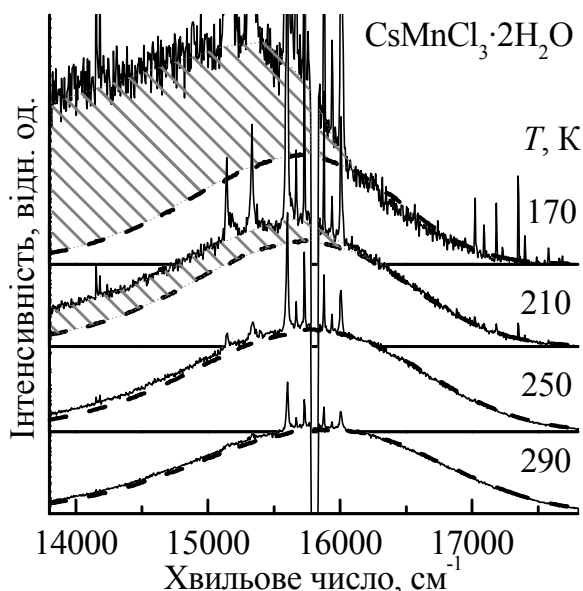


Рис. 1.18. Порівняння флуоресцентних смуг монокристала СМС, що збуджуються He-Ne (суцільна лінія) та He-Cd (пунктирна лінія) лазерами при зазначених температурах. Заштриховані області представляють внесок від мультифоновного раманівського розсіяння світла при збуджуванні He-Ne лазером.

Для перевірки можливих механізмів антистоксового збудження флуоресценції була досліджена залежність інтенсивності квантового виходу від інтенсивності накачування. Залежність є лінійною. Вона, однак, може спостерігатися також у екзотичній ситуації. Якщо уявити, що в кристалі (а) присутній електронний рівень з енергією меншою ніж 4T_1 рівень Mn^{2+} та квант He-Ne лазера. При цьому (б) час життя збудження на цьому рівні, наприклад, домішковому або дефектному є дуже великим. Настільки, що (г) навіть гранично мала інтенсивність лазерного засвічування швидко насичує всі такі стани, після

чого вони стають (д) стартовими для заселення 4T_1 станів Mn^{2+} другим етапом. Ця неймовірна схема, тим не менш, не відповідає температурній залежності, що спостерігається. Відомо, що час життя метастабільних станів із зниженням температури зазвичай збільшується. Тому при двоетапному процесі збудження інтенсивність флуоресценції, принаймні, не повинна була б зменшуватися при зниженні температури, що суперечить спостереженому.

До експериментально виявлених особливостей можна віднести те, що максимальна інтенсивність флуоресценції спостерігається при поляризації збуджуючого світла уздовж напрямку ланцюжків, напрям a . Спостережувана інтенсивність флуоресценції залежить також від числа квантів збуджуючого лазера, що поглинаються в одиницю часу, тобто коефіцієнта поглинання. Дослідження його температурної залежності пов'язане з проблемою майже повної прозорості кристала на лазерній частоті. Обчислення величини дуже малого коефіцієнта поглинання може бути виконаним іншим способом, шляхом розрахунку антистоксового схилу смуги поглинання із застосуванням співвідношення Степанова [44], яке зв'язує форму смуги поглинання з формою смуги флуоресценції, і навпаки. Цей вираз має вигляд:

$$\frac{I^{YIELD}(\omega)}{\kappa(\omega)} \propto \omega^2 \exp\left(\frac{\hbar(\omega_0 - \omega)}{kT}\right),$$

де $I^{YIELD}(\omega)$ – квантовий вихід флуоресценції на частоті ω , $\kappa(\omega)$ – коефіцієнт поглинання на цій же частоті, і ω_0 – частота 0-0 електронного переходу. Слід зазначити, що це співвідношення носить універсальний характер, якщо основний і метастабільний збуджений стани, обидва знаходяться в термодинамічній рівновазі, і немає альтернативних каналів поглинання окрім обговорюваного електронного переходу.

Добре відомо, що фонони грають важливу роль в процесах електронного поглинання і випромінювання світла. Звичайним допущенням, яке далі

використовується при аналізі, є припущення, що фонони знаходяться в термодинамічній рівновазі, що характеризується розподілом Больцмана, з ефективною температурою T^* . В разі оптичного поглинання це навіть не допущення, а проста констатація, що в основному стані $T^* = T$. У випадках, які залучають до розгляду збуджені електронні стани, це допущення справедливе за певних умов. Відомо, що 4T_1 екситон характеризується великим часом життя (0.58 мс в СМС із звичайною водою та 9.2 мс в СМС з важкою водою при $T = 1.8$ К [42]) порівняно з часом життя оптичних фононів (зазвичай $10^{-9} - 10^{-11}$ с), так що припущення близькості T^* до температури кристала T виконується сповна.

Спектри поглинання вимірювалися при тих же температурах, що і спектри флуоресценції. Наявність обох (див. рис. 1.19) дозволяє обчислити відносну зміну коефіцієнта поглинання на частоті He-Ne лазера в області прозорості кристала, якщо відома частота 0-0 переходу. Її ж можна визначити на підставі принципу «дзеркальності» перенормованих смуг поглинання і флуоресценції. Перенормування витікає з представлення квантового виходу флуоресценції і коефіцієнта поглинання в термінах коефіцієнтів Ейнштейна для спонтанних і стимульованих електронних переходів. Воно має вигляд:

$$\frac{I^{YIELD}(\omega_0 - \Delta\omega)}{(\omega_0 - \Delta\omega)^3} \propto \frac{\kappa(\omega_0 + \Delta\omega)}{(\omega_0 + \Delta\omega)},$$

де $\Delta\omega$ – частотний зсув, що відлічується від частоти 0-0 переходу ω_0 .

Приклад такої апроксимації при одній температурі представлено на рис. 1.20. Невелика відмінність у формах перенормованих смуг флуоресценції і поглинання є результатом взаємодії Франка-Кондона, яка в даному випадку може злегка порушувати наведений вище принцип. На рис. 1.21 приведена температурна залежність енергії 0-0 переходу, що одержана з розрахунків, та її значення при $T = 1.8$ К, що спостерігалось в [38].

Застосування вищеописаного методу до експериментальних спектрів поглинання і люмінесценції дозволило відновити температурну залежність коефіцієнта поглинання в області прозорості кристала. Приклади вживання

співвідношення Степанова проілюстровані рис. 1.22. Порівняння температурних залежностей експериментально спостережуваної інтенсивності антистоксово-збуджуваної флуоресценції та коефіцієнта поглинання на лазерній частоті демонструє їх взаємну пропорційність з хорошою точністю (рис. 1.23)

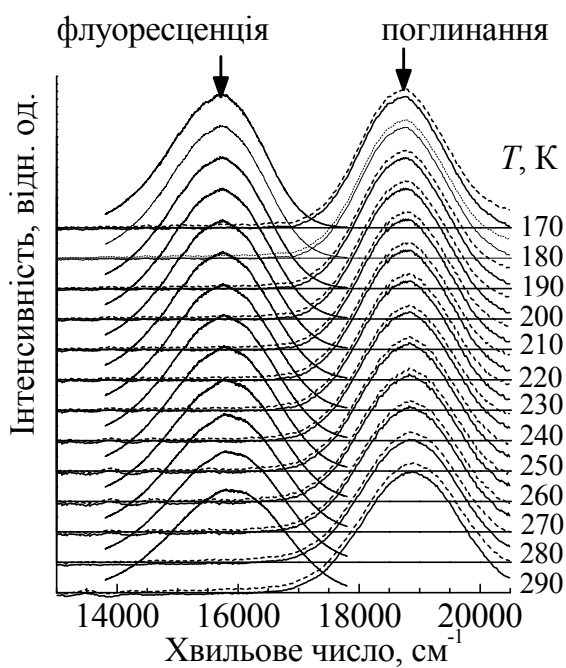


Рис. 1.19. Порівняння спектрів поглинання і флуоресценції СМС при різних температурах. Флуоресценція збуджувалася He-Cd лазером (22645 cm^{-1}). Пунктирною лінією зображено оригінальні спектри поглинання; суцільними лініями – спектри, отримані шляхом віднімання із оригінальних малоінтенсивної частки від крила сусідньої більш високоенергетичної лінії поглинання

Слід зазначити, що як коефіцієнт поглинання на частоті He-Ne лазера, так і відносний квантовий вихід флуоресценції підкоряються закону Арреніуса (див. рис. 1.24). Але величина енергії активації, що визначена з нього, не відповідає різниці енергій при всіх температурах. Причина такої ілюзії виходить з декількох випадкових причин. Перш за все, положення 0-0 рівня екситону зазнає температурне зрушення, як це було продемонстровано вище. Причому, в температурному інтервалі експериментів (170–290 K), що проводилися, це зрушення близьке до лінійного (див. рис. 1.25). Крім того, при всіх температурах частота збуджуючого світла близька до максимуму флуоресцентної смуги.

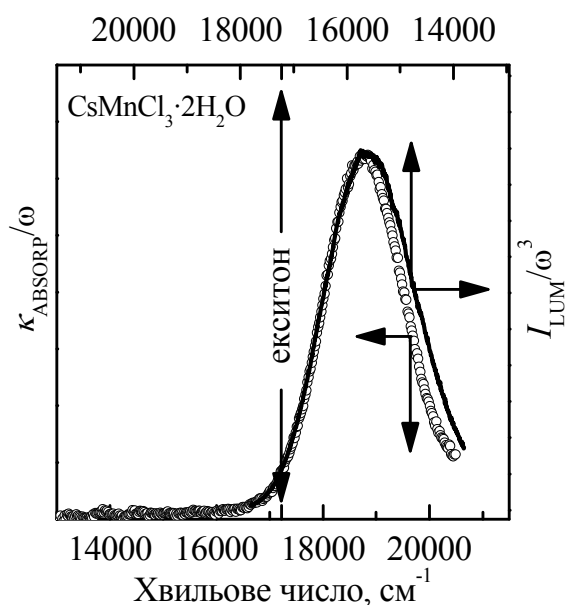


Рис. 1.20. Приклад процедури підгонки для знаходження енергії чисто-екситонного переходу при температурі 230 К. Використовується принцип «симетрії» перенормованих смуг поглинання і флуоресценції. Слабка відмінність у формі смуг – результат франк-кондоновської взаємодії.

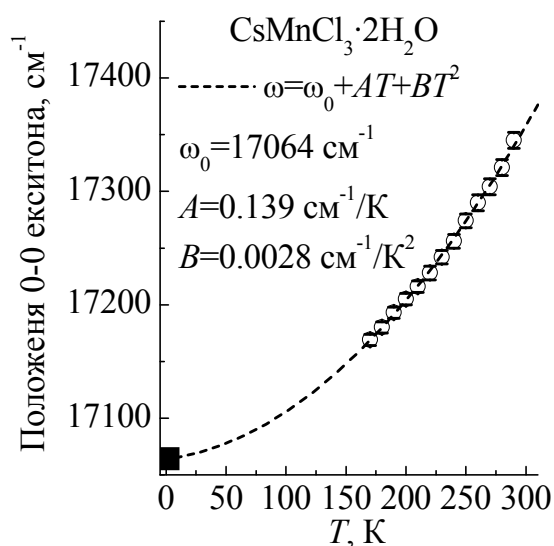


Рис. 1.21. Температурна залежність енергії чисто-екситонного переходу в монокристалі СМС. Колами показано позиції, обчислені за даними представлених експериментів, заповнений квадрат – результат прямого спостереження при температурі 1.8 К [38].

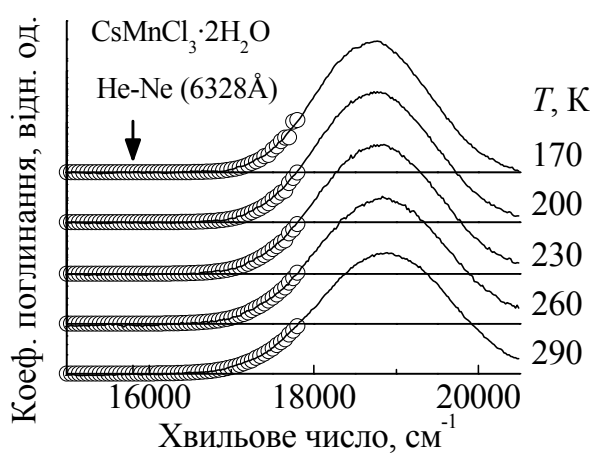


Рис. 1.22. Приклад визначення малого коефіцієнта поглинання СМС на частоті He-Ne лазера (15803 cm^{-1}) шляхом масштабної підгонки низькочастотного крила смуги поглинання, обчисленої по спектру флуоресценції з використанням співвідношення Степанова (кола), до реального спектра поглинання (суцільні лінії) при відповідних температурах.

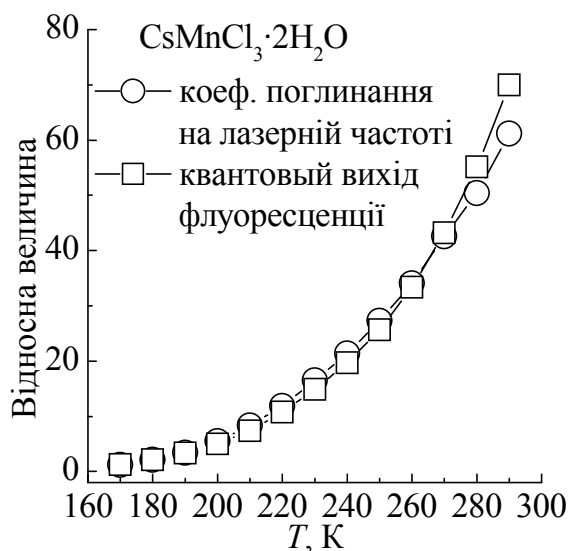


Рис. 1.23. Порівняння даних, одержаних для коефіцієнта поглинання на частоті He-Ne лазера з відносним квантовим виходом флуоресценції, що збуджується цим лазером, при різних температурах в кристалі СМС.

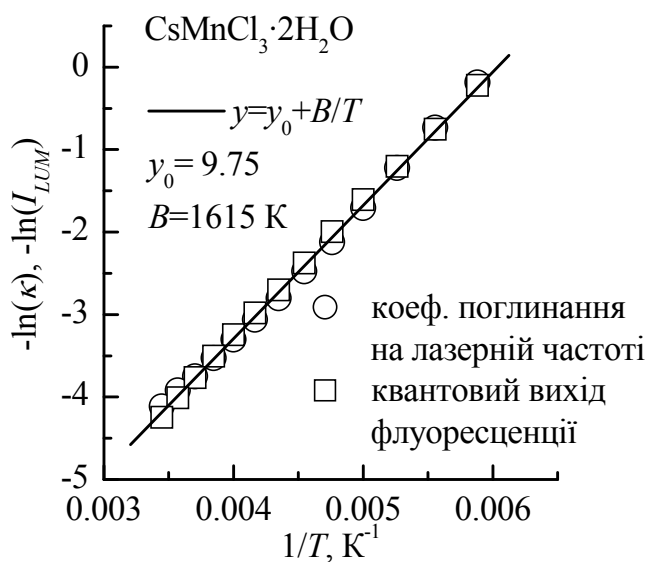


Рис. 1.24. Залежність типу арреніусової відносного коефіцієнта поглинання на частоті He-Ne лазера (кола) і квантового виходу флуоресценції (квадрати), що збуджується цим лазером в СМС в антистоксовий спосіб. Параметри інтерполюючої прямої $y = y_0 + b/T$: $y_0 = -9.75$, $B = 1615 \text{ K} = 1120 \text{ cm}^{-1}$.

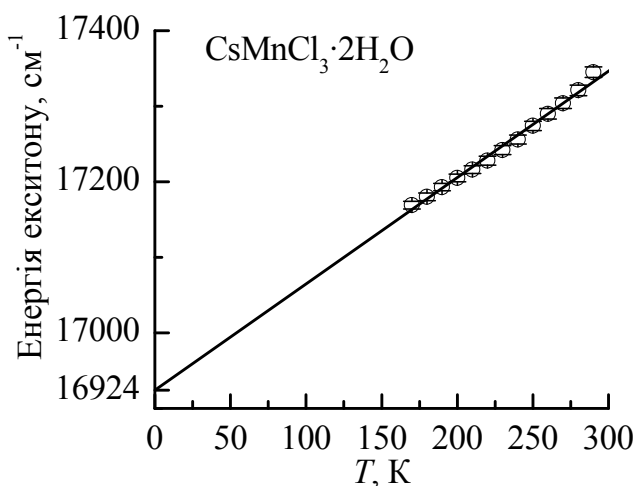


Рис. 1.25. Лінійна екстраполяція експериментально спостережуваної температурної залежності енергії 0-0 екситону в СМС.

Беручі до уваги перераховані факти, легко показати причину згаданої вище ілюзії. Як слідує із співвідношення Степанова, спектральна залежність коефіцієнта поглинання в антистоксовому діапазоні (поглинання за участю «гарячих» фононів) може бути виражена через стоксову частину смуги флуоресценції (переходи з породженням фононів) як:

$$\kappa(\omega) \propto \frac{I^{YIELD}(\omega)}{\omega^2} \exp\left(\frac{-\hbar(\omega_0 - \omega)}{kT}\right).$$

Враховуючи приблизно лінійну залежність $\omega_0 = \tilde{\omega}_0 + \alpha T$, одержуємо вираз:

$$\kappa(\omega) \propto \frac{I^{YIELD}(\omega)}{\omega^2} \exp\left(\frac{-\hbar(\tilde{\omega}_0 - \omega)}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\hbar\alpha}{k}\right). \quad (1.1)$$

Оскільки при стоксовому збудженні флуоресценції $I^{YIELD}(\omega)$ слабо залежить від температури на частоті He–Ne лазера (див. рис. 1.19), закон Арреніуса виходить з першої експоненти у формулі (1.1). Таким чином, спостережувана енергія активації – це просто різниця $E_{act}/\hbar = \tilde{\omega}_0 - \omega_{LASER}$. Вважаючи в якості $\tilde{\omega}_0$ величину 16924 см^{-1} (див. рис. 1.25) і використовуючи частоту лазера 15803 см^{-1} , отримуємо оцінку для енергії активації 1121 см^{-1} , що ідеально збігається з параметром 1120 см^{-1} (1615 K), який одержано безпосередньо з арреніусової температурної залежності (рис. 1.24).

1.5. Аналіз двомагнітного розсіяння світла в квазіодновимірному ланцюжковому антиферомагнетикі $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Квазіодновимірний гейзенберґівський антиферомагнетик $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з температурою Нееля $T_N = 4.98 \text{ K}$ [7] є широко відомим об'єктом досліджень з використанням низки різних експериментальних методів. Для нього давно визначені всі основні магнітні параметри, такі як: внутрішньоланцюжковий

обмін $J_1 = 4.3 \div 5.1 \text{ см}^{-1}$ (за різними літературними даними), поля одноосьової і ромбічної анізотропій $H_A = 1440 \text{ Е}$ та $H_c = 450 \text{ Е}$ при 1.5 К [45]. Ступінь одновимірності магнітної структури можна оцінити по величинах міжланцюжкових обмінних взаємодій, які приблизно в 300 разів менші за величинами, ніж внутрішньоланцюжковий [46]. Антиферомагнітна фаза описується магнітною просторовою групою $P_{2bc'}ac'$ [7], що призводить до восьми магнітних підґраток. Проте малі величини констант обмінної взаємодії між найближчими спінами із сусідніх ланцюжків дозволяє розглядати СМС як двопідґратковий одновимірний ланцюжковий антиферомагнетик в модельних розрахунках. В експериментах по непружному розсіянню нейтронів (НРН) [45] були визначені величини обмінних інтегралів, що відповідають найкращій апроксимації експериментальних дисперсійних залежностей магнонних віток в напрямках $[\zeta, 0, 0]$ та $[0, \frac{1}{2}\zeta, \zeta]$. Виміряні також були енергії стелі та дна магнонної зони, які при $T = 4.2 \text{ К}$ мають значення: $E_{max} = 24.5 \pm 0.2$ та $E_{min} = 1.15 \pm 0.15 \text{ см}^{-1}$, відповідно.

1.5.1. Експериментальні результати.

У низькочастотних раманівських спектрах СМС спостерігається дуже слабка асиметрична і широка смуга з частотою в максимумі $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ [47]. На рис. 1.26 показано спектри в поляризації XU при різних температурах. Те, що смуга має асиметричну форму, спостерігається лише при температурах $T \leq T_N$ (рис. 1.27) та має максимальну частоту, відповідну подвійній енергії стелі магнонної зони $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ [45], дає підставу розглядати її як двомагнонну. Смуга також проявляє строгі поляризаційні правила відбору та спостерігається з єдиною недіагональною компонентою тензора розсіяння, а саме XU або UX (див. рис. 1.27), що відповідає B_{1g} симетрії в орторомбічній фактор-групі mmm кристала.

Нижчеприведений аналіз поляризаційних правил відбору також свідчить на користь віднесення спостережуваної смуги до раманівського розсіяння світла за участю двох магنونів.

1.5.2. Розрахунок двомагنونної смуги в СМС.

Щільність потужності (інтенсивність) розсіяного в двомагنونному процесі світла в напрямі, що задається одиничним вектором \mathbf{r} , пропорційна

$$I(\omega) \propto E^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\omega - \omega_0)t} \left\langle \mathbf{e} \hat{\alpha}(0)^* (1 - \mathbf{r}\mathbf{r}) \hat{\alpha}(t) \mathbf{e} \right\rangle, \quad (1.2)$$

де кутові дужки позначають статистичне усереднювання, E – амплітуда електричної складової падаючого світла с частотою ω_0 , \mathbf{e} – його одиничний вектор поляризації, а $\hat{\alpha}(t)$ є оператором поляризованості середовища в представленні Гейзенберга $\hat{\alpha}(t) = e^{iH/\hbar} \hat{\alpha} e^{-iH/\hbar}$ (тут H – гамільтоніан). У випадку двомагنونного розсіяння оператор $\hat{\alpha}$ пов'язується із станом двох суміжних спінів. В обмінному наближенні він має вигляд [48]:

$$\hat{\alpha}_{jk} = \tilde{P}_{jk} (\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k), \quad (1.3)$$

де тензор поляризованості \tilde{P}_{jk} залежить тільки від координат спінів в вузлах j та k . Властивості цього тензора визначаються точковою симетрією j - k пари спінів. Зокрема, дві суміжні пари спінів 0-1 і 0-2 в одному антиферромагнітному ланцюжку СМС (рис. 1.28) мають наступне матричне представлення:

$$\tilde{P}_{01} = \begin{pmatrix} p_{xx} & p_{xy} & & \\ p_{xy} & p_{yy} & & \\ & & & p_{zz} \end{pmatrix}, \quad \tilde{P}_{02} = \begin{pmatrix} p_{xx} & -p_{xy} & & \\ -p_{xy} & p_{yy} & & \\ & & & p_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Ненульові недіагональні компоненти з'являються в даних матрицях в результаті того, що позиційна симетрія пар спінів 112 ($c_2(z)$). Між собою тензори \tilde{P}_{01} та \tilde{P}_{02} зв'язані гвинтовою віссю $c_2(x)$, що призводить до появи негативних знаків в недіагональних компонентах \tilde{P}_{02} .

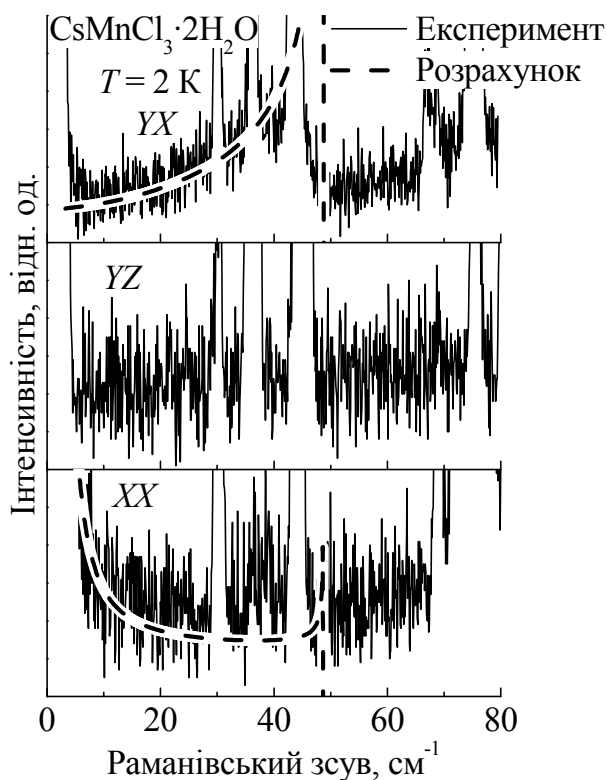


Рис. 1.26. Низькочастотна ділянка раманівського спектра СМС при температурі 2 К. Теоретично розраховані без урахування взаємодії між магнонами смуги двомагنونного розсіяння (1.9) показано пунктирними лініями. Поляризації спектрів вказані.

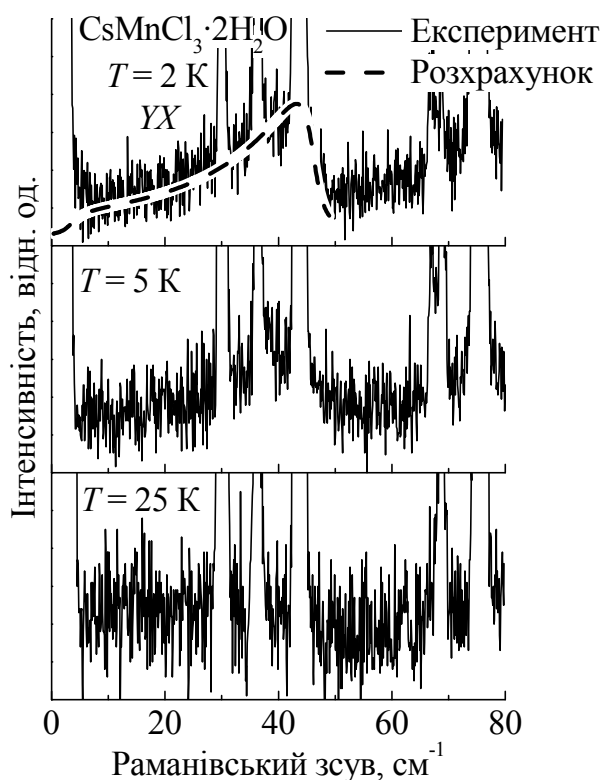


Рис. 1.27. Низькочастотна ділянка раманівського спектра СМС в поляризації YX при вказаних температурах. Пунктиром показана форма двомагنونної смуги, що розрахована з урахуванням взаємодії між магнонами.

Слід зазначити, що тензори можуть бути приведеними до діагонального вигляду поворотом локальної системи координат відносно вісі z . Кут цього повороту природно пов'язати з кутом зигзага в розташуванні магнітних іонів в

площині (001). Резонно припустити, що в системі, де локальна вісь x' є колінеарною до лінії, що з'єднує сусідні магнітні іони, тензор \tilde{P}'_{jk} є діагональним. Тоді вираження для p_{xy} набуває вигляд $p_{xy} = \cos \delta \sin \delta (p'_{xx} - p'_{yy})$. Якщо різниця $(p'_{xx} - p'_{yy})$ в загальному випадку не передбачається нульовою, зважаючи на велику анізотропію властивостей ланцюжка, то малий кут розвороту δ є вагомим обмежуючим фактором для p_{xy} . В границі «випрямленого» ланцюжка недіагональні компоненти зникають.

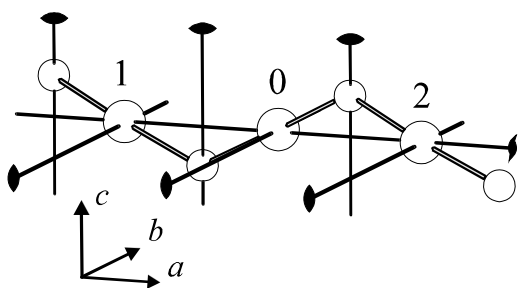


Рис. 1.28. Фрагмент антиферомагнітного ланцюжка СМС. Показано тільки іони Mn^{2+} (про- нумеровані цифрами 0, 1, 2), єднальні іони Cl^- та просторові елементи симетрії групи $R\bar{3}c$.

Як видно, з недіагональних тільки p_{xy} компоненти тензора розсіяння можуть бути відмінними від нуля в принципі. І це саме ті компоненти, в котрих двомагنونна смуга спостерігається експериментально.

Подальший розрахунок форми двомагنونної смуги для одновимірного антиферомагнетика припускає перехід до імпульсного представлення поляризованості, а спінові комбінації в (1-3) виражаються через оператори народження-знищення магنونів шляхом послідовних перетворень Гольштейна-Примакова та Боголюбова. Для стоксового процесу з усіх доданків розкладання зберігаються тільки ті, які відповідають процесу одночасного народження спінових хвиль на протилежних підгратках з протилежними квазіімпульсами $A_q^+ B_{-q}^+$. В результаті виходять вирази:

$$\hat{\alpha}(\mathbf{q}) = 2SA_{\mathbf{q}}^+ B_{-\mathbf{q}}^+ p_{\mu\nu} \cdot \begin{cases} E_0/E_{\mathbf{q}}, & \mu\nu \in \{xx, yy, zz\} \\ i \sin \mathbf{q}\mathbf{a}, & \mu\nu \in \{xy, yz, xz\} \end{cases} = \tilde{P}_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}^+ B_{-\mathbf{q}}^+, \quad (1.5)$$

де одновимірний закон дисперсії магнонів задається виразом:

$$E_{\mathbf{q}} = \sqrt{(E_0 + E_m)^2 - E_m^2 \cos^2 \mathbf{q}\mathbf{a}}. \quad (1.6)$$

З наведеними вище характеристиками спектра магнонів параметри, що входять до виразу (1.6), пов'язані наступним чином:

$$E_{\min} = \sqrt{E_0^2 + 2E_0 E_m}, \quad E_{\max} = E_0 + E_m. \quad (1.7)$$

Для наочності подальших обчислень взаємодія між магнонами враховуватися не буде [49, 50, 51]. Тоді, з використанням (1.5) та (1.6) можна переписати (1.2), вважаючи температуру нульовою (для зняття статистичного усереднення), як:

$$I^{\mu\nu}(\omega) \propto E^2 \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} dq \delta(\omega - \omega_0 + 2E_{\mathbf{q}}/\hbar) |\tilde{P}_{\mathbf{q}}^{\mu\nu}|^2. \quad (1.8)$$

В одновимірній ЗБ від інтегрування по квазіімпульсу легко перейти до інтегрування по енергіям:

$$dE_{\mathbf{q}} = \frac{aE_m^2 \cos qa \sin qa}{E_{\mathbf{q}}} dq \Rightarrow dq = dE_{\mathbf{q}} \frac{E_{\mathbf{q}}}{a \sqrt{E_{\max}^2 - E_{\mathbf{q}}^2} \sqrt{E_{\mathbf{q}}^2 - E_{\min}^2}}.$$

В результаті вираз (1.8) набуває кінцевого вигляду:

$$I^{\mu\nu} (\omega_0 - 2E_q/\hbar) \propto p_{\mu\nu}^2 E^2 \cdot \begin{cases} \frac{E_0^2}{E_q \sqrt{E_{\max}^2 - E_q^2} \sqrt{E_q^2 - E_{\min}^2}}, & \mu\nu = xx, yy, zz \\ \frac{E_q \sqrt{E_q^2 - E_{\min}^2}}{\sqrt{E_{\max}^2 - E_q^2}}, & \mu\nu = xy, yx \\ 0 & \mu\nu = xz, zx, yz, zy \end{cases} \quad (1.9)$$

Слід відзначити, що діагональна компонента (1.9) сильно пригнічена за рахунок присутності в чисельнику малого параметра E_0^2 . С іншого боку, недіагональна компонента пригнічена за рахунок малості $p_{\mu\nu}^2$, про що велася мова вище. На рис. 1.26 розраховані криві показано у порівнянні з експериментальними спектрами. На рис. 1.27 приведено розраховану форму смуги двомагنونного розсіювання в СМС з урахуванням взаємодії магнонів. Розрахунок був проведений з використанням теоретичних викладок, докладно представлених в параграфі 3.1.5.3.

Висновки

Визначено частоти найнижчих електронних збуджень 57 і 77 см^{-1} , перше з яких відноситься до магнонного в ізінговській моделі основного стану парамагнітних іонів Fe^{2+} в кристалі $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Друге, найімовірніше, належить до екситонів – збудження, пов'язаного з переходом на найнижчий збуджений рівень розщепленого спіно-орбітальною взаємодією спінового мультиплету орбітального квазідублету d_{zx}, d_{zy} . З частотних зсувів і розщеплення ліній у зовнішніх полях, які прикладалися уздовж кристалографічних напрямків a і c , отримана оцінка магнітного моменту підграток $4.0 \pm 0.1 \mu_B$ і кута між напрямком c і магнітним моментом в основному стані $70 \pm 2^\circ$.

У квазіодновимірному ланцюжковому антиферромагнетикі $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ експериментально виявлено виникнення додаткових досить інтенсивних ліній в

раманівському спектрі при ФП в магнітовпорядковану фазу, що супроводжується зміною об'єму магнітної комірки кристала.

На підставі аналізу симетрій парамагнітної, антиферомагнітної та слабоферомагнітної структур цього кристала, зроблено висновок, що нові лінії є результатом індукованого магнітним упорядкуванням розсіяння світла на фононах, що походять з границі парамагнітної ЗБ. Аналіз магнітного додатка до фононної поляризованості кристала в першому порядку теорії збурень не дав відповідності експериментально спостережуваних поляризаційних правил відбору для додаткових ліній.

Запропоновано гіпотезу нового механізму індукування розсіяння світла на коливальних модах, що відповідають фононам з границі парамагнітної ЗБ, заснованого на змішуванні мод різної симетрії із центра та границі зони за рахунок еліптичності траєкторії коливань іонів в їх локальному магнітному полі.

Представлені в даному параграфі експериментальні дані і розрахунки показують, що антистоксове збудження флуоресценції в СМС відбувається за участю термічно активованих фононів. Сама по собі можливість збудження флуоресценції з великим дефіцитом енергії квантів збуджуючого випромінювання в порівнянні з температурою кристала, найімовірніше є результатом ланцюжкової структури $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, яка супроводжується наявністю великого числа низькочастотних коливальних мод. Ці моди створюють велику густину фононних станів в діапазоні малих енергій, що призводить до інтенсивного поглинання і флуоресценції в безпосередній близькості до 0-0 електронного переходу як в стоксовій, так і в антистоксовій областях спектра. З іншого боку, ефективність антистоксового збудження і розвинена екситон-фононна смуга флуоресценції (також як і поглинання) свідчать на користь сильного електрон-фононного зв'язку, що реалізується в СМС.

Одним з результатів досліджень стало виявлення значної температурної залежності енергії 4T_1 терму Mn^{2+} в СМС. Ця залежність відображає великі зміни в розщепленні терму кристалічним полем, що викликається тепловим розширенням ґратки.

Двомагнонне раманівське розсіяння світла, виявлене в $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, було проаналізовано із застосуванням напівфеноменологічної теорії спін-залежної поляризованості обмінно-взаємодіючих магнітних іонів. Досягнуто гарне узгодження між поляризаційними правилами відбору для двомагнонних смуг в раманівських спектрах, що спостерігаються, та розрахунковими. Показано, що факт спостереження спилястої смуги двомагнонного розсіяння, у формуванні якої в основному беруть участь магнони з границі одновимірної магнітної зони Бріллюена, витікає із специфічного, зигзагоподібного розташування іонів Mn^{2+} в структурі ланцюжків.

РОЗДІЛ 2
ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СПЕКТРІВ КОЛИВАЛЬНИХ І
СПІНОВИХ ЗБУДЖЕНЬ КВАЗІОДНОВИМІРНОГО
ХОЛДЕЙНІВСЬКОГО АНТИФЕРОМАГНЕТИКА $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Як відомо, в одновимірних (1D) системах магнітне впорядкування не відбувається навіть при нульових температурах внаслідок квантових спінових флуктуацій. Спінові ($S = 1$) ланцюжки з гейзенбергівським антиферромагнітним обміном, відомі також як холдейнівські, є предметом невгасаючого інтересу дослідників у зв'язку з їх незвичайними магнітними властивостями [52, 53]. Так званий холдейнівський стан ланцюжків, складених з цілочисельних спінів, характеризується синглетним основним станом, відокремленим щілиною від спектра магнітних збуджень [54, 55]. На відміну від них, АФМ ланцюжки магнітних центрів з напівцілим спіном володіють безщілинним спектром збуджень, які називаються спінонами. У 1992 році Уайт методом ренормгрупи [56] обчислив точне значення холдейнівської щілини $\Delta = 0.4105(2)J$, де J – константа внутрішньоланцюжкової обмінної взаємодії.

Магнітні збудження холдейнівських ланцюжків детально досліджувалися як теоретично [57, 58, 59, 60], так і експериментально [61, 62, 63, 64, 65]. Синглетний основний стан 1D холдейнівського ланцюжка $S = 1$ може бути інтерпретовано в моделі Аффлека-Кеннеді-Лейба-Тасаки (AKLT). [66]. Згідно цієї моделі кожний спін $S = 1$ представляється парою феромагнітно зв'язаних спінів $S = \frac{1}{2}$, кожний з котрих створює синглетний (антиферромагнітний) валентний зв'язок з сусідом із найближчого вузла. Така модель одержала назву твердого тіла з валентними зв'язками, valence bond solid (VBS).

Застосування раманівської спектроскопії для дослідження даного представника холдейнівських магнетиків переслідувало двояку мету. З одного боку, сама по собі методика раманівського розсіяння світла в даний час вже є розвинутим інструментом для дослідження низьковимірних квантових спінових систем [67, 68]. З іншого – саме холдейнівські ланцюжкові системи $S = 1$ досліджувалися раманівською методикою вкрай рідко. З відомих на даний

момент робіт можна відзначити тільки одну [69], предметом досліджень якої була сполука $Y_2\text{BaNiO}_5$. При цьому автори [69] відзначали відміну спектральних проявів збуджень магнітної природи, що спостерігалися, від очікуваних. Зокрема їм не вдалося зафіксувати двочасткове збудження з енергією 2Δ ($\sim 0.82J$), що передбачається теорією [60]. Тому подальший розвиток раманівської методики щодо досліджень холдейнівських систем як з боку теорії, так і експериментальної перевірки теоретичних моделей є актуальним завданням на даний час.

У реальних квазіодновимірних системах наявність міжланцюжкових взаємодій і магнітної анізотропії різної природи призводить до більш складної картині динаміки магнітних моментів, в залежності від положення системи на фазовій діаграмі, теоретично проаналізованої в [70]. В цьому сенсі сполуки $\text{ANi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ($A = \text{Sr}$ або Pb) є привабливими, оскільки в них присутня суттєва обмінна взаємодія між ланцюжками та одноіонна легковісна анізотропія [71, 72]. Відповідно з ранішніми експериментами, що проводились на порошкових зразках [71, 73], основний стан $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ вважався тривимірно (3D) магнітовпорядкованим нижче за температуру ~ 7 К. Пізніші багаточисельні дослідження [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80] на противагу цьому переконливо показали, що $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ зберігає спін-синглетний основний стан до самих низьких температур.

2.1. Зразки для досліджень.

Кристали $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ вирощувалися методом зонного плавлення і паспортизувалися рентгенівської та нейтронної дифрактометріями [78, 79]. Експерименти по раманівському розсіянню проводилися в геометрії квазі-зворотного розсіяння на двох монокристалічних зразках, «робочі» поверхні яких були орієнтовані вздовж і перпендикулярно до осі вищого порядку.

2.2. Спектр фононів.

Даний параграф присвячено детальному аналізу раманівського спектра квазіодновимірної холдейнівської сполуки $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ з точки зору фононних

збуджень, що важливо для отримання найбільш повних фундаментальних відомостей про нього [81, 82].

2.2.1. Теоретико-груповий аналіз і правила поляризаційного відбору.

Структура $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ описується просторовою групою $I4_1cd$ (№110, C_{4v}^{12}) з $z = 8$ формульними одиницями в елементарній комірці [79]. Структура елементарної комірки при температурі 2 К представлена на рис. 2.1. Згідно з наявними на даний момент експериментальними даними, структурних ФП в цій сполуці при температурах нижче 300 К не спостерігалось. У структуру кристала входять тетраедричні іонні комплекси $(\text{VO}_4)^{3-}$, що володіють достатньою внутрішньої «жорсткістю». Це дозволяє представити коливання ґратки в термінах внутрішніх і зовнішніх ступенів свободи цих комплексів, а також трансляційних коливань точкових іонів Sr^{2+} і Ni^{2+} (див. табл. 2.1).

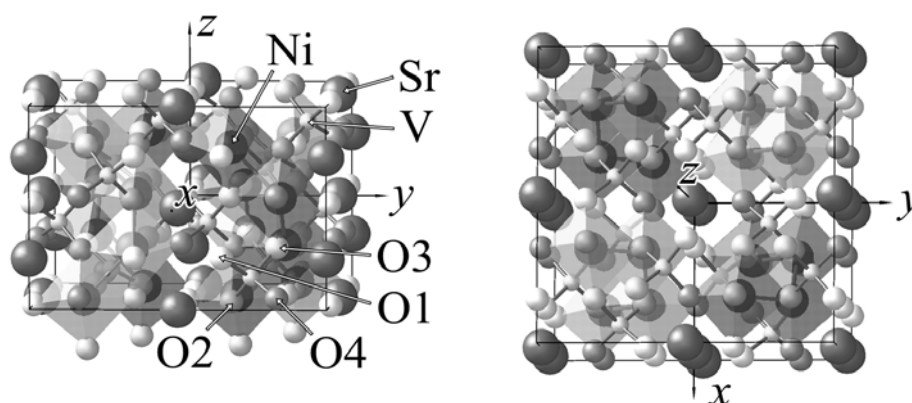


Рис. 2.1. Структура елементарної комірки кристала $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ при 2 К за даними [79]. Напівпрозорі октаедри зображують координацію Ni^{2+} іонами кисню.

Симетрія кристала надає чотири раман-активних незвідних представлення (НП) A_1 , B_1 , B_2 , та E , за якими можуть перетворюватися його коливальні моди. Тензори розсіяння для цих НП в кристалографічній системі координат $4mm$ (C_{4v}) мають вигляд:

$$A_{1,z} \rightarrow \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}, B_1 \rightarrow \begin{pmatrix} c & & \\ & -c & \\ & & \end{pmatrix}, B_2 \rightarrow \begin{pmatrix} & & d \\ & & \\ d & & \end{pmatrix},$$

$$E, x \rightarrow \begin{pmatrix} & e \\ e & \end{pmatrix}, E, y \rightarrow \begin{pmatrix} & e \\ e & \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

Невизначеність в орієнтації осей в площині (001) призводить до зміни виду тензорів. У поверненої на кут θ лабораторній системі координат x' і y' вищенаведені матриці набувають вигляду:

$$B_1(\theta) \rightarrow \begin{pmatrix} c \cos 2\theta & c \sin 2\theta \\ c \sin 2\theta & -c \cos 2\theta \end{pmatrix}, B_2(\theta) \rightarrow \begin{pmatrix} -d \sin 2\theta & d \cos 2\theta \\ d \cos 2\theta & d \sin 2\theta \end{pmatrix},$$

$$E, x(\theta) \rightarrow \begin{pmatrix} & e \cos \theta \\ e \cos \theta & e \sin \theta \end{pmatrix}, E, y(\theta) \rightarrow \begin{pmatrix} & -e \sin \theta \\ -e \sin \theta & e \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Матриця повносиметричного НП A_1 інваріантна щодо поворотів навколо осі [001]. У згоді з (2.2) невідповідність в орієнтації осей в базисної площини кристала приводить до зміни поляризаційних правил спостереження раманівських ліній, що відносяться до збуджень з різними НП. Зокрема, відбувається змішування B_1 і B_2 спектрів, які тепер спостерігаються як в паралельній комбінації поляризацій збуджуючого та розсіяного світла $x'x'$, так і в схрещеній $x'y'$. З одного боку це призводить до нероздільності спектрів B_1 та B_2 симетрії, але з іншого – дозволяє відокремити спектри симетрії A_1 від B_1 (і/або B_2). Поляризація zz є «чистою» для A_1 мод, всі інші моди в ній заборонені. Може здатися, що цю властивість можна використати для селекції мод A_1 типу в інших поляризаціях. Однак в даному випадку виникає ускладнення, пов'язане з тим, що полярний характер A_1 мод призводить до розщеплення частот їх поздовжніх (ЛО) та поперечних (ТО) компонент. У непрозорих кристалах, де техніка зворотного або квазі-зворотного розсіяння є найбільш прийнятною, спостереження ЛО і ТО компонент полярних мод залежить від геометрії експерименту. Для описаних вище зразків досліджуваного кристала можливі геометрії і активність полярних мод зведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1. Представлення коливальних мод $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в термінах «внутрішніх» та «зовнішніх» ступенів свободи іонних комплексів $(\text{VO}_4)^{3-}$ та трансляційних ступенів свободи точкових іонів Sr^{2+} та Ni^{2+} в рамках просторової групи $I4_1cd$ з 8 формульними одиницями на елементарну комірку.

Іони, моди		НП
Sr^{2+} , трансляції		$1A_1+1A_2+1B_1+1B_2+4E$
Ni^{2+} , трансляції		$3A_1+3A_2+3B_1+3B_2+6E$
$(\text{VO}_4)^{3-}$, трансляції		$3A_1+3A_2+3B_1+3B_2+6E$
$(\text{VO}_4)^{3-}$, обертання		$3A_1+3A_2+3B_1+3B_2+6E$
граткові оптичні		$9A_1+10A_2+10B_1+10B_2+21E$
граткові акустичні		A_1+E
	$v_1 (A_1)$	$1A_1+1A_2+1B_1+1B_2+2E$
$(\text{VO}_4)^{3-}$,	$v_2 (E)$	$2A_1+2A_2+2B_1+2B_2+4E$
внутрішні	$v_3 (F_2)$	$3A_1+3A_2+3B_1+3B_2+6E$
	$v_4 (F_2)$	$3A_1+3A_2+3B_1+3B_2+6E$
$(\text{VO}_4)^{3-}$, внутрішні (усі)		$9A_1+9A_2+9B_1+9B_2+18E$

Таблиця 2.2. Правила відбору по поляризації для раман-активних фононів при квазі-зворотній геометрії розсіяння світла, що використовується в експерименті. Позначення: q - напрямок хвильового вектора фонона, e_i і e_s - поляризації збуджуючої та розсіяною світлових хвиль, відповідно, $\alpha = \cos\theta$, $\beta = \sin\theta$. Інтенсивності розсіяння дані в позначеннях компонент тензорів з (2.1).

q	e_i	e_s	A_1	E	B_1	B_2
(0,0,1)	$(\alpha,\beta,0)$	$(\alpha,\beta,0)$	a^2 (LO)		$(\alpha^2-\beta^2)^2c^2$	$4(\alpha\beta)^2d^2$
(0,0,1)	$(\alpha,\beta,0)$	$(\beta,-\alpha,0)$			$4(\alpha\beta)^2c^2$	$(\alpha^2-\beta^2)^2d^2$
$(\alpha,\beta,0)$	(0,0,1)	(0,0,1)	b^2 (TO)			
$(\alpha,\beta,0)$	$(\beta,-\alpha,0)$	(0,0,1)			e^2 (TO)	

З таблиці 2.2, зокрема, видно, що в zz поляризації, де спостерігаються тільки A_1 моди, присутні тільки їх ТО компоненти. В той час як в $x'x'$ поляризації разом із смугами, що відповідають B_1 і B_2 фононам, A_1 моди представлені тільки їх LO компонентами. Таким чином, A_1 моди, що володіють великою силою осцилятора і, тому, великим ТО–ЛО розщепленням, в спектрах з zz і $x'x'$ поляризаціями будуть спостерігатися з різними частотами.

2.2.2. Структура раманівського спектра і молекулярні коливання $(VO_4)^{3-}$.

Вільний іон $(VO_4)^{3-}$ має тетрагональну структуру і описується точковою групою T_d . Він володіє 9 внутрішніми ступенями свободи, які групуються в 4 моди, що перетворюються по НП групи T_d як: $A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + 2F_2(\nu_3 + \nu_4)$. Дві з них належать до так званих симетричного $A_1(\nu_1)$ і асиметричного $F_2(\nu_3)$ валентних мод, в яких рух атомів відбувається в основному вздовж напрямку валентних зв'язків V–O. Ці моди апіорі мають найвищі частоти. Дві моди VO_4 тетраедра, що залишилися, – це симетрична $E(\nu_2)$ і асиметрична $F_2(\nu_4)$ деформації валентних кутів (кутів між валентними зв'язками). У вільному комплексі їх частоти виявляються дуже близькими і майже вдвічі меншими в порівнянні з валентної модою ν_1 . В різних кристалічних об'єктах характерні діапазони частот перерахованих вище мод такі: $A_1(\nu_1) - 800-900$, $E(\nu_2) - 300-450$, $F_2(\nu_3) - 700-900$, $F_2(\nu_4) - 300-450$ cm^{-1} [83, 84, 85, 86, 87, 88, 89]. По вимірам [90] у водних розчинах солей, що вміщують $(VO_4)^{3-}$ комплекси, частоти мають значення: $A_1(\nu_1) - 826 \pm 1$, $F_2(\nu_3) - 804 \pm 4$ cm^{-1} , $E(\nu_2)$ і $F_2(\nu_4) - 336 \pm 2$ cm^{-1} .

Іони двовалентного кисню O^{2-} володіють достатньо великим іонним радіусом ~ 1.38 Å [91], так що структура оксидів часто може бути представленою як ґратка, що складена з цих щільноупакованих іонів, порожнини між якими зайняті йонами металів «малого» радіуса. $SrNi_2V_2O_8$ представляє собою саме таку структуру, де октаедричне оточення кожного Ni^{2+} іона складається з тих же O^{2-} іонів, які входять до складу шести різних $(VO_4)^{3-}$ комплексів. Октаедричні

комплекси перехідних металів також є популярними структурними одиницями, за допомогою яких можна представляти структури металооксидних сполук (див. рис. 2.1). Внутрішні коливання (NiO_6) октаедрів досягають частот 550 cm^{-1} [92, 93, 94], так що збереження індивідуальності *всіх* внутрішніх коливальних мод (VO_4)³⁻ тетраедрів стає сумнівним. Дивлячись на раманівський спектр $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, неважко переконатися, що він є розділеним на два діапазони: $50 - 500$ і $700 - 950 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2.2). Ясно також, що високочастотний діапазон в основному утворюють коливальні моди A_1 (ν_1) і F_2 (ν_3) восьми (VO_4)³⁻ тетраедрів, що містяться в примітивній комірі.

Тільки ці моди зберегли свою «молекулярну» індивідуальність, та виявляються відокремленими від низькочастотного діапазону коливань досить широкою енергетичною щілиною в $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$. Навпаки, валентні моди тетраедричних комплексів (VO_4)³⁻ опиняються в межах низькочастотного діапазону, утворюючи разом з іншими коливальними модами так званий «гратковий» спектр. Відповідно до табл. 2.1, високочастотний спектр повинен містити лінії, що відповідають фононам, які перетворюються по $4A_1+4B_1+4B_2+8E$ НП факторгрупи $4mm$ ($4A_2$ фонона неактивні в раманівському процесі). Гратковий діапазон раманівського спектра, відповідно, повинен містити $14A_1 + 15B_1 + 15B_2 + 31E$ смуг.

На рис. 2.3. приведені низькотемпературні спектри високочастотного діапазону в чотирьох комбінаціях поляризацій. Розкладення їх на окремі Лоренц-подібні спектральні форми представлено також. При низьких температурах найбільш інтенсивні A_1 лінії мають помітну асиметрію (рис. 2.3(а-г)), пов'язану з надмірністю сигналу в області високочастотного крила. По мірі підвищення температури разом з природним розширенням цих ліній відбувається і симетризація їх форми. Природа асиметрії спеціально не досліджувалася.

Частоти і віднесення всіх ідентифікованих ліній раманівського спектра високочастотного діапазону зібрані в таблиці 2.3. Дія кристалічного оточення низькою симетрії (загальна позиція) на комплекс (VO_4)³⁻ в структурі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ повинно призводити до зняття виродження ν_3 (F_2) моди тетраедра.

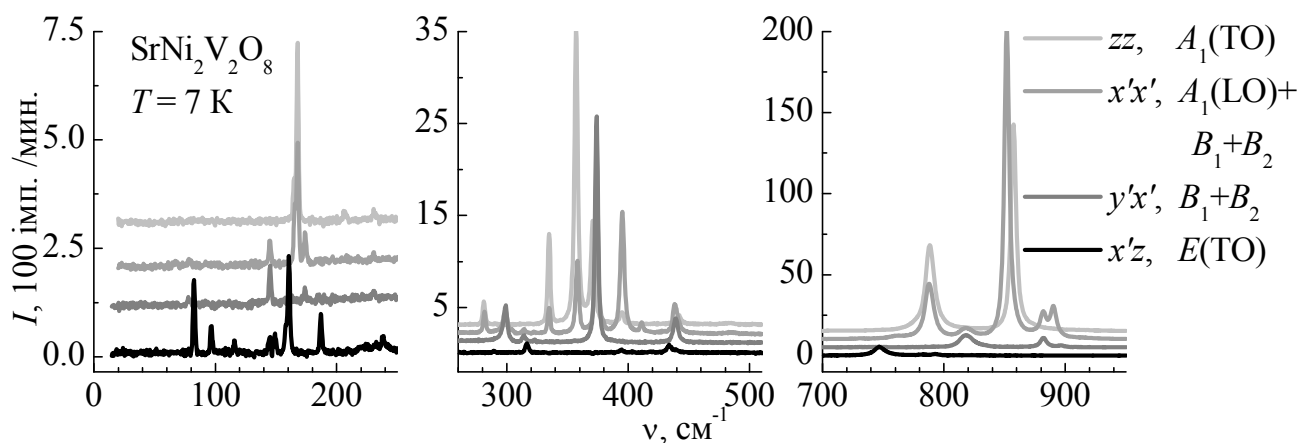


Рис. 2.2. Раманівський спектр монокристала $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ при $T = 7$ К в чотирьох поляризаціях. НП раман-активних фононних збуджень для кожної з поляризацій вказано на рисунку.

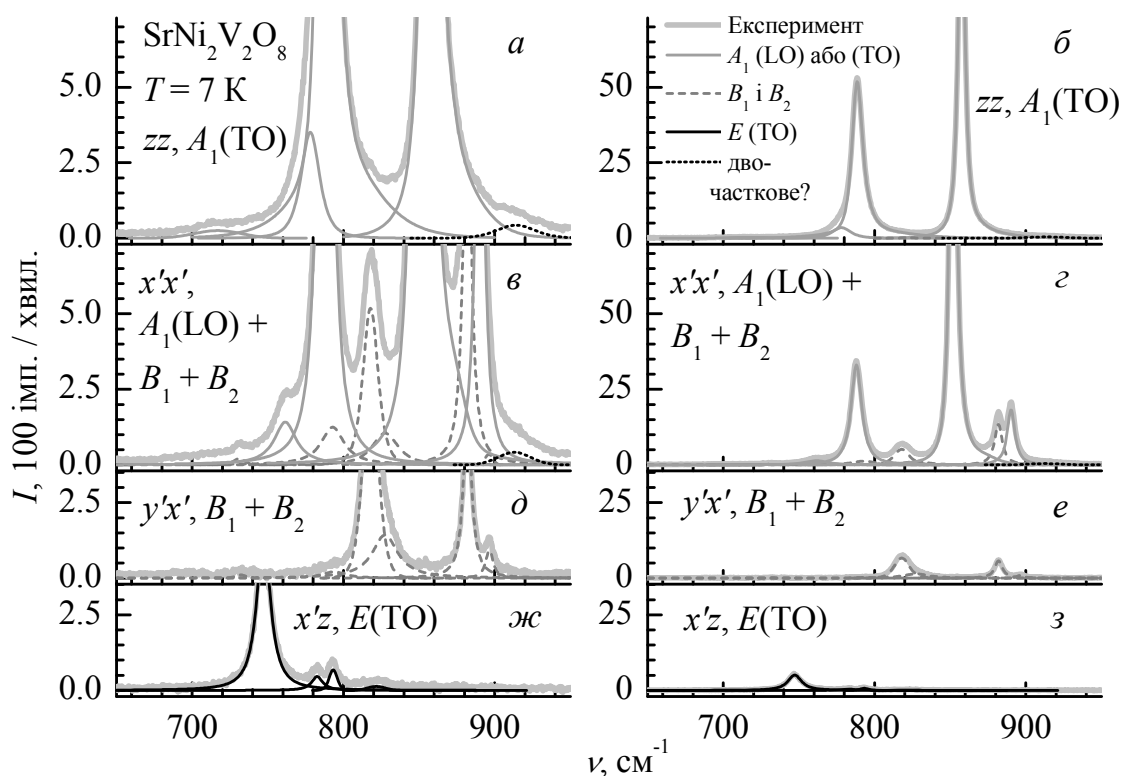


Рис. 2.3. Високочастотна ділянка раманівського спектра $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в області $\nu_1(A_1)$ і $\nu_3(F_2)$ коливальних мод комплексів $(\text{VO}_4)^{3-}$. Поляризації та відповідні їм симетрії мод вказано. Масштаби шкал інтенсивностей для лівих та правих панелей відрізняються в 10 разів.

Наявність 8 тетраедричних комплексів у примітивній комірці кристала призведе до 6 давидівських компонент від кожного зі ступенів свободи тетраедра. Компоненти розподіляються по п'яти НП $4mm$ факторгрупи кристала (див. табл. 2.1). В результаті, кожна ступінь свободи породить $A_1 + B_1 + B_2 + 2E$ раман-активних НП.

Спектр з zz поляризацією (рис. 2.3(а, б)), відповідний до A_1 (ТО) фононів, містить 5 ліній, 4 з яких є компонентами ν_1 (A_1) і ν_3 (F_2) валентних мод $(VO_4)^{3-}$ тетраедрів. Найбільш інтенсивна лінія розсіяння 857.5 см^{-1} повинна бути віднесена до ν_1 відповідно до її частотного становища. Сама високочастотна із спостережуваних в обговорюваному діапазоні смуг з частотою 914 см^{-1} «зайва» і найімовірніше є двочастковим збудженням. Ідентична смуга присутня і в $x'x'$ поляризованому спектрі, так що LO–TO розщеплення для неї практично відсутнє (рис. 2.3(в, г)). Спектр обговорюваної поляризації містить набір ліній, відповідних збуджень A_1 (LO), B_1 і B_2 мод. Моді симетрії типу B можуть бути ідентифіковані по відповідності із лініями спектра $y'x'$ поляризації (рис. 2.3(д, е)). Спектр з комбінацією поляризацій збуджуючого і розсіяного світла $x'z$ містить лінії, які відносяться до E (ТО) мод.

Найбільш інтенсивна лінія (ν_1) спостерігається з діагональними компонентами тензора розсіяння (поляризації zz і $x'x'$). Для неї характерна так звана «інверсія» LO–TO розщеплення (див. табл. 2.3). Початково, в рамках T_d симетрії вільного комплексу $(VO_4)^{3-}$, ця мода неполярна, не володіє електричним дипольним моментом. Мала величина її LO–TO розщеплення в кристалі знаходиться в повній відповідності з цією тезою. Інверсне ж розташування частот поздовжньо і поперечно поляризованих (по відношенню до хвильового вектора розповсюдження) фононів є результатом того, що енергія цієї полярної моди потрапляє в заборонену енергетичну щілину іншої полярної моди з великою силою осцилятора.

Таблиця 2.3. Частоти, інтегральні інтенсивності та віднесення раманівських ліній, що спостерігаються в діапазоні частот $\nu_1(A_1)$ і $\nu_3(F_2)$ внутрішніх коливальних мод тетраедричних комплексів $(VO_4)^{3-}$ в кристалі $SrNi_2V_2O_8$ при температурі 7 К.

частота, cm^{-1}	інтегральна інтенсивність, відн. од.	НП	поляризація	мода
717.0	200	$A_1(TO)$	zz	
761.6	780	$A_1(LO)$	$x'x'$	
731.5	45	B_1+B_2	$x'x'$	ν_3
	20	B_1+B_2	$y'x'$	
747.2	1700	$E(TO)$	$x'z$	
778.2	1300	$A_1(TO)$	zz	
890.2	3400	$A_1(LO)$	$x'x'$	
782.7	130	$E(TO)$	$x'z$	ν_3
793.2	100	$E(TO)$	$x'z$	
793.4	720	B_1+B_2	$x'x'$	
	120	B_1+B_2	$y'x'$	
788.0	8000	$A_1(LO)$	$x'x'$	
788.4	14000	$A_1(TO)$	zz	
817.9	1450	B_1+B_2	$x'x'$	ν_3
	1800	B_1+B_2	$y'x'$	
821.7	39	$E(TO)$	$x'z$	
827.5	560	B_1+B_2	$x'x'$	
	910	B_1+B_2	$y'x'$	
851.9	28000	$A_1(LO)$	$x'x'$	
857.5	20000	$A_1(TO)$	zz	
881.9	2500	B_1+B_2	$x'x'$	ν_1
	1100	B_1+B_2	$y'x'$	
896.3	45	B_1+B_2	$x'x'$	
	160	B_1+B_2	$y'x'$	
914.0	290	$A_1(TO)$	zz	двочаст-
912.9	220	$A_1(LO)$	$x'x'$	кова

Така ж «інверсія», але з набагато меншою величиною LO–TO розщеплення спостерігається також для іншої, менш інтенсивної лінії 788 см^{-1} , що походить від однієї з компонент моди ν_3 . Дипольна ж мода з великою силою осцилятора, вірогідно, також має походження від ν_3 моди $(\text{VO}_4)^{3-}$ тетраедра, і смуга відбиття від цієї моди відповідає розщепленню $778.2\text{ (TO)}\ 890.2\text{ (LO)}\text{ см}^{-1}$, що перекриває більшу частину обговорюваного діапазону частот.

Як згадувалося вище, кожна ступінь свободи тетраедричного комплексу, беручи до уваги ступені їх виродження, в кристалі повинна породжувати 4 різних одновимірних НП (A_1 , A_2 , B_1 , B_2) і 2 двовимірних (E). Таким чином, в обговорюваному високочастотному діапазоні, що породжується коливаннями ν_1 (A_1) і ν_3 (F_2) тетраедрів $(\text{VO}_4)^{3-}$, в раманівських спектрах повинно спостерігатися 4 групи ліній, кожна з котрих має бути представленою наборами НП $A_1 + B_1 + B_2 + 2E$. Зі спектрів, приведених на рис. 2.3, і даних табл. 2.3 видно, що виявлено всі 4 лінії симетрії A_1 , з 8 ліній симетрії B_1 або B_2 виявлено тільки 6, а для збуджень з симетрією E виявлено тільки 4 з 8 передбачуваних ліній.

2.2.3. Низькочастотний раманівський спектр $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$.

Низькочастотний «гратковий» спектр раманівського розсіяння не проявляє помітних аномалій в своїй температурній поведінці. Спектри цього діапазону в чотирьох комбінаціях поляризацій, що відповідають фононам різної симетрії, представлені на рис. 2.4. Список їх частот при температурі 7 К із зазначенням симетрії відповідного фононного збудження і поляризаційних правил відбору наведено в таблиці 2.4.

Загальна кількість спостережуваних при низьких температурах ліній істотно менше, ніж передбачає теоретико-груповий аналіз. Тільки 11 з 14 A_1 , 15 з 30 ($B_1 + B_2$), і 16 з 31 E фононних ліній виявлено в спектрах. Причиною такого дефіциту спостережуваних в раманівському спектрі ліній фононного походження може бути інтерференційне гасіння деяких з теоретично дозволених ліній внаслідок присутності в структурі кристала великої кількості однакових молекул.

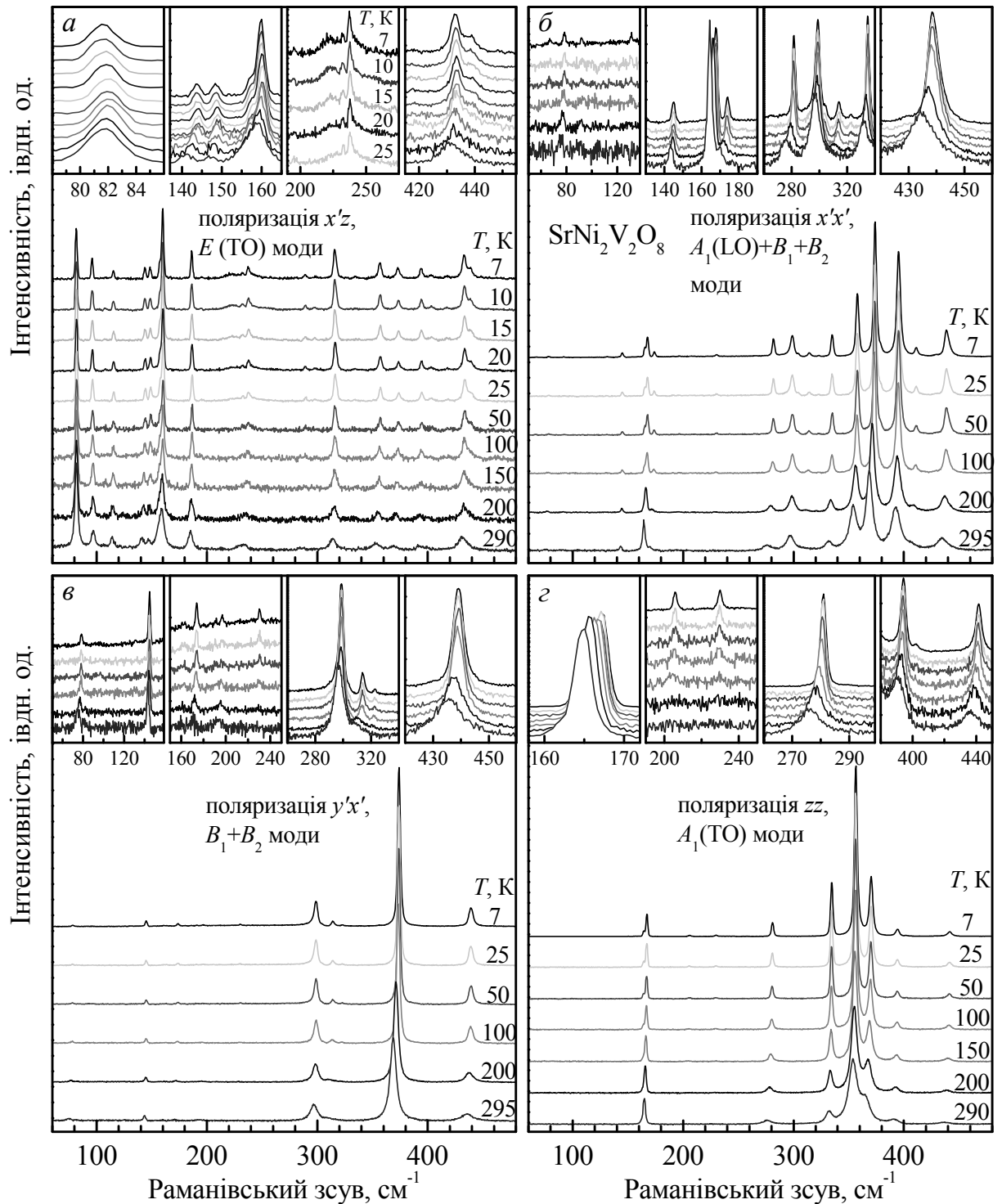


Рис. 2.4. Температурна еволюція низькочастотного діапазону раманівського спектра $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в поляризаціях: (а) $x'z$, $E(\text{TO})$; (б) $x'x'$, $A_1(\text{LO})+B_1+B_2$; (в) $y'x'$, B_1+B_2 ; (г) zz , $A_1(\text{TO})$. На вставках деякі спектральні особливості приведено у збільшеному масштабі. Спектри зсунуто вздовж шкали інтенсивностей так, що верхній кривій відповідає найнижча температура.

Таблиця 2.4. Частоти раманівських ліній (в cm^{-1}) низькочастотного діапазону спектра $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, що спостерігається при температурі 7 К. Віднесення збудження до визначеного типу симетрії ґрунтується на поляризаційних правилах відбору.

$A_1(\text{TO})$	$A_1(\text{LO})$	B_1+B_2	$E(\text{TO})$	$A_1(\text{TO})$	$A_1(\text{LO})$	B_1+B_2	$E(\text{TO})$
zz	$x'x'$	$x'x', y'x'$	$x'z$	zz	$x'x'$	$x'x', y'x'$	$x'z$
		78.5	81.7	280.9	281.8		289.2
		92.0	96.1			298.9	
		131.2	115.2			304.2	
		144.9	143.8			314.3	316.1
			148.6	334.5	334.9	322.7	
			157.1	356.6	358.0		
164.3	165.3		159.9	370.5	368.4	374.0	
167.2	167.8			394.3	395.3		394.3
		173.9		402.3	411.3		403.3
		190.9	186.5				417.2
205.8	–	196.7				431.1	433.2
229.9	230.2	230.4	232.3	441.5	483.7	439.2	
			238.0				

2.3. Симетрійні аспекти раманівської інтенсивності фононних збуджень в кристалі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$.

Інтенсивність раманівського розсіяння залежить від величини поляризованості, що індукується на частоті лазерного збудження відповідною модою кристала. Теоретико-груповий аналіз показує загальне число мод, базуючись на симетрії позицій, які займають іони в структурі кристала. Якщо фактична симетрія комплексів в структурі кристала (мається на увазі форма, орієнтація і тощо) буде вищою, ніж формальна, інтенсивність раманівського сигналу для певних мод може бути істотно пригнічена.

2.3.1. Моді $(\text{VO}_4)^{3-}$.

У структурі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ комплекси $(\text{VO}_4)^{3-}$ займають найбільш низькосиметричну, загальну, позицію, але їх локальні осі другого порядку, в

термінах спадкування T_d симетрії, орієнтовано в напрямках, близьких до власних осей кристала. Точніше, є дві групи тетраedrів, чії осі другого порядку практично точно паралельні кристалографічним напрямкам x і y . Тетраедри злегка повернені щодо цих виділених осей, як видно на рис. 2.5. Можна також врахувати невелике спотворення форми тетраедра вздовж його виділеної осі. Ці дві умови дають можливість ввести в розгляд малі параметри, що відображають низьку симетрію позиції тетраedrів.

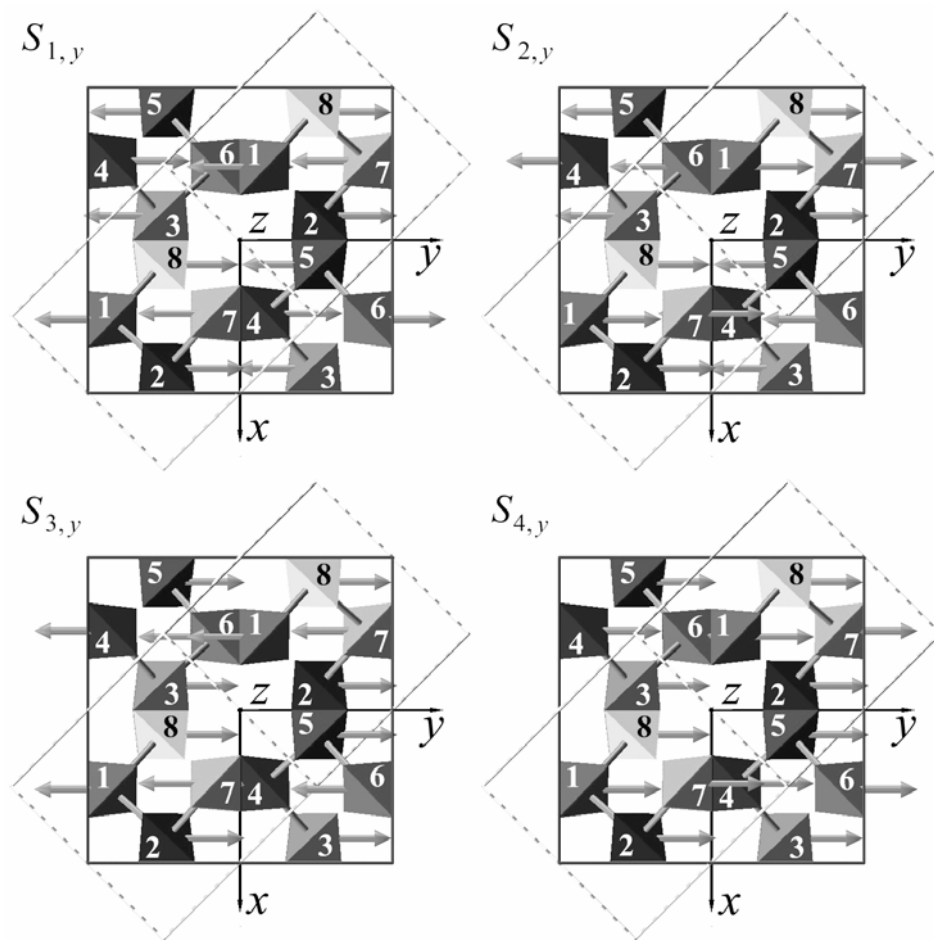


Рис. 2.5. Векторне представлення у компонент двомірних (E) мод в $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, що породжуються внутрішніми $\nu_3(F_2)$ коливаннями тетраедричних комплексів $(\text{VO}_4)^{3-}$. Цифрами позначено різні еквівалентні тетраедри, що входять до примітивної комірки кристала (нумерація використовується у виразі (2.5)). Примітивна комірка показана пунктиром.

Розглянемо окремий тетраедр VO_4 , чия виділена вісь має напрямок x . Відповідно до нумерації, наведеної на рис. 2.5, це тетраедр з набору $\{2, 3, 5, 8\}$. В описаному наближенні поляризованості, що відносяться до його власних внутрішніх мод, виражаються наступним чином:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{mol}^{A_1}(A_1) &= \begin{pmatrix} a + \Delta_a & & \\ & a & \\ & & a \end{pmatrix}, & \alpha_{mol}^{A_1}(E(1)) &= \begin{pmatrix} -2b & & \\ & b & \\ & & b \end{pmatrix}, \\
 \alpha_{mol}^{B_1}(E(2)) &= \begin{pmatrix} 0 & & \\ \sqrt{3}b & \delta_b & \\ & \delta_b & -\sqrt{3}b \end{pmatrix}, & \alpha_{mol}^{B_2(x)}(F_2(x)) &= \begin{pmatrix} 0 & & \\ & \delta_c & c \\ & c & -\delta_c \end{pmatrix}, \\
 \alpha_{mol}^{E(y)}(F_2(y)) &= \begin{pmatrix} & \delta_d & d \\ \delta_d & & \\ d & & \end{pmatrix}, & \alpha_{mol}^{E(z)}(F_2(z)) &= \begin{pmatrix} & d & -\delta_d \\ d & & \\ -\delta_d & & \end{pmatrix}, \tag{2.3}
 \end{aligned}$$

де доданок Δ_a і різниця між c і d виникають через згадане аксіальне спотворення тетраедра вздовж x ; величини δ_b , δ_c і δ_d враховують розворот довкола осі x . Використовуючи це наближення і координати симетрії для мод кристала, що перетворюються за одновимірними НП, випишемо поляризованості, що породжуються A_1 , E та F_2 модами тетраедрів:

$$\begin{aligned}
 \alpha_{cryst}^{A_1}(A_1) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} 2a + \Delta_a & & \\ & 2a + \Delta_a & \\ & & 2a \end{pmatrix}, & \alpha_{cryst}^{B_1}(A_1) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} \Delta_a & & \\ & -\Delta_a & \\ & & 0 \end{pmatrix}, \\
 \alpha_{cryst}^{A_1}(E(1)) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} -b & & \\ & -b & \\ & & 2b \end{pmatrix}, & \alpha_{cryst}^{B_1}(E(1)) &= 3\sqrt{2} \begin{pmatrix} -b & & \\ & b & \\ & & 0 \end{pmatrix}, \\
 \alpha_{cryst}^{A_1}(E(2)) &= \sqrt{6} \begin{pmatrix} b & & \\ & b & \\ & & -2b \end{pmatrix}, & \alpha_{cryst}^{B_1}(E(2)) &= \sqrt{6} \begin{pmatrix} b & & \\ & -b & \\ & & 0 \end{pmatrix}, \\
 \alpha_{cryst}^{A_1}(F_2(x)) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} \delta_c & & \\ & \delta_c & \\ & & -2\delta_c \end{pmatrix}, & \alpha_{cryst}^{B_1}(F_2(x)) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} -\delta_c & & \\ & \delta_c & \\ & & 0 \end{pmatrix},
 \end{aligned}$$

$$\alpha_{cryst}^{B_2}(F_2(y)) = 2\sqrt{2} \begin{pmatrix} \delta_d \\ \delta_d \end{pmatrix}, \quad \alpha_{cryst}^{B_2}(F_2(z)) = 2\sqrt{2} \begin{pmatrix} d \\ d \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

В даних виразах верхній індекс позначає НП, за яким перетворюється мода в кристалі, а символ в дужках містить позначення НП моди вільного тетраедричного комплексу симетрії T_d . Дворазово вироджені моди E кристала мають тільки xz (zx) і yz (zy) недіагональні ненульові компоненти тензора поляризованості. Вони, відповідно, можуть походити тільки з тих мод молекул, чії поляризованості в глобальній (кристалічній) системі координат містять відповідні компоненти. З (2.3) відразу випливає, що помітна раманівська інтенсивність в обговорюваних E модах може відбуватися тільки з $E(2)$, $F_2(x)$, $F_2(y)$ і $F_2(z)$ молекулярних коливань. Теоретично ці 4 ступеня свободи генерують 8 E мод в кристалі, але тільки половина з них має ненульову поляризованість, що приводить до раманівського розсіяння.

Для ілюстрації цього ефекту розглянемо приклад з $F_2(x)$ і $F_2(y)$ молекулярними ступенями свободи. Ці моди полярні, що робить зручним їх векторне графічне представлення, показане на рис. 2.5. Компоненти xz кристалічної поляризованості (zx – аналогічно) для мод, зображених на рис. 2.5, в позначеннях компонент тензорів (2.4) виражаються наступним чином:

$$\begin{aligned} \alpha_{cryst}^{xz}(S_1) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha_1^{yz} + \alpha_4^{yz} + \alpha_6^{yz} + \alpha_7^{yz} + \alpha_2^{xz} + \alpha_3^{xz} + \alpha_5^{xz} + \alpha_8^{xz}) = \sqrt{2}(c + d), \\ \alpha_{cryst}^{xz}(S_2) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha_1^{yz} + \alpha_4^{yz} + \alpha_6^{yz} + \alpha_7^{yz} - \alpha_2^{xz} - \alpha_3^{xz} - \alpha_5^{xz} - \alpha_8^{xz}) = \sqrt{2}(c - d), \\ \alpha_{cryst}^{xz}(S_3) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha_1^{yz} - \alpha_4^{yz} - \alpha_6^{yz} + \alpha_7^{yz} + \alpha_2^{xz} - \alpha_3^{xz} - \alpha_5^{xz} + \alpha_8^{xz}) = 0, \\ \alpha_{cryst}^{xz}(S_4) &= \frac{1}{2\sqrt{2}}(\alpha_1^{yz} - \alpha_4^{yz} - \alpha_6^{yz} + \alpha_7^{yz} - \alpha_2^{xz} + \alpha_3^{xz} + \alpha_5^{xz} - \alpha_8^{xz}) = 0. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Як видно, моди S_3 і S_4 виявляються «німими» внаслідок орієнтації однієї з осей другого порядку тетраедричних комплексів близько до кристалографічних

напрямків в базисній площині кристала. Мода S_2 також очікується малоінтенсивною, оскільки, як зазначалося вище, $c \approx d$. Всі ненульові тензори поляризованості дворазово вироджених мод кристала, що породжуються внутрішніми модами тетраедричних комплексів, виписані нижче.

$$\begin{aligned}
 \alpha_{cryst}^{E(x)}(F_2(x, y)) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} & d+c \\ d+c & \end{pmatrix}, & \alpha_{cryst}^{E(y)}(F_2(x, y)) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} & d+c \\ & d+c \end{pmatrix}, \\
 \alpha_{cryst}^{E(x)}(F_2(x, y)) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} & d-c \\ d-c & \end{pmatrix}, & \alpha_{cryst}^{E(y)}(F_2(x, y)) &= \sqrt{2} \begin{pmatrix} & d-c \\ & d-c \end{pmatrix}, \\
 \alpha_{cryst}^{E(x)}(F_2(z)) &= 2 \begin{pmatrix} & -\delta_d \\ -\delta_d & \end{pmatrix}, & \alpha_{cryst}^{E(y)}(F_2(z)) &= 2 \begin{pmatrix} & -\delta_d \\ & -\delta_d \end{pmatrix} \\
 \alpha_{cryst}^{E(x)}(E(2)) &= 2 \begin{pmatrix} & \delta_b \\ \delta_b & \end{pmatrix}, & \alpha_{cryst}^{E(y)}(E(2)) &= 2 \begin{pmatrix} & \delta_b \\ & \delta_b \end{pmatrix}. \tag{2.6}
 \end{aligned}$$

Результати проведеного аналізу інтенсивностей раманівських ліній, що походять від внутрішніх мод різної симетрії VO_4 тетраедрів, зведені в таблиці 2.5.

Що стосується $A_1(\nu_1)$ і $F_2(\nu_3)$ мод високочастотного діапазону раманівського спектра, то тільки одна A_1 мода, яка походить з ν_1 , і по одній B_2 і E моді, що походять з ν_3 , очікуються бути інтенсивними, якщо вважати, що їх здатність до поляризації має чисто внутрішньомолекулярне походження. Беручи до уваги слабкі відхилення форми тетраедрів від ідеальної і орієнтації їх осей від кристалографічних напрямків, малоінтенсивні лінії симетрії $A_1(\nu_3)$, $B_1(\nu_1)$, $B_1(\nu_3)$, $B_2(\nu_3)$ і $2 E(\nu_3)$ можуть бути додані в список спостережуваних. Порівняння з експериментом демонструє частковий збіг з моделлю. Так в високочастотному

спектрі E коливань спостерігається одна інтенсивна і три слабкі лінії, що відрізняється від розрахункового передбачення на одну слабку лінію.

Таблиця 2.5. Розрахункові інтенсивності раманівських ліній, породжуваних внутрішніми модами тетраедричних комплексів $(VO_4)^{3-}$ в кристалі $SrNi_2V_2O_8$, в різних поляризаціях. Перша колонка містить символи НІ Фактор-група $4mm$ кристала, симетрія мод вільного тетраедра (T_d) вказана в дужках.

	xx	yy	zz
$A_1(A_1)$	$(2a+\Delta_a)\sqrt{2}$	$(2a+\Delta_a)\sqrt{2}$	$2a\sqrt{2}$
$A_1(F_2(x))$	$\delta_c\sqrt{2}$	$\delta_c\sqrt{2}$	$-2\delta_c\sqrt{2}$
$A_1(E(1))$	$-b\sqrt{2}$	$-b\sqrt{2}$	$2b\sqrt{2}$
$A_1(E(2))$	$b\sqrt{6}$	$b\sqrt{6}$	$-2b\sqrt{6}$
$B_1(A_1)$	$\Delta_a\sqrt{2}$	$-\Delta_a\sqrt{2}$	
$B_1(E(1))$	$-3b\sqrt{2}$	$3b\sqrt{2}$	
$B_1(E(2))$	$b\sqrt{6}$	$-b\sqrt{6}$	
$B_1(F_2(x))$	$-\delta_c\sqrt{2}$	$\delta_c\sqrt{2}$	
	$xy=yx$	$xz=zx$	$yz=zy$
$B_2(F_2(z))$	$2d\sqrt{2}$		
$B_2(F_2(y))$	$2\delta_d\sqrt{2}$		
$E(E(2))$		$2\delta_b$	$2\delta_b$
$E(F_2(x,y))$		$(d+c)\sqrt{2}$	$(d+c)\sqrt{2}$
$E(F_2(x,y))$		$(d-c)\sqrt{2}$	$(d-c)\sqrt{2}$
$E(F_2(z))$		$-2\delta_d$	$-2\delta_d$

Відповідно до моделі в області частот моди ν_1 тетраедричного комплексу раманівський спектр E поляризації не повинен містити наявних ліній, що повністю узгоджується з експериментом. Аналіз також передбачає 4 $B_{1,2}$ лінії з

найбільш інтенсивною компонентою в частотному діапазоні ν_3 моди. Експериментально спостерігається *дві* інтенсивні та *чотири* слабкі лінії. Одна з інтенсивних ліній близька за частотою до моди ν_1 . Це може означати, що доданок Δ_a в діагональній компоненті молекулярної поляризованості (2.3) має достатньо велике значення. Це цілком закономірно, оскільки велика сама по собі константа a , в порівнянні з усіма іншими в виразах (2.3), що впливає з переваги інтенсивності $A_1(\nu_1)$ лінії в раманівському спектрі (див. рис. 2.3). У діагональній zz поляризації (A_1 моди) присутні дві інтенсивні лінії, близькі по частоті до ν_1 та ν_3 мод вільного VO_4 тетраедра.

Аналіз передбачає менш інтенсивну лінію в області частот ν_3 мод, спостереження якої зобов'язане малої компоненті δ_c , пов'язаної з нахилом тетраедра щодо базисної площини кристала. Порівняння інтенсивність з лінією $A_1(\nu_1)$ моди не може бути пояснена в рамках запропонованої простої моделі, де поляризованість має чисто молекулярне походження. Реальна ситуація може бути значно складнішою. Експериментальне спостереження дозволяє зробити висновок, що або деякі внутрішні моди молекулярного комплексу сильно поляризують кристалічне оточення, симетрія якого вже не може бути зведеною до більш високого ступеня, або виникає сильний зв'язок між ν_1 і ν_3 модами в спотвореному тетраедрі, що сприяє «підкачуванню» поляризованості слабкою лінії за рахунок більш потужною. Не дивлячись на сильно спрощений характер, модельні розрахунки, проте, демонструють, що присутність великої кількості комплексів $(\text{VO}_4)^{3-}$ в кристалічній структурі може призводити до інтерференційного гасіння поляризованості, пов'язаної з їх колективними коливаннями, яке виражається в неспостережуваності частини раманівських ліній, що слідує з теоретико-групового аналізу.

Внутрішні моди $E(\nu_2)$ та $F_2(\nu_4)$ тетраедра $(\text{VO}_4)^{3-}$, частоти яких лежать вже в «гратковій» області раманівського спектра кристала, згідно модельному розрахунку, повинні породжувати $3A_1+5B_{1,2}+4E$ ліній, включаючи малоінтенсивні (див. таблицю 2.5). Згадуючи теоретико-груповий розрахунок

для цих мод $5A_1+10B_{1,2}+10E$ з таблиці 2.1, отримуємо передбачення тільки близько половини ліній цього походження, що детектуються в спектрі.

2.3.2. Моді, пов'язані з Ni^{2+} та Sr^{2+} ступенями свободи.

Іони Sr^{2+} займають в структурі кристала позиції з локальної симетрією C_2 . Формально $A_1+A_2+B_1+B_2+4E$ мод породжуються їх ступенями свободи (таблиця 2.1). Координація кожного іона Sr^{2+} складається з 8 іонів кисню. Причому вони формують координацію, геометрична форма якої з достатнім ступенем точності має більш високу симетрію, ніж симетрія позиції Sr^{2+} . Кисневий «багатогранник» близький до симетрії C_{2v} з виділеною віссю уздовж кристалографічного напрямку c (вісь z). Рис. 2.6 ясно показує правомірність обраного наближення.

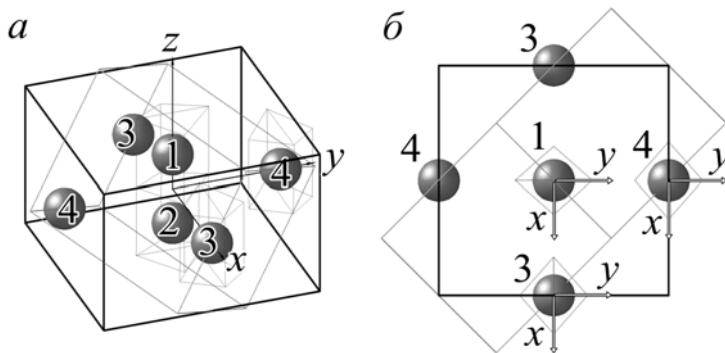


Рис. 2.6. Структура кисневого оточення Sr^{2+} (а), і її проекція на базисну площину (б) в $SrNi_2V_2O_8$, за даними [79]. Нумерація атомів та локальні системи координат використовуються при розрахунках.

Тензори поляризованості, що пов'язані з коливаннями іонів Sr^{2+} в C_{2v} локальній симетрії оточення, мають наступний вигляд:

$$\alpha_{z,1,2}(A_1) = \begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix}, \quad \alpha_{x,1,2}(B_1) = \begin{pmatrix} & e & \\ & & \\ e & & \end{pmatrix}, \quad \alpha_{y,1,2}(B_2) = \begin{pmatrix} & & f \\ & & \\ & f & \end{pmatrix},$$

$$\alpha_{z,3,4}(A_1) = \begin{pmatrix} b & & \\ & a & \\ & & c \end{pmatrix}, \quad \alpha_{x,3,4}(B_1) = \begin{pmatrix} & f & \\ & & \\ f & & \end{pmatrix}, \quad \alpha_{y,3,4}(B_2) = \begin{pmatrix} & & e \\ & & \\ & e & \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

У позначеннях тензорів $\alpha_{i,n,m}(K)$ $i = x, y, z$ – напрям зсувів, n, m – номери атомів у примітивній комірці згідно зі схемою рис. 2.6, K – НП моди в рамках C_{2v} симетрії.

Слід звернути увагу на те, що для пар іонів (1, 2) і (3, 4) навколишні їх кисневі поліедри стиснуті уздовж різних осей, x і y . Це враховано в позначеннях компонент тензорів (2.7) (порівняйте верхній і нижній рядки (2.7)). Результати підсумовування локальних поляризованостей з (2.7) для нормальних мод, породжуваних зсувами Sr^{2+} в кристалі, зведені в таблиці 2.6. Як видно, тільки $A_1 + B_1 + 2E$ Sr^{2+} моди очікуються бути спостережуваними в раманівському розсіянні. Дефіцит складає $B_2 + 2E$ мод. Відзначимо, що тензори (2.7) взагалі не містять недиагональних компонент xy (і yx), тобто в обраному наближенні відсутні джерела, що породжують раманівську інтенсивність моди B_2 .

Таблиця 2.6. Компоненти раманівського тензора, розраховані для ступенів свободи іонів Sr^{2+} і Ni^{2+} у кристалі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Символи x, y, z в першій колонці позначають напрямки зсувів іонів у відповідній моді кристала.

	xx	yy	zz
A_1, z	$(a+b)\sqrt{2}$	$(a+b)\sqrt{2}$	$c2\sqrt{2}$
B_1, z	$(a-b)\sqrt{2}$	$-(a-b)\sqrt{2}$	
	$xy=yx$	$xz=zx$	$yz=zy$
E, x		$(e+f)\sqrt{2}$	
E, y			$(e+f)\sqrt{2}$
E, x		$(e-f)\sqrt{2}$	
E, y			$(e-f)\sqrt{2}$

Кисневе оточення іонів Ni^{2+} у структурі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ виглядає як злегка спотворений октаедр [79] (рис. 2.7). Аналогічно Sr^{2+} можна приблизно описати симетрію найближчого оточення Ni^{2+} іонів як C_{2v} . Вісім комплексів, що входять до складу примітивної комірки, діляться на дві групи $\{1, 4, 6, 7\}$ і $\{2, 3, 5, 8\}$ (рис. 2.7), тензори поляризованостей яких аналогічні (2.7). Результуючі поляризованості розраховуються подібно до того, як це було проведено для Sr^{2+} ступенів свободи. Не дивлячись на вдвічі більшу кількість іонів Ni^{2+} у хімічній

формулі, симетрійні обмеження, що впливають із застосованої моделі, ефективно редукують їх число. В результаті очікувана кількість інтенсивних раманівських ліній виявляється такою же, як для чотирьох іонів Sr^{2+} (див. таблицю 2.6). «Симетрійне» придушення раманівської інтенсивності в цьому випадку призводить до ще більшого очікуваного дефіциту ліній в спектрі розсіяння світла. Для ступенів свободи іонів Ni^{2+} цей дефіцит становить вже $2A_1+2B_1+3B_2+4E$.

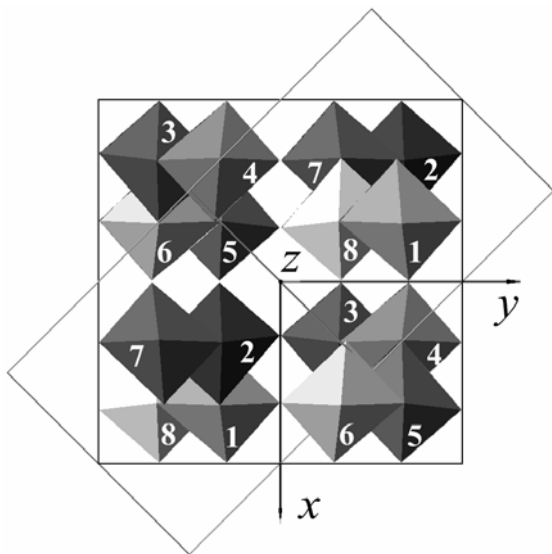


Рис. 2.7. Структура Ni^{2+} координації в кристалі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в проекції на базисну площину, за даними [79]. Нумерація октаедрів застосовувалася при обчисленнях.

Підсумовуючи передбачуваний дефіцит спостережуваних ліній в «ґратковій» області спектра, отримуємо $4A_1 + 11B_{1,2} + 12E$. Цей результат знаходиться в добрій згоді з дефіцитом експериментальним, який становить в цьому частотному діапазоні спектра $3A_1 + 15B_{1,2} + 15E$ ліній. Слід зазначити, що запропонований аналіз не включав обертальні і трансляційні ступені свободи VO_4 тетраедрів, раманівський сигнал від яких також може виявитися зникаюче слабким для деяких мод.

2.4. Збудження магнітної природи в холдейнівській фазі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$.

2.4.1. Магнітна структура та спектр магнітних збуджень $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$.

Як згадувалось у приамбулі до розділу, спектри збуджень ізольованого холдейнівського ланцюжка досліджувались багатьма авторами. Згідно з [60]

(див. рис. 2.8), в $k = 0$ найнижчі збудження представляють собою двочастковий континуум, що розвивається від найнижчої енергії 2Δ . При $k = \pi/a$ в спектрі присутнє одностаткове збудження з енергією Δ . Вище по шкалі енергій в цій точці ЗБ, починаючи з 3Δ , розвивається трьччастковий континуум. Одностаткова гілка досягає свого максимуму $\sim 6.7\Delta$ ($\sim 2.75J$) поблизу $k = 0.5\pi/a$. Хвильовий вектор, в якому гілка одностаткових збуджень «відщеплюється» від двочасткового континуума, по оцінкам має значення $k_c \approx (0.235 \pm 0.005)\pi/a$ (тут a – відстань між вузлами магнітного ланцюжка).

В реальних системах практично завжди присутня взаємодія між ланцюжками і анізотропія, що змінює картину формування спектрів збуджень. Вплив міжланцюжкових обмінних взаємодій J_{\perp} і одноіонної анізотропії D на основний стан і величину щілини, що відокремлює збуджені стани, вивчалися в різних теоретичних підходах [59, 70, 95, 96, 97]. Границі між неупорядкованим (спін-рідинним) і 3D упорядкованими станами на так званій DJ діаграмі Сакаї-Такахаші [70], представленої на рис. 2.9, є лініями квантових фазових переходів.

Магнітна структура сполуки $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ багато в чому є відображенням його кристалічної структури, що містить простягнуті вздовж осі c гвинтові ланцюжки парамагнітних іонів Ni^{2+} ($S = 1$), структуру яких можна представити у вигляді з'єднаних загальними ребрами октаєдрів NiO_6 (див. рис. 2.1). Слід зазначити, що іони V^{5+} , які входять в склад молекулярних груп $(\text{VO}_4)^{3-}$, в цій сполуці діамагнітні ($S = 0$). Всього в елементарній комірці міститься 4 ланцюжка, два з яких мають лівий, а два інші – правий гвинт [76] (рис. 2.10). Інтуїтивно здається, що домінуюча суперобмінна взаємодія між парамагнітними центрами всередині ланцюжків відбувається через загальні іони кисню по схемі $\text{Ni} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right) \text{Ni}$.

Цей узагальнений обмінний шлях представлений лініями, що з'єднують парамагнітні іони, на рис. 2.10. Міжланцюжкова суперобмінна взаємодія здійснюється через кілька проміжних іонів, що входять до складу комплексів VO_4 .

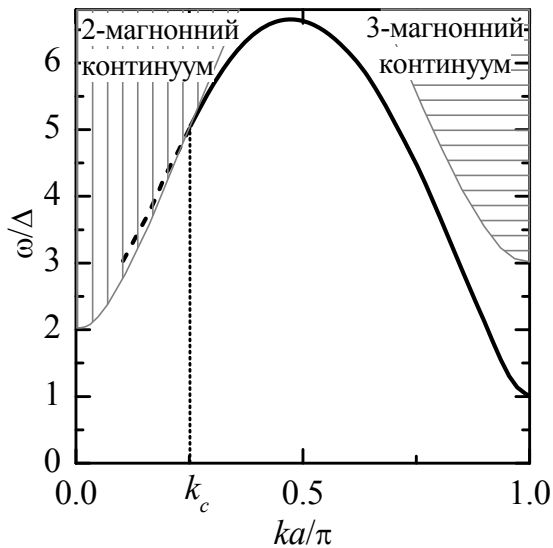


Рис. 2.8. Закони дисперсії одномагнетонної гілки (суцільна чорна лінія), дво- та тримагнетонні збудження (заштриховані області) холдейнівського антиферромагнетного ланцюжка спінів $S=1$. Багаточасткові збудження вищих ступенів не показано. Адаптовано з [60].

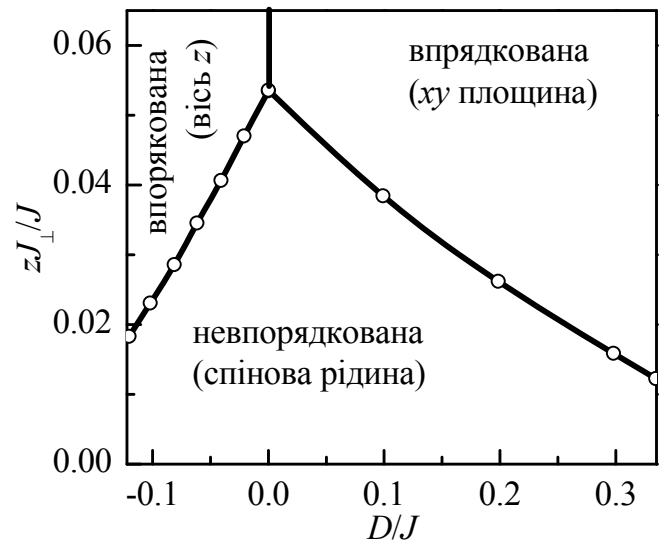


Рис. 2.9. Діаграма Сакаї-Такахаші [70]. На осях: z – число сусідніх ланцюжків, що обмінно взаємодіють між собою з ефективною константою J_{\perp} , J – константа внутрішньоланцюжкового обміну, D – енергія одноіонної анізотропії.

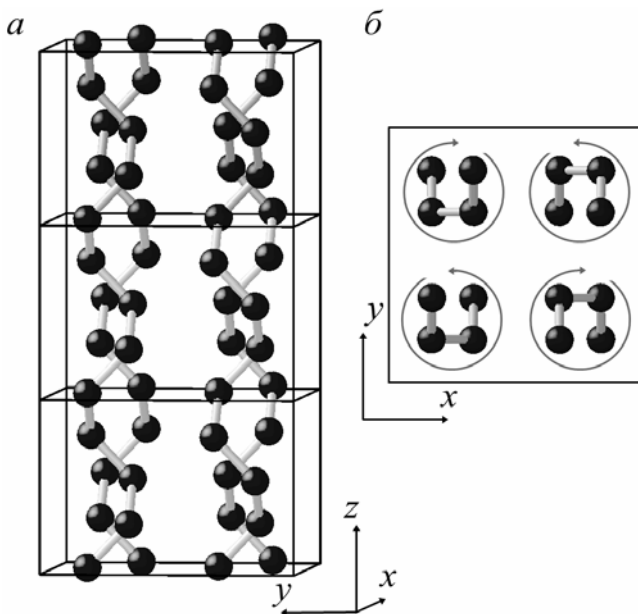


Рис. 2.10. Ланцюжки обмінно-зв'язаних іонів Ni^{2+} в структурі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ (а). Проекція ланцюжків з однієї елементарної комірки на базисну площину з позначенням напрямку закручування «гвинта» (б). Адаптовано з [76].

Тут слід зробити відступ, що стосується інтерпретації значень хвильових векторів уздовж осі кристала. Всі висновки, представлені вище, стосувалися модельного уявлення про одновимірний ланцюжок спінів. Відповідно, одновимірний хвильовий вектор ланцюжка, що позначається символом k , мав періодичність $2\pi/a$. В кристалі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, як було підкреслено вище, ланцюжки мають гвинтову форму, тому їх вектор трансляції складає $4a$ (в даному випадку під a мається на увазі z -ва проекція відрізка, що з'єднує сусідні іони Ni^{2+} у ланцюжку).

З точки зору розрахунків енергетичного спектра магнітних збуджень в обмінному наближенні важлива лише топологія обмінних зв'язків між вузлами. Для розрахунків же спектроскопічних сприйнятливостей різного типу потребується врахування структурного фактора, де ці відмінності знайдуть своє віддзеркалення. Надалі для позначення хвильового вектора в моделі «випрямлених» ланцюжків використовуватиметься символ q_{chain} , символ k буде збережено для позначення хвильового вектора в ЗБ реального кристала. Його періодичність складає $0.5\pi/a$, і всі значення $q_{\text{chain}} = 0.25n\pi/a$ ($n = 0 \dots 4$) відповідають центру ЗБ кристала $k = 0$.

В перших експериментальних роботах по дослідженню магнітних властивостей $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, виконаних на порошкових зразках [73, 71], були виявлені ознаки магнітного 3D впорядкування при температурах нижче ~ 7 К. Пізніші експерименти [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80] переконливо показали, що в $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ аж до температур 1.5 К зберігається немагнітний синглетний основний стан. Інтригуючим є те, що на відміну від небагатьох відомих в даний час ланцюжкових $S = 1$ систем*, ця сполука і її ізоструктурний аналог $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [71, 73, 98] знаходяться поблизу лінії квантових переходів, що робить їх всебічні експериментальні дослідження важливими як з точки зору спостереження явищ, так і перевірки адекватності теоретичних моделей.

* До таких відносяться: CsNiCl_3 , RbNiCl_3 , що потерпають перехід в магнітовпорядкований стан; $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$ (NENP), $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{N}_3(\text{PF}_6)$ (NDMAP), AgVP_2S_6 і Y_2BaNiO_5 , які зберігають немагнітний стан через вкрай слабкий міжланцюжковий обмінний зв'язок.

Аналіз результатів досліджень по непружному розсіянню нейтронів (НРН) [71, 78, 79, 80] і ЕПР [77] призводить до наступних оцінок енергетичних діапазонів, де можна очікувати пов'язані з магнітними збудженнями аномалій в раманівських спектрах досліджуваного кристала $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$.

- а. В центрі антиферромагнітної ЗБ ($q_{\text{chain}} = \pi/a$) спостерігається холдейнівська щілина, що відокремлює основний стан від збуджених. Оцінка її величини, виходячи зі співвідношення $\Delta = 0.41J$ [56], складає $\Delta \approx 3.57$ меВ (28.77 см^{-1}).
- б. Енергії одночасткових збуджень (будемо для простоти називати їх магнонами) досягають свого максимуму $\sim 2.4J$ (168 см^{-1}) в точках $q_{\text{chain}} = 0.5\pi/a$ на границі антиферромагнітної ЗБ.
- в. Міжланцюжкова обмінна взаємодія і одноіонна анізотропія оцінюються величинами $J_{\perp} \approx 0.3$ і $D = -0.29$ меВ (для порівняння, обмінний інтеграл взаємодії парамагнітних вузлів всередині ланцюжків $J \approx 8.7$ меВ).
- г. Триpletний стан розщеплено одноіонною одноосьовою анізотропією на синглет і дублет. Тому на відміну від наведеної вище 1D оцінки в центрі антиферромагнітної ЗБ ($q_{\text{chain}} = \pi/a$) по даним НРН [78, 79, 80] спостерігаються збудження з енергіями 1.56 ± 0.1 ($12.6 \pm 0.8 \text{ см}^{-1}$) і 2.58 ± 0.1 меВ ($20.8 \pm 0.8 \text{ см}^{-1}$). Їх значення суттєво менші величини $0.41J$, що відображає, на думку авторів [79], тенденцію до «закриття» холдейнівської щілини в зв'язку з близькістю до лінії квантових ФП.
- д. Найнижчі енергії багаточасткових (дво- і більше) магнітних збуджень відповідають порогам 2Δ в $q_{\text{chain}} = 0$ і 3Δ в $q_{\text{chain}} = \pi/a$.

Експериментальні спектри раманівського розсіяння в $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в різних поляризаціях вміщують особливості, походження яких може мати магнітну природу [99].

2.4.2. Одномагнотне розсіяння світла.

У низькочастотній області спектра, вільної від фононних збуджень при низьких температурах ($T < 15$ К) спостерігається вузька малоінтенсивна лінія з шириною, що не перевищує фононні лінії при зазначених температурах. Її поляризація ($x'z$) відповідає спектру E симетрії. Частота при $T = 7$ К складає 22 см^{-1} (рис. 2.11). Це збудження єдине, що реагує на вплив зовнішнього магнітного поля (рис. 2.11(a)). По самому цьому факту воно вже може бути віднесено до спінового степеня свободи. Беручи ж до уваги значення характерних енергій спінових збуджень в $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, описані вище [78, 79, 80, 77], його однозначно можна віднести до збудження однієї з компонент холдейнівського триплету. Саме внаслідок зазначеної вище спіральної структури ланцюжка його спостереження стає можливим в раманівському спектрі $k = 0$. З ростом температури раманівська інтенсивність цього збудження має тенденцію до швидкого зменшення (рис. 2.11(б)). При температурах вище 13 К воно стає неспостережуваним. При цьому не зазначається помітного розширення спектральної лінії, що говорить про відсутність термічно активованих каналів релаксації. Зменшення ж інтенсивності пов'язано з термічним перерозподілом заселеностей основного та збуджених станів, включаючи багаточасткові.

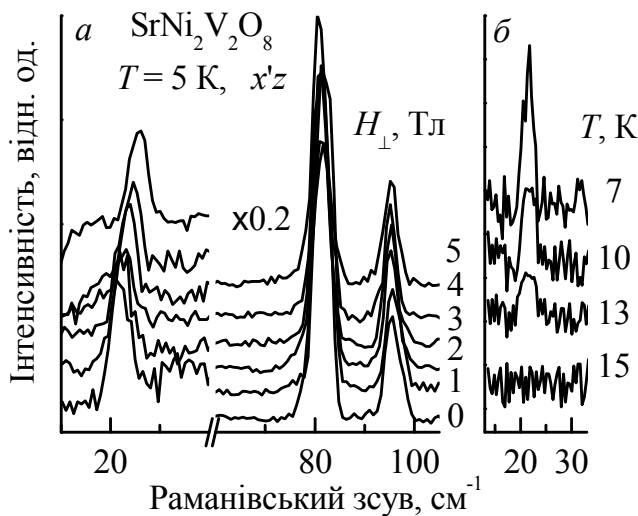


Рис. 2.11. Низькочастотна ділянка спектра $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ в поляризації $x'z$. Залежність енергії найнижчого збудження від напруженості поперечного магнітного поля при $T = 5$ К (а). Температурна залежність в нульовому полі (б).

Для порівняння частотного положення і польової залежності цього збудження, що спостерігається в раманівському спектрі, з результатами попередніх експериментів скористаємося приведеними в них значеннями параметрів магнітних взаємодій (обмінних інтегралів і анізотропії).

Загальний вираз для зееманівського розщеплення триплетного стану було отримано в роботі [100]. Розглядався загальний випадок з урахуванням анізотропії аж до ромбічної, що повністю знімала виродження триплетного рівня. У ортогональному базисі цієї моделі, при направленні зовнішнього магнітного поля строго вздовж осей, вирази для дисперсій трьох магнетонних віток в безпосередній близькості від точки $q_{\text{chain}} = \pi/a$ мають вигляд:

$$\omega_1^2 = \Delta_1^2 + v^2 k^2,$$

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{\Delta_2^2 + \Delta_3^2}{2} + v^2 k^2 + (g\mu_B H_1)^2 \pm \sqrt{2(g\mu_B H_1)^2 (\Delta_2^2 + \Delta_3^2 + 2v^2 k^2) + \left(\frac{\Delta_2^2 - \Delta_3^2}{2}\right)^2},$$

де Δ_i – значення трьох щілин, v – швидкість магнетонів і $k = (q_{\text{chain}} - \pi/a)$ – редукований хвильовий вектор. Для центра антиферромагнітної ЗБ ($k = 0$) ці вирази спрощуються до наступних:

$$\omega_1 = \Delta_1,$$

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{\Delta_2^2 + \Delta_3^2}{2} + (g\mu_B H_1)^2 \pm \sqrt{2(g\mu_B H_1)^2 (\Delta_2^2 + \Delta_3^2) + \left(\frac{\Delta_2^2 - \Delta_3^2}{2}\right)^2}.$$

Нехай індекс 1 відповідає напрямку x в кристалі, тоді 2 і 3 – це y і z відповідно. Одноосьовий характер $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ призводить до ізотропії в базисній площині ($\Delta_x = \Delta_y = \Delta_{\perp}$), і в кінцевому підсумку вираз для зееманівського розщеплення в поперечному (прикладеному в базисній площині) полі набуває вигляду:

$$\omega_1 = \Delta_{\perp},$$

$$\omega_{2,3}^2 = \frac{\Delta_{\perp}^2 + \Delta_{\parallel}^2}{2} + (g\mu_B H_{\perp})^2 \pm \sqrt{2(g\mu_B H_{\perp})^2 (\Delta_{\perp}^2 + \Delta_{\parallel}^2) + \left(\frac{\Delta_{\perp}^2 - \Delta_{\parallel}^2}{2}\right)^2}. \quad (2.8)$$

У відповідності з даними НРН [78, 79], значення параметрів, що входять в вираз (2.8), наступні: $g = 2.24$, $\Delta_{\perp} = 20.8 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{\parallel} = 12.7 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$. Таким чином, розщеплення компонент триплету одноіонною анізотропією складає $\Delta_{\perp} - \Delta_{\parallel} = 8.1 \text{ см}^{-1}$. Дані експериментів зі спостереження ЕПР в $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [77] демонструють трохи відмінне значення для $\Delta_{\perp} - \Delta_{\parallel}$ розщеплення, $\sim 4.67 \text{ см}^{-1}$. На рис. 2.12. показано порівняння експериментальної залежності частоти обговорюваної раманівської лінії з розрахованими за формулами (2.8) кривими зееманівського розщеплення компонент триплету в поперечному полі для двох наборів параметрів. Перший набір відповідає даним НРН [78, 79], в якості другого набору були використані значення енергій щілин виходячи з раманівських даних і ЕПР [77]: $\Delta_{\perp} = 22 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{\parallel} = 22 - 4.7 = 17.3 \text{ см}^{-1}$.

Невелика відмінність в експериментальних значеннях енергій збуджень в ЕПР експериментах у порівнянні з раманівською спектроскопією спостерігалось при дослідженні власних станів рідкісноземельного Tm^{3+} у $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ різними методами [101]. Розбіжності між даними ЕПР та раманівськими, що склали близько 20%, було інтерпретовано з точки зору суттєво різної величини хвильового вектора квазічастинок, що беруть участь в цих процесах.

Як видно, експеримент добре слідує теоретичному передбаченню. Однак звертає на себе увагу той факт, що в раманівському розсіянні спостерігається тільки один перехід на саму високоенергетичну гілку розщепленого триплету. Чому це так – завдання для подальших теоретичних досліджень. Слід нагадати, що на цей момент немає ще послідовної теорії раманівських процесів в холдейнівських системах. Автору відома лише одна досить стара публікація, в якій представлені результати розрахунку раманівської інтенсивності в рамках обмінного формалізму Т. Морія для короткого ланцюжка ($N = 8$, $S = 1$) [102].

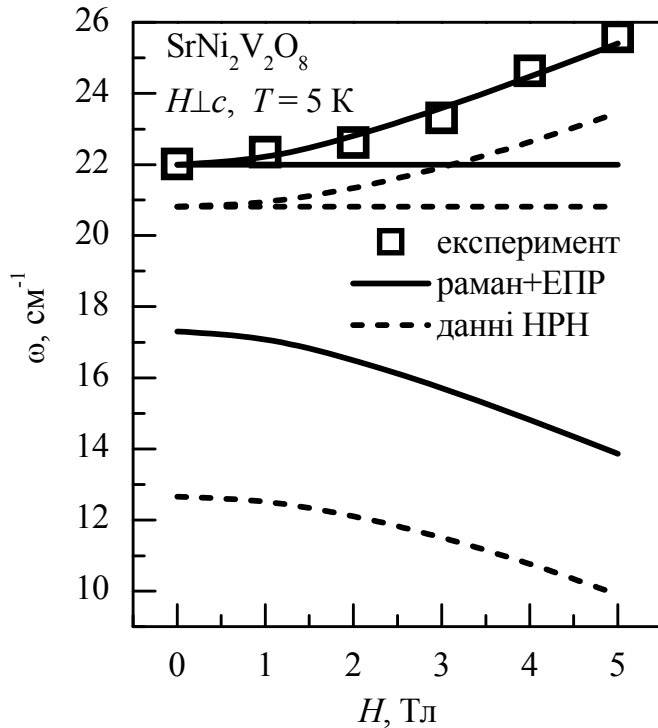


Рис. 2.12. Поперечний ефект Зеемана для триплетного рівня холдейнівського антиферромагнетика $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Квадрати становлять залежність частоти раманівської лінії, показаної на рис. 2.11(а). Суцільні та пунктирні лінії – результати розрахунків по формулі (2.8) для двох наборів параметрів, як описано в тексті.

2.4.3. Двомагнонне розсіяння світла.

Ще одна особливість в раманівському спектрі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, яка може відноситися до спінових збуджень, – це досить широка смуга, центрована близько 220 cm^{-1} яка спостерігається також в $(x'z)$ поляризації. Смуга характеризується більшою інтенсивністю розсіяння, в порівнянні з одномагнонною, і приблизно в шість разів більшою спектральною шириною. Спостерігається при температурах нижче $\sim 50 \text{ K}$ (рис. 2.13, 2.14).

На користь «багаточастинкової» природи обговорюваної смуги служить той факт, що її низькочастотний схил при $T = 7 \text{ K}$ відповідає енергії 210 cm^{-1} , що перевищує максимальну енергію триплетної гілки 185 cm^{-1} ($\sim 23 \text{ meV}$) [79]. Магнітна природа підтверджується характерною температурною залежністю. Порівняння енергії обговорюваної смуги з обмінним інтегралом $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ приводить до висновку, що величина $3J = 210 \text{ cm}^{-1}$ вельми до неї близька. Добре відомо, що для багатьох антиферромагнетиків різної розмірності магнітної структури з $S > \frac{1}{2}$ максимум піка двомагнонного розсіяння добре описується

виразом $\omega_{\max} = (2Sz - 1)J$ [103], де z – число найближчих сусідів парамагнітного вузла. Для одновимірного ланцюжка $S = 1$, $z = 2$ виходить саме величина $3J$. Багато авторів, проте, обговорюючи двомагнетонне розсіяння в одновимірному ланцюжку, аргументують відсутність цього піку структурним фактором типу $\cos^2 ka$, котрий пригнічує максимум магнетонної густини станів поблизу границі антиферомагнітної ЗБ ($ka = \pi/2$). Це справедливо для просторово лінійних ланцюжків. Якщо ж ланки ланцюжка мають вигин, на зразок зигзага, то така смуга спостерігатися може, і саме в недиагональних компонентах тензора розсіяння [47, 49]. Розбіжність полягає в тому, що розрахункова форма двомагнетонної смуги квазіодновимірного ординарного антиферомагнетика ($S = 1$) не відповідає експериментально спостережуваній (див. рис. 2.14). Слід також звернути увагу на асиметричну форму фононних ліній, які перекриваються з обговорюваної смугою в спектрі розсіяння (рис. 2.14). Їх форма добре апроксимується контурами Фано, що свідчить про резонансну взаємодію саме з багаточастковим континуумом.

У згаданій вище роботі [69], де методом раманівського розсіяння досліджувався холдейнівський кристал $Y_2\text{BaNiO}_5$, в спектрі також спостерігався досить вузький інтенсивний пік поблизу енергії $3J$. Автори [69] запропонували пояснення у вигляді локального кластерного збудження в антиферомагнітно впорядкованому ланцюжку $S = 1$ (при цьому взаємодія між сусідніми вузлами повинна бути ізінгівського типу), при якому два сусідніх вузла набувають нульову проекцію спіну на вісь квантування $S_z = 0$. Енергія такого збудження також матиме значення $3J$.

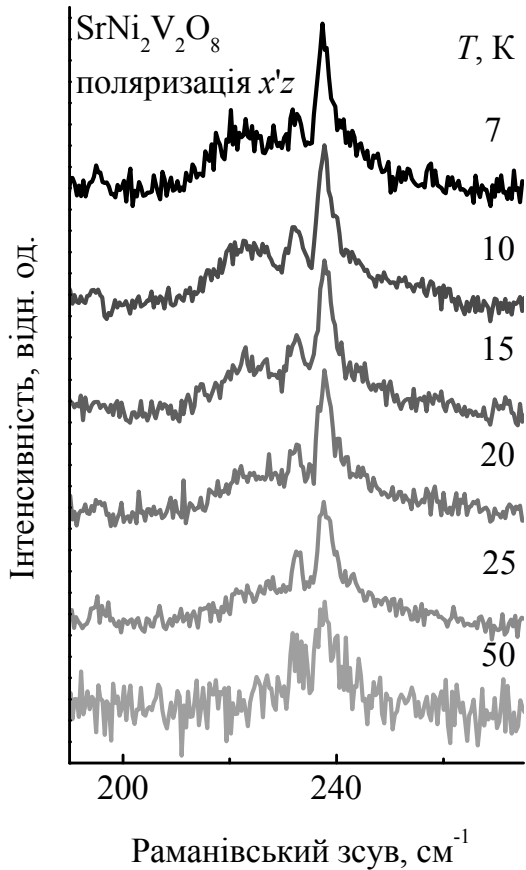


Рис. 2.13. Температурна еволюція раманівського спектра в області смуги магнітної природи в $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$. Поляризація $x'z$.

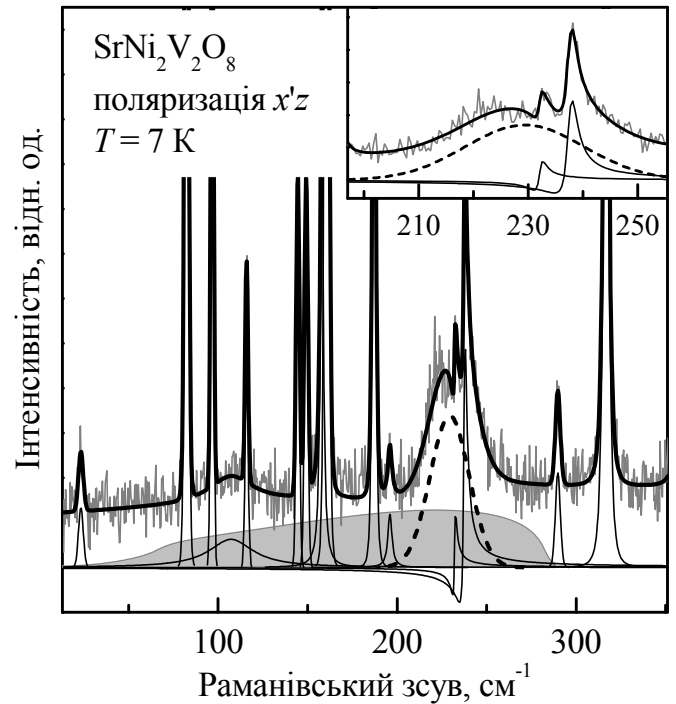


Рис. 2.14. Апроксимація низькочастотно-го раманівського спектра $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ при $T = 7$ К з поляризацією $(x'z)$ набором спектральних контурів (суцільні тонкі чорні лінії). Результуюча крива показана суцільною чорною товстою лінією. Магнітний двочастковий пік показано пунктиром. Сіра область – форма двомагнетонної смуги, що розрахована для ординарного квазі-1D антиферомагнетика із зигзагоподібним ланцюжком. На вставці – двочасткова смуга у збільшеному масштабі. Вузькі фононні лінії демонструють форми типу контуру Фано.

Не можна виключати, що спостереження даного збудження може бути пов'язано з особливим становищем $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ на DJ діаграмі. Згідно з останніми даними [74, 79] кристал знаходиться в холдейнівській щілинній фазі, однак дуже близько до границі з упорядкованою легковісною антиферомагнітною фазою. Це дозволяє припустити, що об'єкт знаходиться в так званій квантовій критичній області, де магнітні збудження, характерні для обох фаз, можуть спостерігатися одночасно. Для підтвердження або спростування даного припущення потрібен розвиток відповідної теорії, що дозволяє розрахувати форму, що спостерігається і частотне положення обговорюваної смуги.

Висновки

Коливальний раманівський спектр $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ досліджено в частотному діапазоні $10\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ при температурах $7\text{-}300\text{ К}$. Свідомо структурних змін в цьому діапазоні температур не виявлено. Коливальний спектр складається з двох розділених широкою щілиною діапазонів: «граткового» ($50\text{-}500\text{ см}^{-1}$) і діапазону частот внутрішніх $\nu_{1,3}$ мод тетраедричних комплексів $(\text{VO}_4)^{3-}$ ($700\text{-}900\text{ см}^{-1}$). У низькочастотному діапазоні виявлено $11A_1 + 15B_{1,2} + 16E$ коливальних смуг проти $14A_1 + 30B_{1,2} + 31E$, передбачуваних симетрією. У високочастотному діапазоні виявлено $4A_1 + 6B_{1,2} + 4E$ проти $4A_1 + 8B_{1,2} + 8E$ дозволених. Великий дефіцит спостережуваних в раманівських спектрах збуджень отримав пояснення в рамках простої моделі, яка враховує близькість геометричної форми і орієнтації окремих структурних комплексів кристала до симетрії більш високого порядку, ніж симетрія їх позицій. Така «симетризація», або ефект псевдосиметрії, призводить до інтерференційного гасіння раманівської інтенсивності деяких мод, внаслідок великого числа ідентичних молекул і іонів в структурі кристала $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$.

Магнітне раманівське розсіяння світла в квазіодновимірної $S = 1$ холдейнівської системі $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ досліджено вперше. Виявлено

низькочастотний пік при 22 см^{-1} , який, у відповідності з даними досліджень непружного розсіяння нейтронів, може бути пов'язаним із збудженням до триплетного стану. Також виявлена смуга з енергією в максимумі 222 см^{-1} , віднесена до двомагнетонного раманівського процесу.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ЗАРЯДОВОГО ВПОРЯДКУВАННЯ НА ЗБУДЖЕННЯ ГРАТКОВОЇ ТА МАГНІТНОЇ ПРИРОДИ В КВАЗІДВОВИМІРНИХ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНИХ СТРУКТУРАХ.

Впорядкування зарядів і пов'язана з ним специфіка у формуванні магнітної структури в сполуках оксидів перехідних металів викликає великий інтерес у фізиці конденсованих середовищ, як з теоретичної, так і з експериментальної точок зору.

В області досліджень квазідвовимірних нікелатів історично склалося так, що перший доказ незвичайних магнітних кореляцій було отримано у легованому оксиді нікелю, а саме у монокристалі $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_{3.96}$ в нейтронографії [104], аналогічне магнітне впорядкування також спостерігалось в $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ [105]. Піки надгратки, які вказували на зарядове впорядкування, були виявлені в серії зразків $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ за допомогою дифракції електронів [106]. У дослідженнях по дифракції нейтронів [107, 108] на кристалах $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ з $\delta = 0.125$ були вперше одночасно зареєстровані піки надструктури відповідні магнітному і зарядовому упорядкуванню. Видима надструктура давала чіткий доказ висококорельованого стану, при якому дірки, пов'язані з введенням легуючих домішок, сепаровані в періодичну структуру смуг, що розділяють антиферромагнітні домени.

Дослідження перовськітоподібних марганцевих оксидів, що містять рідкісноземельні і лужноземельні метали, пов'язане насамперед з існуванням в цих сполуках гігантського магніторезистивного ефекту.

Інтерес до шаруватого сімейства $R_{2-2x}A_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ було продиктовано зниженою розмірністю цих систем, яка надає додаткові ступені свободи для всіх типів елементарних збуджень [109, 110]. Природно шарувата хімічно однорідна система магнітоконцентрованих бі-шарів, розділених діелектричними блокуючими моно-шарами $(R, A)\text{O}$ формує в нанорозмірному масштабі гетероструктуру, в якій можливий тунельний транспорт носіїв, і яка може виступати як спін-вентильне середовище [111]. Особливо зріс інтерес до цієї

системи з відкриттям, по аналогії з тривимірними манганітами, в одному з її представників, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, колосального магніторезистивного ефекту [112] ($MR \cong 20\,000\%$ при $T = 129\text{ К}$ і $H = 7\text{ Тл}$).

Сильний зв'язок між рухливістю носіїв струму, магнітним порядком і структурними спотвореннями, що одноголосно відзначають автори всіх робіт по манганітам, робить вельми складною побудову теорії, що адекватно враховує всі особливості тонкого балансу між різноманітними можливими фазами і характером переходів між ними [113, 114, 115, 116].

Велика кількість експериментів на величезній кількості об'єктів проводилися з кінцевою метою – отримати рецепт цілеспрямованого управління корисними фізичними властивостями цих сполук, такими, наприклад, як магніторезистивний ефект [109, 117, 118, 119, 120].

3.1. Фонони і магнони в зарядово-упорядкованих нікелатах. Дослідження раманівського розсіяння світла.

Результати досліджень, наведені в цьому підрозділі, зосереджені головним чином на системі $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, яка демонструє зарядове страйп-упорядкування в широкому діапазоні концентрацій дірок [106, 107].

3.1.1. Кристалічна, зарядова і магнітна структури нікелата La_2NiO_4 .

Структура базової сполуки La_2NiO_4 складається з площин NiO_2 , розділених двома шарами LaO_2 . У площині NiO_2 іони Ni утворюють квадратну ґратку, а іони кисню пов'язують найближчі сусідні вузли (рис. 3.1). Ця структура відома як високотемпературна тетрагональна (НТТ) фаза зі структурою K_2NiF_4 . При охолодженні La_2NiO_4 зазнає два структурних фазових переходи при 650 і 75 К. При цьому симетрія кристалічної ґратки змінюється за схемою НТТ ($I4/mmm$) \rightarrow ЛТО ($Abma$) \rightarrow ЛТТ ($P4_2/nct$).

Дірки в шарах NiO_2 можуть бути отримані, як шляхом заміщення тривалентного La двовалентним Sr , так і шляхом збільшення кисневого індексу

(катіонний дефіцит). Всупереч звичайним очікуванням, матеріал при цьому не переходить в металевий стан аж до досить великих концентрацій дірок [121, 122, 123]. Ізолюючі властивості виникають внаслідок локалізації дірок, породжених легуванням, в смугастій структурі, яку називають також страйп-структурою. Існують, однак, свідчення одновимірної провідності вздовж страйпів в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ [124]. Зарядові страйпи орієнтуються уздовж діагоналей квадратної ґратки, що задається зв'язками Ni–O–Ni. У нелегованих областях між страйпами парамагнітні іони Ni^{2+} можуть зазнавати антиферомагнітне впорядкування, причому зарядові страйпи при цьому виступають в ролі антифазних доменних стінок [104, 105, 107, 108]. Дослідження в ряді легованих кристалів La_2NiO_4 показали, що температура зарядового впорядкування (T_{co}) вище магнітного (T_m), і що T_{co} і T_m демонструють систематичне зростання в міру збільшення концентрації дірок [125]. Цей факт вказує на провідну роль зарядів у встановленні страйпового впорядкування.

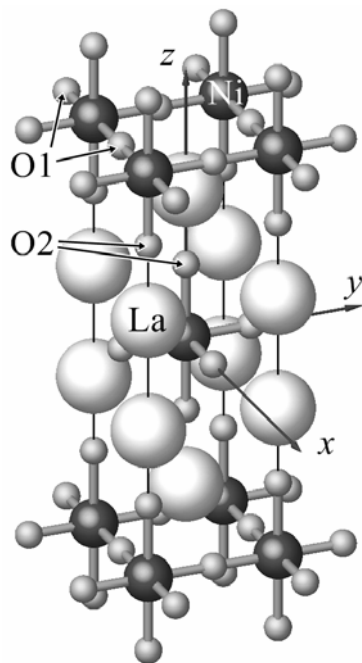


Рис. 3.1. Структура НТТ ($I4/mmm$) La_2NiO_4 по даним [126].

Усереднена структура досліджуваної сполуки залишається тетрагональною НТТ ($I4/mmm$) до температур як мінімум 10 К [127]. Зарядову і спінову структуру зручно описувати в комірці з розмірами $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times c$. Хвильовий вектор

модуляції зарядової густини $\mathbf{g}_{2\varepsilon}=(2\varepsilon,0,0)$, а спінової густини $\mathbf{g}_\varepsilon=(1+\varepsilon,0,0)$, що в реальному просторі призводить до періодів модуляції $a/2\varepsilon$ та a/ε , відповідно. На початкових стадіях досліджень $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ вважали що, індуковані допантом дірки можуть впорядковуватися співмірно з кристалічною ґраткою тільки при спеціальних значеннях концентрацій $x = 1/2$ і $1/3$ [106, 128]. Пізніше було виявлено, що в допованому монокристалі з $x = 0.2$, що не є «спеціальним» значенням, впорядкована фаза є співмірною [129], хоча і з малою довжиною кореляції ~ 40 Å в площині. Навпаки, страйп-впорядковані фази $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\delta < 0.11$) [107, 108] і $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ [127] виявилися неспівмірними. Заряджені страйпи прагнуть максимально віддалитися один від одного мінімізуючи кулонівську енергію, з одним обмеженням – кожний страйп центрується в позиції Ni (на вузлі) або O (на зв'язку). Для випадку $x = 1/3$ було показано [130], що в діапазоні температур $T_{co} < T < T_m$ доменні границі центровані на зв'язках. Для $T < T_m$ щільність страйпів зменшується, і страйпи переважно стають центрованими на вузлах. Моделі страйпів для $x = 1/3$ проілюстровані на рис. 3.2.

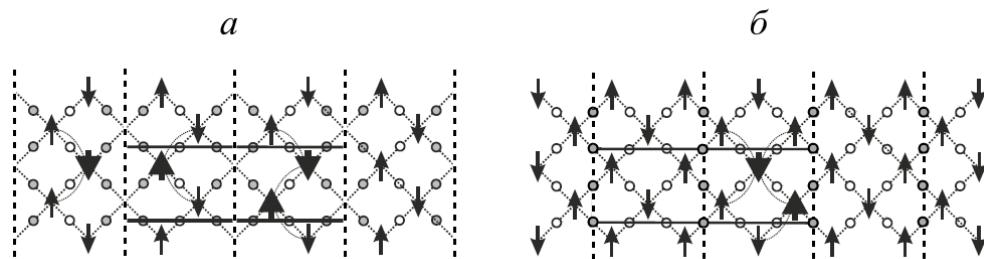


Рис. 3.2. Центровані на вузлах (Ni) доменні стінки (а); центровані на зв'язках (O) доменні стінки (б). Модель страйпової структури для індексу допурвання $1/3$ [130]. Стрілками показані магнітні моменти Ni^{2+} , що корелюють; кружками – позиції кисню; заповнені кружки позначають локалізацію дірок на позиціях кисню. Пунктирними лініями показані доменні стінки, суцільні потовщені лінії обмежують елементарні магнітні комірки. Двомагнонний раманівський процес показано також: жирними стрілками зазначено збудження пари спінів на сусідніх позиціях, а дугоподібні лінії відзначають порушені магнітні зв'язки цієї пари.

Насправді спіни колінеарні, але розгорнуті в площині x - y на кут φ щодо направлення страйпу [131, 132]. Наприклад, для $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ кут складає $\varphi = 53^\circ$ при $T = 14$ К [133]. При неспівмірній страйповій структурі пряме свідчення про чергування центрування на вузлах і зв'язках в межах однієї і тієї ж NiO_2 площини було отримано при TEM дослідженнях кристала $\text{La}_{1.725}\text{Sr}_{0.275}\text{NiO}_4$ [134]. Незважаючи на дуже інтенсивні дослідження в галузі фізики страйпів, є лише лічені експериментальні дослідження цього типу впорядкування методом раманівського розсіяння світла [124, 135, 136, 137, 138].

3.1.2. Деталі експерименту.

Раманівські дослідження були проведені з двома монокристалічними зразками $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 1/3$ і 0.225), вирощеними методом високочастотної індукційної плавки [139]. В даному параграфі позначення раманівських поляризацій дається в двох установках лабораторної системи координат відносно кристалографічних осей зразків наступним чином: 1) $x \parallel a$, $y \parallel b$, $z \parallel c$, 2) $x' \parallel \mathbf{a}-\mathbf{b}$, $y' \parallel \mathbf{a}+\mathbf{b}$, $z \parallel c$. Штрихована система обернута в площині xy на кут 45° відносно нештрихованої. Кристалографічні напрямки a , b , c структури $I4/mmm$ визначалися по дифракції Лауе.

3.1.3. Структура фононного спектра

У тетрагональній структурі типу K_2NiF_4 існує 12 фундаментальних оптичних фононних мод ($\Gamma_{\text{opt}} = 2A_{1g} + 2E_g + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u$), з яких тільки 4 активні в раманівському розсіянні ($2A_{1g} + 2E_g$). Ці моди формуються виключно синфазними і протифазними коливаннями іонів La і позаплощинного кисню O_2 , що займають в ґратці позиції з однаковою симетрією mmm ($2e$). Коливання строго поділяються у напрямку зсувів: уздовж осі c мають симетрію A_{1g} і A_{1u} , а перпендикулярно – E_g і E_u . Рисунки 3.3 і 3.4 демонструють раманівські спектри обох зразків при кімнатній температурі з поляризацією $x'x'$ [140, 141]. В такій комбінації поляризацій фононні лінії тільки симетрії A_{1g} структури K_2NiF_4

можуть бути присутні у спектрі розсіяння. Низькочастотна лінія ($\sim 230 \text{ см}^{-1}$) повинна зіставлятися до синфазної, а високочастотна ($\sim 450 \text{ см}^{-1}$) – до протифазної моди зсувів La і O2 уздовж осі c , відповідно, [142, 143, 144, 145]. Вище температури зарядового упорядкування всі спостережувані лінії слабкі і сильно розширені, що вказує на великий поляронний ефект і неоднорідний розподіл заряду [135, 146]. Помітні зміни в раманівському спектрі спостерігаються нижче T_{co} . Зарядове впорядкування викликає формування надгратки, яке супроводжується збільшенням об'єму елементарної комірки і зниженням симетрії кристала. Це призводить до появи нових активних в раманівському процесі фононів в центрі зони Бріллюена. Походження додаткових ліній розсіяння світла в страйп-впорядкованій фазі і їх віднесення до певних коливальних мод дано в [138, 147].

У поляризації, перпендикулярної шарам структури zz при кімнатній температурі в кристалі з $x = 1/3$ спостерігається дві лінії A_{1g} симетрії з частотами 232 і 448 см^{-1} (рис. 3.5). Складність і незручність інтерпретації спектрів розсіяння допійованих стронцієм нікелатів La_2NiO_4 походить від випадкового розташування домішок заміщення в кристалічній ґратці. Їх дифузія припиняється при порівняно високих температурах. В обговорюваному спектрі $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ при кімнатній температурі в низькочастотній області не спостерігається яких-небудь додаткових особливостей, які можна було б пов'язати з порушенням кристалічної структури, що викликане випадковим розподілом допанта. З цього можна зробити висновок, що домішкові іони Sr займають регулярні позиції в ґратці, оскільки дана концентрація відноситься до так званого спеціального випадку ($x = 1/2, 1/3$ або $1/4$).

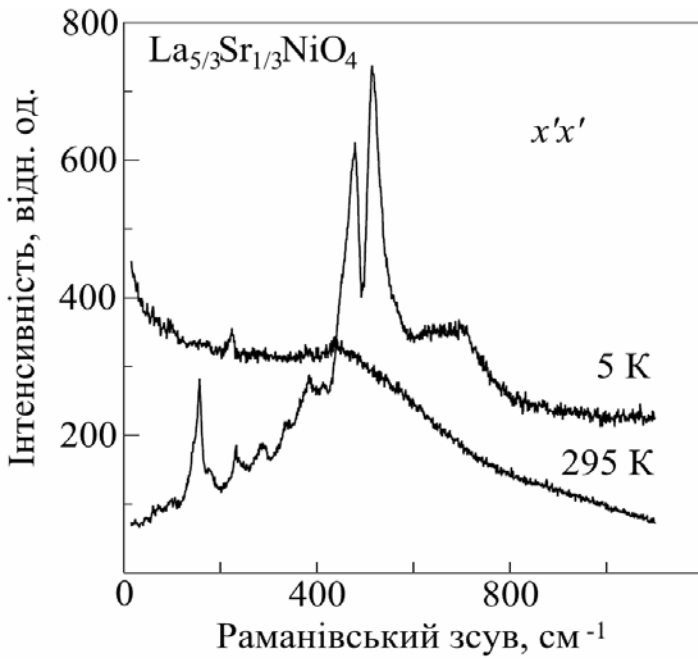


Рис. 3.3. Раманівський спектр монокристала $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ в поляризації $x'x'$ при температурах 5 та 295 К.

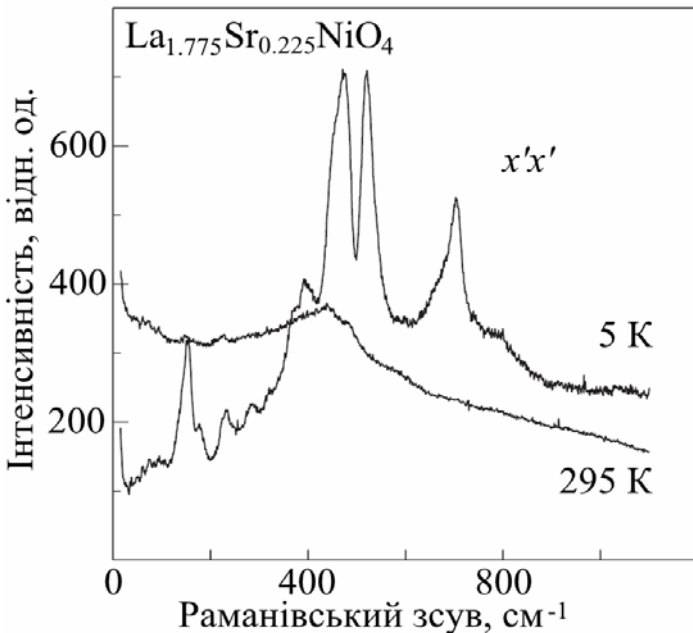


Рис. 3.4. Раманівський спектр монокристала $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ в поляризації $x'x'$ при температурах 5 та 295 К.

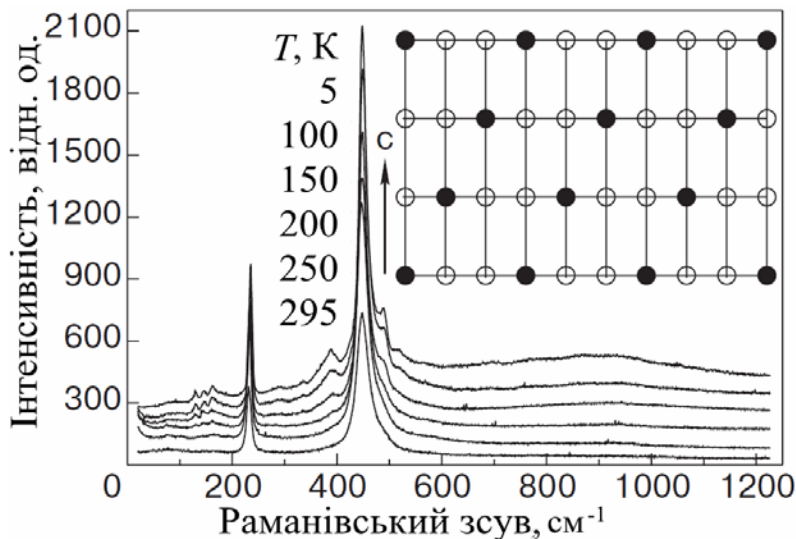


Рис. 3.5. Температурна залежність спектра розсіяння кристала $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ в поляризації zz . Вставка зображує можливу ідеальну структуру страйп-впорядкованої фази в перерізі, перпендикулярному напрямку зарядових доменних стінок для спеціального випадку допування $x = 1/3$. Світлі кола зображують позиції Ni^{2+} в шарах NiO_2 , темні – Ni^{3+} з локалізованими на них дірками.

Зміни фононних спектрів спостерігаються нижче T_{co} – з’являються нові фононні піки з частотами порядку 130, 145, 160, 285, 330, 386, 488 і 520 cm^{-1} [140, 141]. Щоб пояснити це, потрібно взяти до уваги взаємне розташування страйпів в сусідніх площинах NiO_2 . Як передбачалося в більш ранніх публікаціях [108], заряджені страйпи в сусідніх площинах шикуються колінеарно і на максимальному видаленні один від одного (аналог двовимірного вігнеровського кристала). Таке розташування вигідно з точки зору мінімізації кулонівської енергії.

Дискретність займаного положення (страйпи центруються на вузлах Ni) означає, що зміщення характерною для даного індексу доування картини розподілу страйпів від одного шару до сусіднього може відбуватися тільки при зсуві на ціле число періодів кристалічної ґратки. Для даного зразка, з міжстрайповим інтервалом $3/2a$, існує така послідовність зміщень, при якій зберігається трансляційна інваріантність кристалічної ґратки в цілому. В цьому випадку можна говорити про виникнення ідеальної надґратки, в результаті чого в раманівському спектрі з’являються піки, відповідні границям ЗБ базової структури K_2NiF_4 . На вставці рис. 3.5 зображена саме така ідеальна послідовність в розташуванні страйпів по сусіднім шарам NiO_2 в кристалі зі ступенем доування $x = 1/3$.

Порівняння зі спектрами для сполуки з індексом заміщення $x = 0.225$ (див. Рис. 3.6) призводить до несподіваного результату. У той час як спектри в поляризаціях $x'x'$ і $x'y'$ дуже схожі для обох сполук, в поляризації розсіяння zz спостерігаються виразні відмінності.

На відміну від зразка $x = 1/3$ спектри зразка $x = 0.225$ навіть при кімнатній температурі мають складнішу форму. При зниженні температури вид спектра не зазнає суттєвих змін, за винятком широкого континуума, на якому виділяються порівняно вузькі фононні піки [140, 141]. Інтерпретація подібної відмінності можуть ґрунтуватися на припущенні, що для неспеціального випадку розподіл, як домішкових іонів, так і індукованих ними дірок носить випадковий характер,

що призводить до порушення трансляційного далекого порядку в напрямку c . У цьому випадку порушуються правила відбору по хвильовому вектору \mathbf{k} квазічастинок, і спектр комбінаційного розсіяння першого порядку відображає густину коливальних станів. Якщо це припущення вірне, то виникнення зарядового впорядкування нижче температури T_{co} не повинно призводити до суттєвих змін в спектрах, оскільки воно не може відновити трансляційний порядок між шарами NiO_2 . Для зразка з $x = 0.225$ середній інтервал між страйпами $\sim 1.82 \text{ \AA}$ не є кратним до параметра ґратки, отже неможливо організувати трансляційно-інваріантний стекінг шарів. Аналогічний висновок був зроблений, в першу чергу, в дослідженні нейтронної дифракції [148] зразка із середньою відстанню між страйпами близько 1.75 \AA ($x = 0.275$) і підтверджено в дослідженнях TEM з високою роздільною здатністю [134].

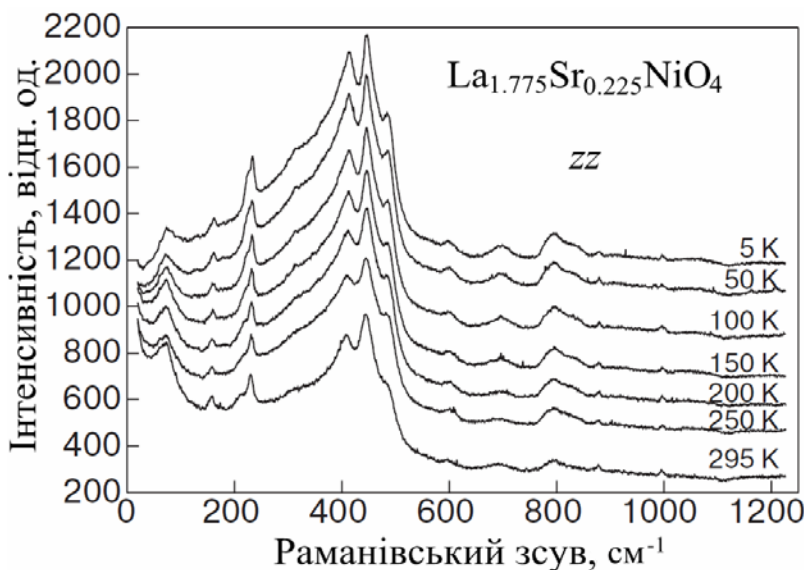


Рис. 3.6. Температурна залежність раманівського спектра кристала $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ в поляризації zz .

3.1.4. Розсіяння світла за участю магнітних збуджень. Експеримент.

У раманівських спектрах обох зразків $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ і $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ при низьких температурах спостерігається дві порівняно інтенсивні смуги з максимумами поблизу частот 720 (740) cm^{-1} і 1110 (1130) cm^{-1} [149]. Значення в дужках відносяться до зразка з $x = 0.225$. Істотно, що смуги спостерігаються тільки в поляризації $x'y'$. Ці смуги по ряду міркувань були віднесені до

двомагнонних смуг розсіяння [135, 136, 138]. Двомагнонний стоксов процес відповідає одночасному народженню двох спінових хвиль з однаковими по модулю і протилежними за направленням хвильовими векторами \mathbf{k} . Найбільш інтенсивним, як показав Т. Морія [48], є процес, в якому магнони збуджуються на підгратках з протилежним напрямком намагніченості, що відповідає збереженню повного спінового моменту переходу. У незаміщеному антиферомагнітному ізоляторі La_2NiO_4 , дослідженому в [150, 151], у раманівському спектрі, відповідному симетрії збуджень B_{1g} , спостерігалася широка смуга з максимумом близько 1640 cm^{-1} , віднесена до двомагнонного процесу. Оцінене по спектру значення обмінного інтеграла J взаємодії між найближчими спінами в шарах NiO_2 склало 243 cm^{-1} . Розрахунок ґрунтувався на точному для гейзенберґівських 2D антиферомагнетиків $S = 1$ з квадратною ґраткою співвідношенні $\omega_{\text{max}} \hbar = 6.74J$, отриманому в [152].

У допованого $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ смуга в районі 1640 cm^{-1} не спостерігається ні при яких температурах. Замість цього при зниженні температури з'являються дві широкі смуги в високочастотному діапазоні раманівського спектра з поляризацією $x'y'$. Температурна еволюція спектрів зразків $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 1/3$ і 0.225) в цій поляризації представлена на рис. 3.7.

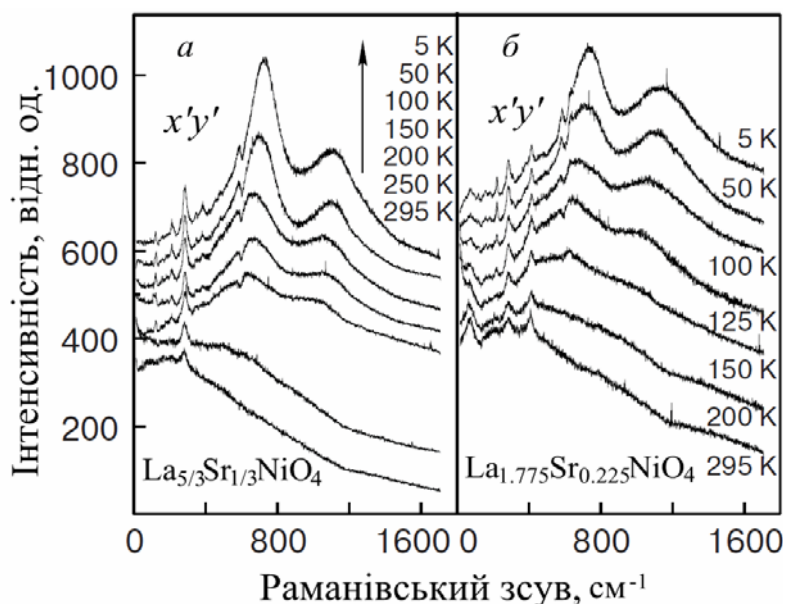


Рис. 3.7. Температурна залежність раманівських спектрів монокристалів $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ (а) та $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ (б) в поляризації $x'y'$.

Перша смуга, відповідно до інтерпретації в [135, 138], віднесена до двомагنونного збудження в межах одного антиферромагнетного домену, в той час як друга асоційована з одночасним збудженням двох магنونів в сусідніх доменах (через доменну стінку)*. Оцінка енергій таких збуджень для структури Ni-центрованих страйпів при $x = 1/3$ дає згідно [135][†] величини $\sim 3J$ і $\sim 4J$. Підстановка значення обмінного інтеграла 240 см^{-1} дає енергії смуг ~ 720 і $\sim 960 \text{ см}^{-1}$, що на перший погляд цілком сумісні із значеннями енергій збуджень, що спостерігаються в експерименті. Ця інтерпретація, однак, була піддана критиці [153]. На підставі детального аналізу модифікації спектрів аніон-збагачених нікелатів $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в залежності від величини індексу допування [137], було показано, що широка смуга з максимумом 685 см^{-1} в $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$ має фононне походження і спостерігається також у стехіометричній сполуці La_2NiO_4 . І тільки високочастотна смуга $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ є двомагنونною. Є деякі сумніви і в такій інтерпретації з наступних причин:

1. Смуги 730 см^{-1} в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ і 685 см^{-1} в $\text{La}_2\text{NiO}_{4.15}$ набагато ширше, ніж одночастинкові фононні лінії, які спостерігаються в раманівських спектрах слабо-допійованих нікелатів [137, 150].
2. Температурна залежність частотного положення і інтегральної інтенсивності смуги $\sim 730 \text{ см}^{-1}$ відрізняється як від поведінки фононного піку 685 см^{-1} в недопійованому La_2NiO_4 , так і від поведінки більш низькочастотних фононних піків в допійованих нікелатах, але відбувається подібно температурній поведінці другої широкої смуги $\sim 1120 \text{ см}^{-1}$.
3. У спектрах, представлених на рис. 3.7, вузька лінія 580 см^{-1} перекривається з широкою смугою $\sim 730 \text{ см}^{-1}$. Більш того, вона має асиметричну форму типу

* Існує також альтернативне припущення щодо збудження спінів пари сусідніх Ni^{2+} - Ni^{3+} вузлів [136]

[†] У цій оцінці не враховується енергія одноосьової анізотропії, що цілком виправдано її малістю в порівнянні з обмінною енергією.

резонансу Фано, що ясно видно з рис. 3.8. Це явище характерне для резонансу між двома джерелами розсіяння світла. Найбільш правдоподібним поясненням цього ефекту є взаємодія фонона, який виявляє в раманівському спектрі асиметричну форму лінії, і носіїв заряду, розсіяння світла на збудженні яких створює широкий безструктурний континуум (пунктирна лінія на вставці до рис. 3.8) [124]. Спектри раманівського розсіяння при збудженні носіїв заряду, наприклад в широко відомих ВТНП матеріалах, також виглядають як безструктурні широкі континууми. Крім того, їх форма зазнає істотну модифікацію при зміні температури [154, 155].

Те, що більш низькочастотна широка смуга $\sim 730 \text{ см}^{-1}$, ймовірно, не відноситься до двомагнетного процесу, також впливає з даних по непружному розсіянню нейтронів [156]. Останні не виявляють будь-яких аномалій в дисперсії спінових хвиль нікелату $\text{La}_{1.69}\text{Sr}_{0.31}\text{NiO}_4$, які можна було б пов'язати з обговорюваної смугою.

Аналіз форми піку двомагнетного розсіяння було проведено також теоретично. Для розрахунку була прийнята двовимірна модель, що представляє один нескінченний шар NiO_2 з квадратною ґраткою парамагнітних іонів. Зарядові страйпи передбачалися центрованими на позиціях Ni. Парамагнітні іони в цих позиціях (Ni^{3+}) вважалися фрустрованими, оскільки вони знаходяться на границі між двома сусідніми антифазними антиферомагнітними доменами (див. рис. 3.9).

До появи роботи [133], величини обмінних інтегралів в легованих лантанових нікелатах були невідомі. Можна було орієнтуватися тільки на величину обмінної константи, визначеної в чистому La_2NiO_4 , для моделювання взаємодій між спінами Ni^{2+} в межах одного домену. Проте, спроби отримати «подвійну» смугу розсіяння, як це спостерігається в експерименті, не вдавалося ні за яких розумних значень обмінних констант і пов'язаних з ними поляризованостями. Дані нейтронних досліджень [133] внесли остаточну ясність у вирішення цієї проблеми.

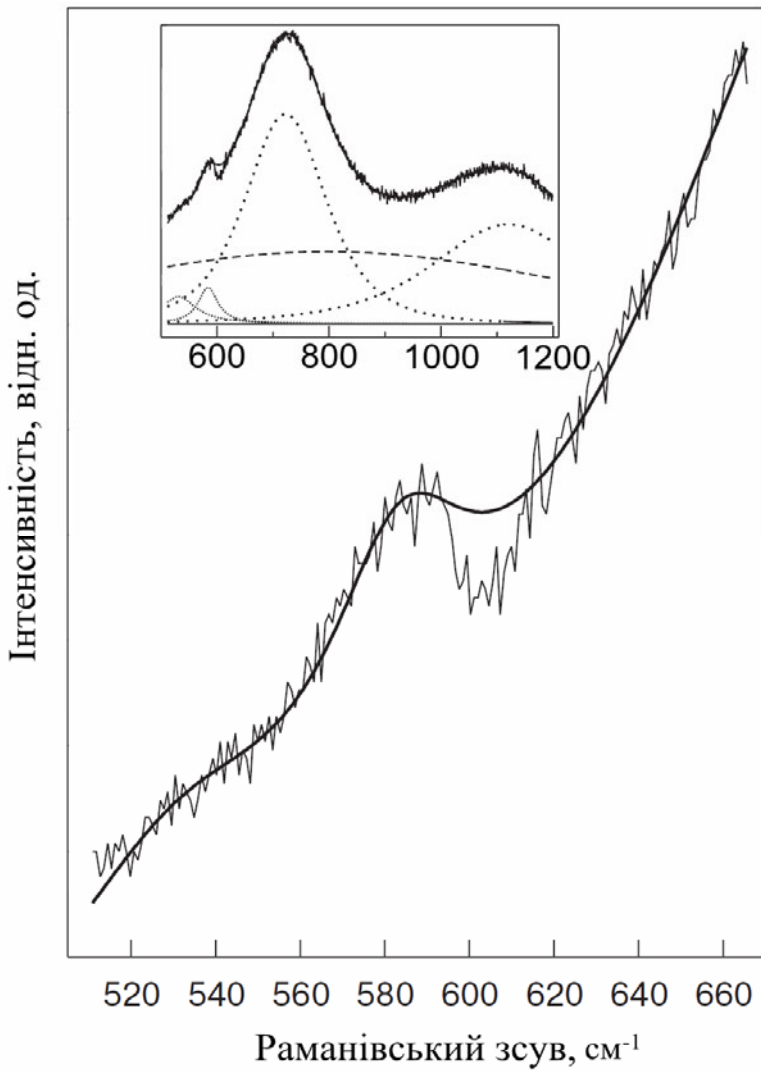


Рис. 3.8. Форма лінії розсіяння світла типу резонансу Фано, що спостерігається для фонона 580 cm^{-1} в $x'y'$ поляризації в кристалі $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ при $T = 5 \text{ K}$. Суцільна гладка лінія – апроксимація з використанням для фононних ліній профілю Лоренца. На вставці показано ділянку спектра в діапазоні $500\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$. Точковими лініями показано лоренціани, що використовуються для апроксимації експериментального спектра, пунктирна лінія – внесок розсіяння з участю носіїв заряду [124].

Орієнтуючись на наведені в [133] обмінні константи вдалося адекватно описати високочастотну смугу $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$. Наведена на рис. 3.10 апроксимація експериментального спектра була побудована з використанням наступних модельних параметрів: $J = 242 \text{ cm}^{-1}$ (30 меВ), $J_1 = 0$, $J_2 = 109 \text{ cm}^{-1}$ (13.5 меВ), $P_1 = 0$, $P_2/P_1 = -0.75$. Деталі розрахунку наведені нижче. Значення обмінних інтегралів з оригінальної статті [133], $J = 15 \pm 1.5 \text{ меВ}$ і $J_2 = 7.5 \pm 1.5 \text{ меВ}$, як видно вдвічі менше внаслідок іншої форми запису гамільтоніана. Слід також зазначити, що розрахована двомагنونна смуга, яка показана на рис. 3.10 сірою областю, має вузький провал біля частоти $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ інтерференційного походження, що пов'язано з протилежним знаком поляризованостей, асоційованих з двома типами обмінних шляхів.

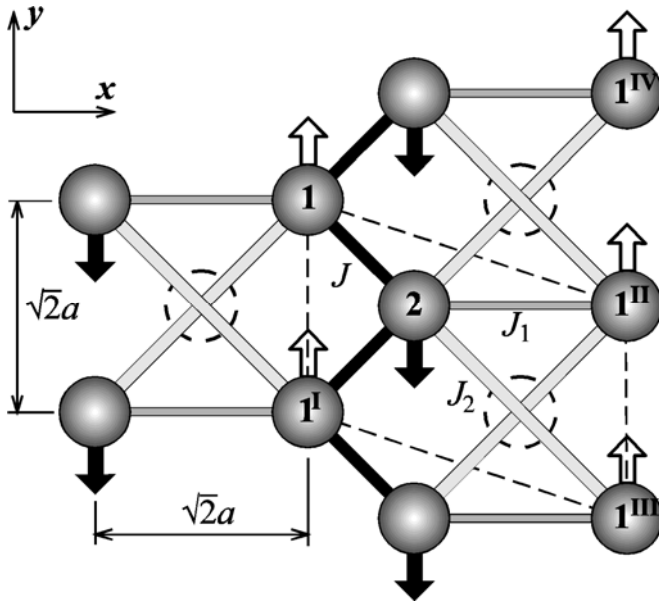


Рис. 3.9. Структура двовимірної магнітної комірки в межах шару NiO_2 кристала $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$. Пунктирні прямі обмежують магнітну комірку. Пунктирні кола – фрустровані позиції Ni^{3+} всередині зарядового страйпу (доменної стінки). Антиферромагнітні підґратки Ni^{2+} показані білими і чорними стрілками. Суцільними лініями різного ступеня сірості зображені шляхи обмінних зв'язків між найближчими сусідами. Наведена нумерація атомів підґраток використовується в розрахунку структурного фактора.

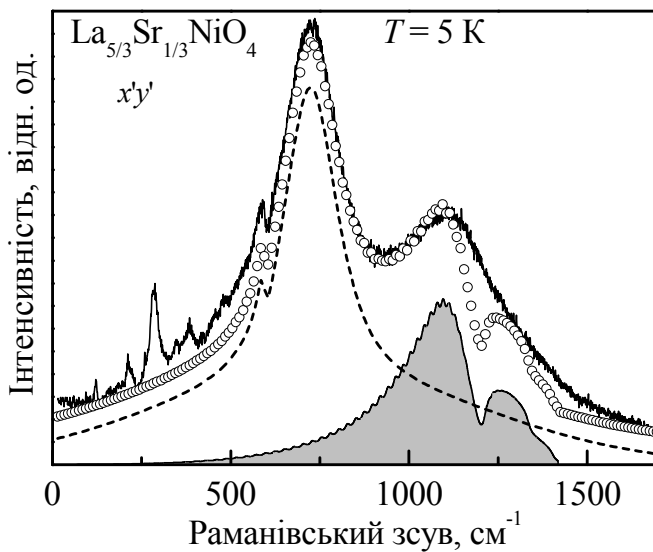


Рис. 3.10. Теоретична апроксимація раманівського спектра $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ в поляризації $x'y'$ при $T = 5$ К. Суцільна лінія – експериментальний спектр, затінена область – розрахована двомагنونна смуга, пунктиром представлена сума спектральних профілів, яка дає розумну апроксимацію смуги при 720 cm^{-1} і широкого континууму розсіяння на вільних носіях заряду, кола – сумарний апроксимуючий спектр.

Ця невідповідність експериментально спостережуваної форми смуги може мати кілька причин і пояснень. З одного боку, теоретична модель досить проста і не враховує багатьох нюансів реальної структури, зокрема, можливої взаємодії з носіями заряду. З іншого боку, в легованому кристалі може спостерігатися невеликий розкид локальних значень, як величини обмінного інтеграла для пари

спінів, так і пов'язаної з цією взаємодією поляризованості, так що вузькі особливості передбачуваної форми виявляться нівельованими при статистичному усередненні. Крім того, розрахунок був проведений для 2D структури без урахування слабкої, але ж кінцевої дисперсії в напрямку, перпендикулярному шарам.

Моделювання, проте, показало, що широка особливість в раманівському спектрі $\sim 730 \text{ см}^{-1}$ не є результатом звичайного двомагнетонного процесу. Не виключено, що її виникнення є результатом взаємодії спінових збуджень з колективними збудженнями заряджених доменних стінок [133, 157].

3.1.5. Розрахунок двомагнетонної смуги раманівського спектра.

3.1.5.1. Закон дисперсії спінових хвиль.

Використовуючи схему нумерації іонів в двох підгратках, як показано на рис. 3.9 спіновий гамільтоніан $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ записується в такий спосіб:

$$H_S = \sum_i \left[(\mathbf{S}_{1i} \mathbf{S}_{2i} + \mathbf{S}_{1'i} \mathbf{S}_{2'i}) J + \mathbf{S}_{1''i} \mathbf{S}_{2i} J_1 + (\mathbf{S}_{1'''i} \mathbf{S}_{2i} + \mathbf{S}_{1''''i} \mathbf{S}_{2i}) J_2 \right] - h \sum_i (S_{1i}^Z - S_{2i}^Z), \quad (3.1)$$

де $h = g \mu_B H_A$ – енергія одноосьової анізотропії, що задається ефективним полем H_A ; g – фактор Ланде ($g = 2$ для спіна), μ_B – магнетон Бора; J, J_1, J_2 – обмінні константи; $S_{1(2)i}$ – спінові оператори для вузлів Ni^{2+} . Вираз для анізотропії, що використовується в (3.1), може бути застосовано за умови, що $h \ll J$. У термінах Бозе-операторів вузлових спінових збуджень (перетворення Дайсона-Малєєва або Голштейна-Примакова [158]) гамільтоніан (3.1) набуває форму:

$$H_S = \sum_i \left[JS(a_i b_i + a_i^I b_i) + J_1 S a_i^{II} b_i + J_2 S(a_i^{III} b_i + a_i^{IV} b_i) \right] + h.c. + \sum_i \left[JS(a_i^+ a_i + a_i^{I+} a_i^I + 2b_i^+ b_i) + J_1 S(a_i^{II+} a_i^{II} + b_i^+ b_i) + J_2 S(a_i^{III+} a_i^{III} + a_i^{IV+} a_i^{IV} + 2b_i^+ b_i) \right] + h \sum_i (a_i^+ a_i + b_i^+ b_i) + V \quad (3.2a)$$

де V – доданок, що містить 4-ті степені по Бозе-операторам (позначення a і b використовуються для піграток з напрямком спіну «вгору» і «вниз», відповідно) і відповідає за взаємодію між збудженнями на різних вузлах.

$$\begin{aligned}
V = -\sum_i & \left[\frac{J}{4} (a_i^+ a_i a_i b_i + a_i^{I+} a_i^I a_i^I b_i) + \frac{J_1}{4} a_i^{II+} a_i^{II} a_i^{II} b_i + \right. \\
& \frac{J_2}{4} (a_i^{III+} a_i^{III} a_i^{III} b_i + a_i^{IV+} a_i^{IV} a_i^{IV} b_i) + \frac{J}{4} (a_i b_i^+ b_i b_i + a_i^I b_i^+ b_i b_i) + \\
& \frac{J_1}{4} a_i^{II} b_i^+ b_i b_i + \frac{J_2}{4} (a_i^{III} b_i^+ b_i b_i + a_i^{IV} b_i^+ b_i b_i) + h.c. + \\
& J (a_i^+ a_i b_i^+ b_i + a_i^{I+} a_i^I b_i^+ b_i) + J_1 a_i^{II+} a_i^{II} b_i^+ b_i + \\
& \left. J_2 (a_i^{III+} a_i^{III} b_i^+ b_i + a_i^{IV+} a_i^{IV} b_i^+ b_i) \right] \quad (3.2b)
\end{aligned}$$

Перехід до імпульсного представлення (перетворення Фур'є) призводить білінійну по операторам народження та знищення частину гамільтоніана (3.2a) до виду:

$$H^{(2)} = \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}} S \gamma(\mathbf{q}) + h.c. + (a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+ b_{-\mathbf{q}}) g, \quad (3.3)$$

де введені заміни $\gamma(\mathbf{q}) = (2J \cos \varphi_y e^{i3\varphi_x} + J_1 + 2J_2 \cos 2\varphi_y) e^{-i2\varphi_x}$ і

$g = S(2J + J_1 + 2J_2) + h$, а фази φ_x і φ_y зв'язані з проекціями 2D хвильового

вектора \mathbf{q} співвідношеннями: $\varphi_x = q_x \sqrt{2}a/2$ і $\varphi_y = q_y \sqrt{2}a/2$ ($-\frac{\pi}{2} \leq \varphi_y \leq \frac{\pi}{2}$;

$-\frac{\pi}{3} \leq \varphi_x \leq \frac{\pi}{3}$). Множники $\sqrt{2}$ в останніх виразах виникають внаслідок повороту

осей тетрагональної кристалічної ґратки на 45° , як було згадано вище.

Діагоналізація квадратичної форми (3.3) проводиться застосуванням u - v

перетворення Боголюбова-Тяблікова [158]. В результаті чого гамільтониан тепер

містить оператори чисел магنونів з хвильовим вектором \mathbf{q} :

$$H^{(2)} = \sum_{\mathbf{q}} E(\mathbf{q}) (A_{\mathbf{q}}^+ A_{\mathbf{q}} + B_{-\mathbf{q}}^+ B_{-\mathbf{q}}), \quad (3.4)$$

де «старі» оператори лінійно зв'язані з «новими» співвідношеннями*:

* У гамільтоніані, приведенному до діагонального вигляду, опущено доданок ΔE_0 , пов'язаний з перенесенням початку відліку шкали енергій при u - v перетворенні [158]. Ця величина не пов'язана з процесами збудження магنونів, яким присвячено подальший розгляд.

$$a_{\mathbf{q}} = u_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}}^+ \quad \text{і} \quad b_{\mathbf{q}} = u_{\mathbf{q}} B_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} A_{-\mathbf{q}}^+. \quad (3.5)$$

Енергії магنونів і коефіцієнти перетворення мають вираження:

$$E(\mathbf{q}) = \sqrt{g^2 - S^2 (\gamma(\mathbf{q}))^2}; \quad u_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{g + E(\mathbf{q})}{2E(\mathbf{q})}}; \quad v_{\mathbf{q}} = -\sqrt{\frac{g - E(\mathbf{q})}{2E(\mathbf{q})}}. \quad (3.6)$$

Розраховані для кристала $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ дисперсія в двовимірній ЗБ і функція густини станів (DOS) магنونів показані на рис. 3.11. Параметри моделі $S = 1$, $J = 242 \text{ см}^{-1}$, $J_1 = 0$, $J_2 = 109 \text{ см}^{-1}$, $h = 0.3 \text{ см}^{-1}$ відповідають даним [133].

Імпульсне представлення доданка V в гамільтоніані (3.2а) наступне:

$$V = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_4} \left(\frac{1}{4} a_{\mathbf{q}_1}^+ a_{\mathbf{q}_2} a_{\mathbf{q}_3} b_{-\mathbf{q}_4} + \frac{1}{4} b_{-\mathbf{q}_1}^+ b_{-\mathbf{q}_2} b_{-\mathbf{q}_3} a_{\mathbf{q}_4} \right) \gamma(\mathbf{q}_4) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4) - h.c. \\ - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_4} a_{\mathbf{q}_1}^+ a_{\mathbf{q}_2} b_{-\mathbf{q}_3}^+ b_{-\mathbf{q}_4} \gamma(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) \delta(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4) \quad (3.7)$$

Воно також може бути приведене до операторів народження-знищення магنونів за допомогою перетворення (3.5). Кожний доданок в (3.7) в результаті перетворення породить 16 комбінацій 4-магنونних операторів. Не всі вони будуть враховані в подальших розрахунках. Це пов'язано з тим, що розглянута тут задача обмежена тільки процесами одночасного народження (стоксов процес) магنونів з протилежних піграток, взаємодія між якими і вимагає обліку. Крім того, залишені комбінації, які не змінюють числа збуджених магنونів в системі.

Відібрані оператори мають вигляд $A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+$, а V доданок в гамільтоніані:

$$V = \frac{-1}{N} \sum_{\mathbf{qk}} \left\{ u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{q}}^2 \gamma(\mathbf{q}) + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{q}}^2 \gamma^*(\mathbf{q}) + u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{k}}^2 \gamma^*(\mathbf{k}) + u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}}^2 \gamma(\mathbf{k}) + \right. \\ \left. u_{\mathbf{q}}^2 u_{\mathbf{k}}^2 \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{k}) + v_{\mathbf{q}}^2 v_{\mathbf{k}}^2 \gamma^*(\mathbf{q} - \mathbf{k}) + 2u_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \gamma(0) \right\} A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+ \quad (3.8)$$

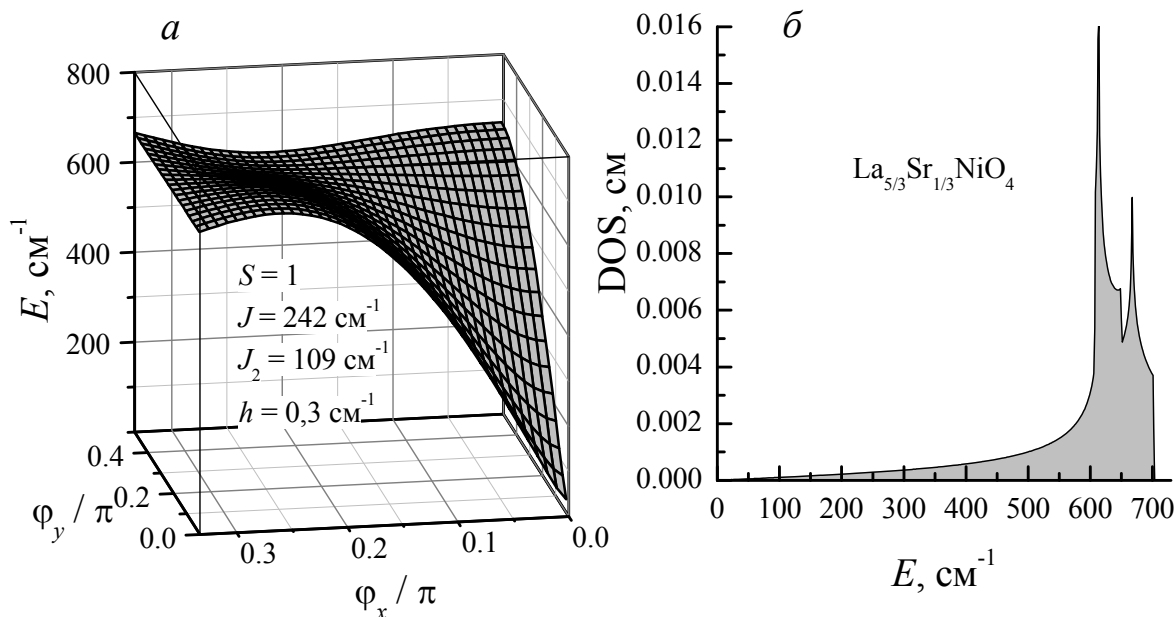


Рис. 3.11. Дисперсія (а) та густина станів магنونів (б) в двовимірній моделі $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ (див. рис. 3.9).

3.1.5.2. Двомагنونний раманівський процес.

Слідуючи Т. Морія [48], інтенсивність двомагنونного розсіяння від збудження пари спінів може бути записана у вигляді:

$$I^{\alpha\beta}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega_0)t} \langle \chi^{\alpha\beta*}(0) \chi^{\alpha\beta}(t) \rangle, \quad (3.9)$$

де ω_0 – частота світла, що викликає розсіяння, $I^{\alpha\beta}(\omega)$ – відносна інтенсивність розсіяння з раманівською поляризацією $\alpha\beta$ і $\chi^{\alpha\beta}(t)$ – $\alpha\beta$ -компонента тензора поляризованості, пов'язана з парою спінів. Залежність операторів від часу задається їх гейзенбергівським представленням $A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$. Скобки $\langle \rangle$ означають статистичне усереднення, однак, оскільки розгляд ведеться при нульових температурах, матричні елементи обчислюються в основному стані. В обмінному наближенні спін-залежна поляризованість може бути представлена в наступному вигляді:

$$\chi_{ij}^{\alpha\beta} = P_{ij}^{\alpha\beta} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (3.10)$$

де індекси i та j нумерують спіни у вузлах кристалічної ґратки, і відмінне від нуля значення $P_{ij}^{\alpha\beta}$ можуть мати тільки найближчі обмінно-взаємодіючі вузли. Для різних пар спінів (див. рис. 3.9) тензори можуть бути представлені наступним чином:

$$\begin{aligned}
 P_{12} &= \begin{pmatrix} p_{xx} & p_{xy} & \\ p_{xy} & p_{yy} & \\ & & p_{zz} \end{pmatrix}, \quad P_{1'2} = \begin{pmatrix} p_{xx} & -p_{xy} & \\ -p_{xy} & p_{yy} & \\ & & p_{zz} \end{pmatrix}, \quad P_{1''2} = \begin{pmatrix} p'_{xx} & & \\ & p'_{yy} & \\ & & p'_{zz} \end{pmatrix}, \\
 P_{1'''2} &= \begin{pmatrix} p''_{xx} & p''_{xy} & \\ p''_{xy} & p''_{yy} & \\ & & p''_{zz} \end{pmatrix}, \quad P_{1^{IV}2} = \begin{pmatrix} p''_{xx} & -p''_{xy} & \\ -p''_{xy} & p''_{yy} & \\ & & p''_{zz} \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

приймаючи до уваги симетрію пар вузлів.

Добре відомо, що діагональні компоненти при підсумовуванні по об'єму всього кристала призводять до структурного фактора, який містить $\cos\varphi$, що обнулює внесок магنونів з границі ЗБ, де максимальна їх густина станів. Тому в діагональних комбінаціях поляризацій раманівських спектрів 2D і 3D магнетних систем не формуються двомагنونні смуги, які мають пікоподібну форму. Далі розрахунок буде стосуватися тільки недиагональних компонент χ^{xy} . Для них поляризованість в межах однієї комірки буде мати вигляд:

$$\chi^{xy} = p_{xy} (\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_{1'} \mathbf{S}_2) + p''_{xy} (\mathbf{S}_{1''} \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_{1^{IV}} \mathbf{S}_2). \tag{3.12}$$

В термінах Бозе-операторів:

$$\begin{aligned}
 \chi^{xy} &= p_{xy} S(ab - a^I b) + p''_{xy} S(a^{III} b - a^{IV} b) + h.c. + \\
 & p_{xy} S(a^+ a - a^{I+} a^I) + p''_{xy} S(a^{III+} a^{III} - a^{IV+} a^{IV})
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Перехід до імпульсного представлення після підсумовування по всім коміркам в кристалі приводить до виразу:

$$\chi^{xy} = \sum_{\mathbf{q}} \beta_{xy}(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}} + h.c.; \quad \beta_{xy}(\mathbf{q}) = -i2S(p_{xy} \sin \varphi_y e^{i\varphi_x} - p''_{xy} \sin 2\varphi_y e^{-i2\varphi_x}). \tag{3.14}$$

* У наведеному вище експерименті поляризації, що тут обговорюються, відносяться саме до штрихованої системи координат $x'y'z$.

При перетворенні до операторів народження-знищення магنونів цей вираз набуває вигляду:

$$\chi^{xy} = \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}^{+} B_{-\mathbf{q}}^{+} \left(u_{\mathbf{q}}^2 \beta_{xy}^{*}(\mathbf{q}) + v_{\mathbf{q}}^2 \beta_{xy}(\mathbf{q}) \right) + h.c., \quad (3.15)$$

де збережені тільки оператори, пов'язані з одночасним народженням та знищенням магنونів на протилежних підгратках з нульовим сумарним хвильовим вектором. Ця умова відповідає раманівському процесу розсіяння світла

3.1.5.3. Розрахунок форми двомагنونної раманівської смуги з урахуванням взаємодії магنونів.

Оскільки розрахунок, як згадувалося вище, проводиться при нульових температурах, вираз (3.8) набуває вигляд:

$$I^{xy}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega_0)t} \sum_{\mathbf{qk}} \left(u_{\mathbf{q}}^2 \beta_{xy}(\mathbf{q}) + v_{\mathbf{q}}^2 \beta_{xy}^{*}(\mathbf{q}) \right) \times \left(u_{\mathbf{k}}^2 \beta_{xy}^{*}(\mathbf{k}) + v_{\mathbf{k}}^2 \beta_{xy}(\mathbf{k}) \right) \left\langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} \left(A_{\mathbf{k}}^{+} B_{-\mathbf{k}}^{+} \right)_t \right\rangle. \quad (3.16)$$

Використовуючи властивість парності кореляційної функції, що входить в (3.16), відносно заміни знаків у обох хвильових векторів $(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \rightarrow (-\mathbf{q}, -\mathbf{k})$, вирази в скобках можуть бути переписані у вигляді:

$$\left(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2 \right) \left(u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 \right) \text{Re} \beta_{xy}(\mathbf{q}) \text{Re} \beta_{xy}(\mathbf{k}) + \text{Im} \beta_{xy}(\mathbf{q}) \text{Im} \beta_{xy}(\mathbf{k}).$$

Реальні та уявні частини $\beta_{xy}(\mathbf{q})$ для скорочення запису позначені через $\xi_{\mathbf{q}} = \text{Re} \beta_{xy}(\mathbf{q})$ і $\zeta_{\mathbf{q}} = \text{Im} \beta_{xy}(\mathbf{q})$. В цих позначеннях (3.16) набуває вигляд:

$$I^{xy}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega_0)t} \sum_{\mathbf{qk}} \left[\left(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2 \right) \left(u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 \right) \xi_{\mathbf{q}} \xi_{\mathbf{k}} + \zeta_{\mathbf{q}} \zeta_{\mathbf{k}} \right] \left\langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} \left(A_{\mathbf{k}}^{+} B_{-\mathbf{k}}^{+} \right)_t \right\rangle. \quad (3.16a)$$

Введемо функцію Гріна $G_{\mathbf{qk}}(t) = -i\theta(t) \left\langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} \left(A_{\mathbf{k}}^{+} B_{-\mathbf{k}}^{+} \right)_t \right\rangle$, де $\theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 1, & t > 0 \end{cases}$ –

ступінчата функція Хевісайда. Часове перетворення Фур'є цієї функції має вигляд:

$$\begin{aligned}
G_{\mathbf{qk}}(\omega) &= -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \theta(t) \langle C_{\mathbf{q}}(0) C_{\mathbf{k}}^+(t) \rangle = \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt dx \frac{e^{i(\omega-x)t}}{x+i\varepsilon} \langle C_{\mathbf{q}}(0) C_{\mathbf{k}}^+(t) \rangle \Big|_{\varepsilon \rightarrow +0} = \\
&= \frac{-1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dt d\Omega \frac{e^{i\Omega t}}{\omega - \Omega + i\varepsilon} \langle C_{\mathbf{q}}(0) C_{\mathbf{k}}^+(t) \rangle \Big|_{\varepsilon \rightarrow +0} = \\
&= \frac{-1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{1}{\omega - \Omega + i\varepsilon} \langle C_{\mathbf{q}}(0) C_{\mathbf{k}}^+(t) \rangle_{\Omega} \Big|_{\varepsilon \rightarrow +0}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

Тут вираз $\langle C_{\mathbf{q}}(0) C_{\mathbf{k}}^+(t) \rangle_{\Omega}$ означає Фур'є образ від кореляційної функції $\langle C_{\mathbf{q}}(0) C_{\mathbf{k}}^+(t) \rangle$. Так що уявна частина грінівської функції виражається наступним чином:

$$\text{Im} G_{\mathbf{qk}}(\omega + i\varepsilon) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\varepsilon/\pi}{(\omega - \Omega)^2 + \varepsilon^2} \langle C_{\mathbf{q}}(0) C_{\mathbf{k}}^+(t) \rangle_{\Omega}. \tag{3.17a}$$

Ліміт $\frac{\varepsilon/\pi}{(\omega - \Omega)^2 + \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon \rightarrow +0} = \delta(\omega - \Omega)$, призводить до δ -функції Дірака. В результаті

чого, вираз (3.17a) переходить в $\text{Im} G_{\mathbf{qk}}(\omega + i\varepsilon) \Big|_{\varepsilon \rightarrow +0} = \frac{1}{2} \langle C_{\mathbf{q}}(0) C_{\mathbf{k}}^+(t) \rangle_{\omega}$.

Оператори $C_{\mathbf{q}}(0)$ і $C_{\mathbf{k}}^+(t)$ в виразах вище заміняли оператори $A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}}$ і $(A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+)_t$ для скорочення запису. Остаточно, вираз для уявної частини грінівської функції набуває вигляду:

$$\text{Im} G_{\mathbf{qk}}(\omega + i\varepsilon) \Big|_{\varepsilon \rightarrow +0} = \frac{1}{2} \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+)_t \rangle_{\omega}. \tag{3.18}$$

Порівняння з (3.16a) призводить до звісного [159] результату:

$$I^{xy}(\omega + \omega_0) \propto \sum_{\mathbf{qk}} \left[(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2)(u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2) \xi_{\mathbf{q}} \xi_{\mathbf{k}} + \zeta_{\mathbf{q}} \zeta_{\mathbf{k}} \right] \text{Im} G_{\mathbf{qk}}(\omega + i\varepsilon) \Big|_{\varepsilon \rightarrow +0}. \tag{3.18a}$$

В останньому виразі ω означає частотний зсув розсіяного світла щодо частоти збуджуючого лазерного джерела ω_0 .

Для відшукування $G_{\mathbf{qk}}(\omega)$ необхідно досліджувати її рівняння руху:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} G_{\mathbf{qk}}(t) = & -i\delta(t) \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+ \rangle + \frac{\theta(t)}{\hbar} \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} H(A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle - \\ & \frac{\theta(t)}{\hbar} \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) H \rangle \end{aligned} \quad (3.19)$$

Тут під H мається на увазі гамільтоніан магнітної системи в термінах операторів народження-знищення магнонів. Перший доданок в (3.19) є автокореляційною функцією, яка призводить до $\delta(\mathbf{q}-\mathbf{k})$. Останній доданок містить оператор Гамільтона в правій позиції, що при статистичному усередненні за основним станом (умова нульових температур) дає нуль. Послідовність перетворень кореляційної функції, що залишилася, представлено нижче:

$$\begin{aligned} \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} H(A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle = & \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} \left(\sum_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} (A_{\mathbf{p}}^+ A_{\mathbf{p}} + B_{-\mathbf{p}}^+ B_{-\mathbf{p}}) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{pg}} V_{\mathbf{pg}} A_{\mathbf{p}} B_{-\mathbf{p}} A_{\mathbf{g}}^+ B_{-\mathbf{g}}^+ \right) (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle = \\ & 2E_{\mathbf{q}} \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle + \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{pg}} V_{\mathbf{pg}} A_{\mathbf{p}} B_{-\mathbf{p}} A_{\mathbf{g}}^+ B_{-\mathbf{g}}^+ (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle = \\ & 2E_{\mathbf{q}} \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle + \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} V_{\mathbf{pq}} A_{\mathbf{p}} B_{-\mathbf{p}} A_{\mathbf{q}}^+ B_{-\mathbf{q}}^+ (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle = \\ & 2E_{\mathbf{q}} \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle + \langle (A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}^+ B_{-\mathbf{q}}^+) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} V_{\mathbf{pq}} A_{\mathbf{p}} B_{-\mathbf{p}} (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle = \\ & 2E_{\mathbf{q}} \langle A_{\mathbf{q}} B_{-\mathbf{q}} (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} V_{\mathbf{pq}} \langle A_{\mathbf{p}} B_{-\mathbf{p}} (A_{\mathbf{k}}^+ B_{-\mathbf{k}}^+) \rangle \end{aligned}$$

де символи $V_{\mathbf{pq}}$ означають вирази у фігурних скобках (3.8). Подальша підстановка в (3.19) призводить рівняння руху функції Гріна до вигляду:

$$\frac{d}{dt} G_{\mathbf{qk}}(t) = -i\delta(t) \delta(\mathbf{q}-\mathbf{k}) + i \frac{2E_{\mathbf{q}}}{\hbar} G_{\mathbf{qk}}(t) + i \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} \frac{V_{\mathbf{pq}}}{\hbar} G_{\mathbf{pk}}(t). \quad (3.20)$$

Перетворення Фур'є цього виразу призводить його до вигляду:

$$(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}) G_{\mathbf{qk}}(\omega) = \delta(\mathbf{q}-\mathbf{k})/2\pi - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} \frac{V_{\mathbf{pq}}}{\hbar} G_{\mathbf{pk}}(\omega), \quad (3.21)$$

де $\Omega_{\mathbf{q}} = E_{\mathbf{q}}/\hbar$.

Подальші обчислення складаються в рішенні інтегрального рівняння (3.21). У даній постановці задачі, при всіх наведених вище умовах, для функції Гріна вдається отримати аналітичний розв'язок (див. Додаток В). Він був використаний для модельного розрахунку двомагнетонної смуги, представленій на рис. 3.10. Модифікація форми розрахункової двомагнетонної смуги при варіюванні констант обмінних поляризованостей показана на рис. 3.12.

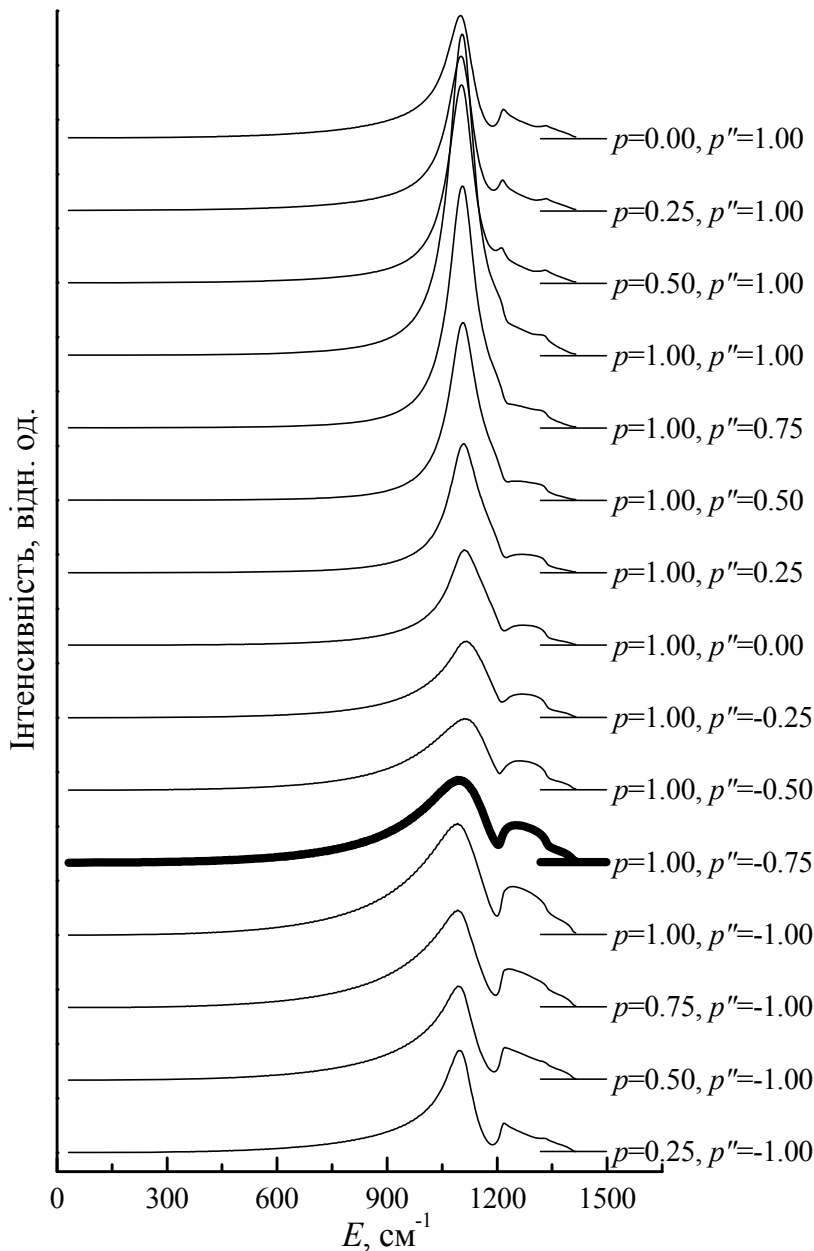


Рис. 3.12. Розрахована форма смуги двомагнетонного розсіяння з поляризацією x_y в $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ при $T = 0$ К в залежності від значень констант поляризованостей p та p'' . Параметри моделі: $S = 1$, $J = 242 \text{ cm}^{-1}$, $J_1 = 0$, $J_2 = 109 \text{ cm}^{-1}$, $h = 0.3 \text{ cm}^{-1}$.

3.2. Зарядове впорядкування в подвійних шаруватих рідкісноземельних манганітах: ДІЧ спектроскопія $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ і $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Манганіти, синтезовані на базі іона Pr мають, за свідченням [160], істотну відмінність магнітних і транспортних властивостей від широко досліджуваних сполук на базі La. З одного боку, іони La і Pr в тривалентному стані мають різні іонні радіуси – 1.22 і 1.06 Å, відповідно [161]. З іншої – іон La може мати в сполуках валентність максимум 3+, в той час як для Pr ця величина може складати і 4+ [161]. Таким чином, дірки, вироблені за рахунок введення іонів двовалентного лужноземельного металу можуть локалізуватися саме на іонах Pr, приводячи їх валентність до значення 4+. Ці дірки не беруть участі в процесі електричної провідності, оскільки діркові рівні Pr^{4+} займають положення по енергії нижче, ніж діркова зона Mn. При додатку зовнішнього магнітного поля, дно діркової зони Mn знижується з ростом поля швидше, ніж діркові рівні Pr^{4+} . В деякому критичному полі ці енергії порівнюються, і дірки переходять в зону Mn. Тут вони беруть участь у формуванні непрямого обміну, що стабілізує феромагнітний стан. При подальшому збільшенні поля може статися метамагнітний перехід, що супроводжується переходом ізолятор-метал [162].

Перша якісна модель реалізації магнітних структур і ґраткових спотворень в тривимірних перовськітоподібних манганітах була дана J.V. Goodenough [114] в 1955 р. Його теорія ковалентних і полуковалентних взаємодій парамагнітних іонів з сусідніми кисневими лігандами і, за допомогою останніх, між собою дозволила дати якісне пояснення фазової діаграми, що експериментально спостерігається в ряду твердих розчинів $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Після виявлення гігантського магніторезистивного ефекту в подібних сполуках, інтерес до них підвищився з новою силою.

Звичайно ж, основна увага вчених прикута до сполук La-Sr ряду, оскільки саме в них спостерігається гігантський магніторезистивний ефект. Кількість досліджень, присвячених іншим представникам сімейства манганітів, з іншими рідкісноземельними і лужними іонами, значно менша, хоча з точки зору просування до єдиної моделі фізичних явищ і властивостей манганітів такі дані важливі.

В параграфі описані результати досліджень спектрів сполук, які є спорідненими по структурі манганітам La-Sr ряду, але включають Pr і Nd. Проведено порівняльний аналіз фононних спектрів в ряду близьких за структурою сполук, виявлені особливості поведінки фононів, що пов'язані з наявністю в ґратці іонів зі змінною валентністю.

3.2.1. Експериментальні результати.

Еволюція спектрів відбиття монокристалів $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ і $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ в області частот $50\text{-}550\text{ см}^{-1}$ досліджувалася в діапазоні температур від 10 до 297 К (рис. 3.13) [163].

Спектри оптичної провідності (рис. 3.14) обчислювалися за допомогою процедури перетворення Крамерса-Кроніґа спектрів відбиття. Оскільки в даних дослідженнях не представлялося можливим вести запис спектрів відбиття в широкому діапазоні частот, аж до ультрафіолетового, для перетворення Крамерса-Кроніґа високочастотна частина спектра, яка припадає на ближній ІЧ, видимий та ультрафіолетовий діапазони, запозичувалась з літературних джерел для інших манганітів [164, 165, 166, 167]. Звичайно, для отримання коректних, по абсолютній величині, даних оптичної провідності потрібна реєстрація спектра відбиття у всьому діапазоні частот, аж до частот, де діелектрична проникність стає невідмітною від 1. Однак точний вид спектра відбиття у високочастотному діапазоні практично не впливає на частотне положення піків оптичної провідності в області низьких частот – діапазоні коливань кристалічної ґратки.

Суттєвої модифікації при варіаціях високочастотної ділянки спектра відбиття піддаються в основному широкі смуги, пов'язані з електронними переходами, в тому числі і за участю поляронів, в основному в областях спектра вище 4000 см^{-1} . Їх низькочастотні схили формують безструктурну фонову частину, що монотонно залежить від частоти, спектра оптичної провідності в області фононних частот. Використання модельної екстраполяції спектра відбиття з подальшим перетворенням Крамерса-Кроніґа, звичайно, не досить адекватно відтворює саме цю фонову частину спектра оптичної провідності.

Аналіз літературних даних по спорідненим манганітам показав, що всі вони, незважаючи на вимірність системи і хімічний склад катіонів, мають дуже характерний і дуже подібний, як по вигляду, так і за інтенсивністю, спектр оптичного відбиття [164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171]. Можна очікувати, тому, що наведені в представленій роботі спектри оптичної провідності демонструють правильне частотне положення фононних піків.

У досліджуваній діапазон частот для обох сполук потрапляють три найнижчі фононні збудження з симетрією E_u в представленнях просторової групи $I4/mmm$. Їх енергії при кімнатній температурі мають значення: 185, 242, 375 cm^{-1} для Pr сполуки, і 165, 257, 375 cm^{-1} для Nd. Температурна залежність спектрів виявила практичну незалежність частот всіх цих ліній від температури, крім лінії в $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, що відповідає фону з енергією 242 cm^{-1} . Температурна поведінка її частоти в порівнянні з лінією, що відповідає такого ж типу фону в Nd сполуці, показано на рис. 3.15.

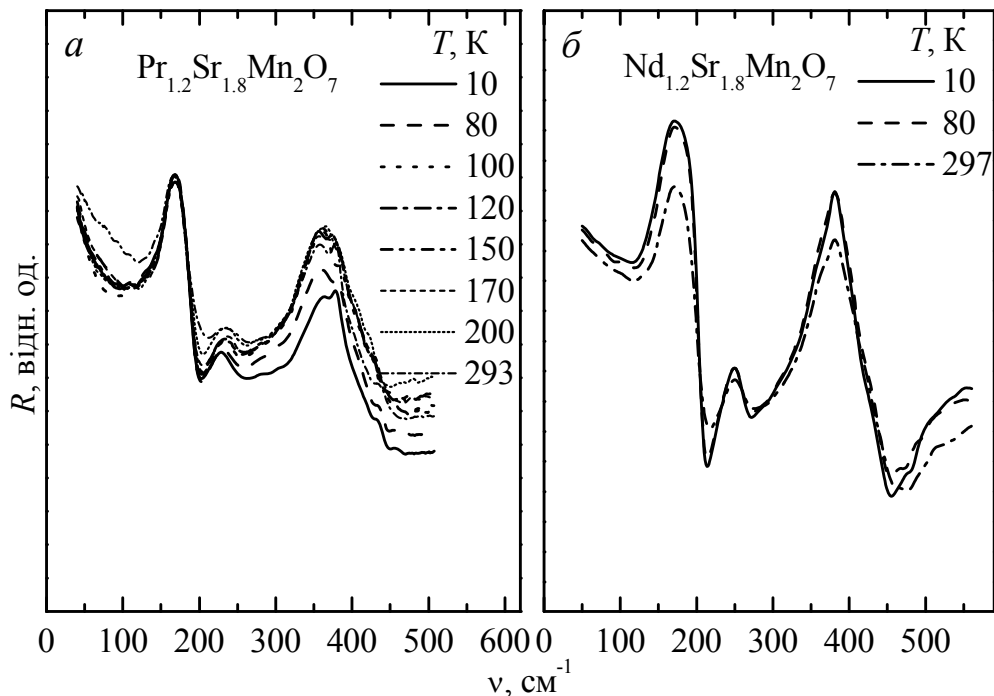


Рис. 3.13. Експериментальні спектри ДІЧ відбиття в фононній області частот кристалів $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (а) і $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (б), при зазначених температурах. Роздільна змога 2.4 cm^{-1} .

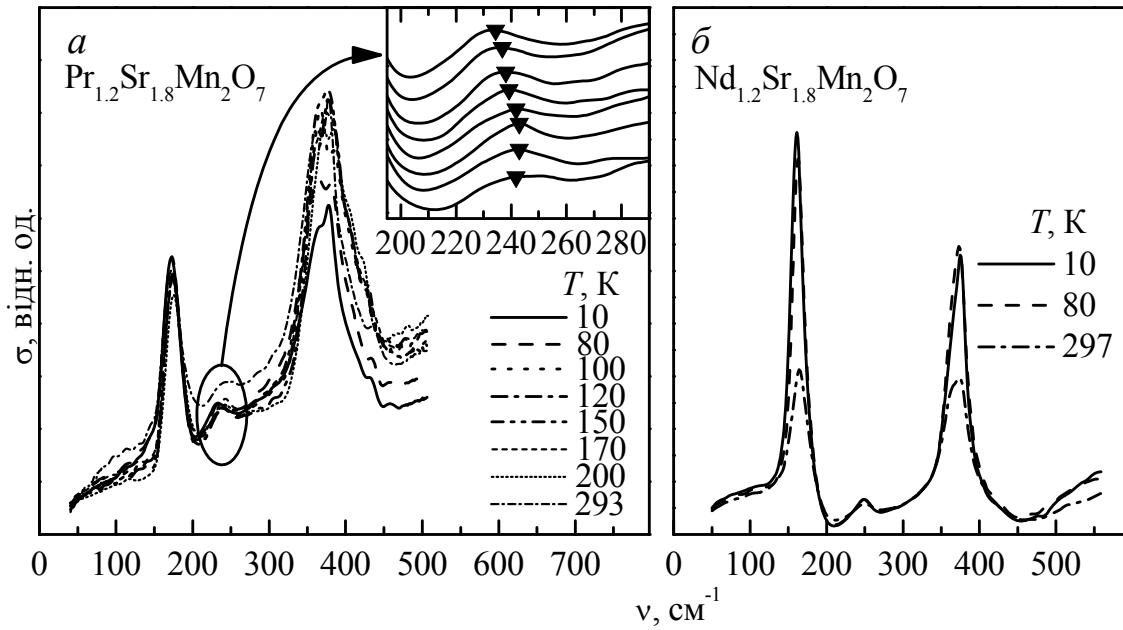


Рис. 3.14. Температурна еволюція спектрів оптичної провідності σ в області частот фононних збуджень кристалів $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (а) і $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (б). Температури вказані на рисунку. Про абсолютні значення σ – див. текст. На вставці показано частотну поведінку піку в області 240 cm^{-1} ; положення максимуму відзначено трикутниками. Спектри рознесені по вертикальній шкалі. Верхній спектр відповідає найнижчій температурі.

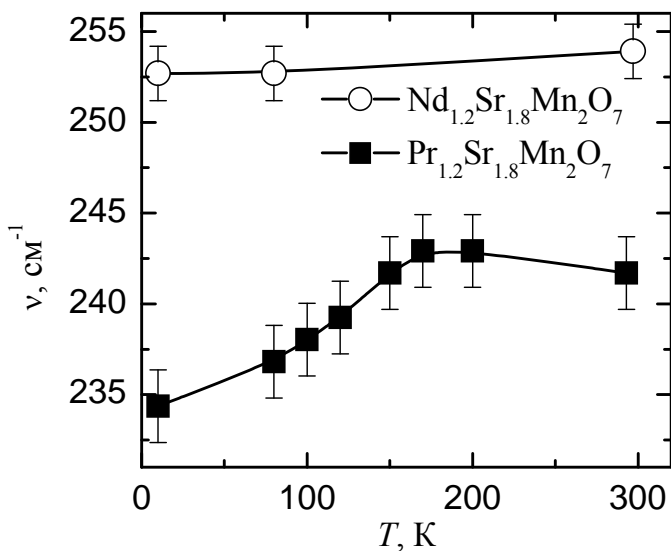


Рис. 3.15. Температурна поведінка ліній, що відповідають фононам з енергіями 242 cm^{-1} (в кристалі $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$) та 253 cm^{-1} (в кристалі $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$) при кімнатній температурі.

3.2.2. Коливальний спектр перовськітоподібних манганітів.

Перш ніж перейти до обговорення експериментальних результатів, слід розглянути класифікацію коливальних мод обговорюваних класів манганітів.

Внаслідок спостережуваних в манганітах різного типу упорядкування, пов'язаних з спотвореннями ґратки, навіть для представників одного кристалічного типу, існує безліч фаз з різною симетрією і обсягом елементарної комірки. Проте, існування високотемпературної прафази $I4/mmm$ (D_{2h}^{18}) з одного формульної одиницею в примітивній комірці для всіх шаруватих представників згаданого вище ряду дозволяє зіставляти частоти характерних коливань загальних кристалічних мотивів. Автори роботи [172] застосовували подібного роду аналіз для уточнення віднесення окремих спектральних ліній в раманівських спектрах манганітів до певних мод фундаментальних коливань.

Всі фундаментальні коливальні моди дво- і одношарових шаруватих манганітів наведені в табл. 3.1, в якій представлені кількість мод і їх симетрія для окремих іонів. Необхідно відзначити, що для всіх мод, що перетворюються по одновимірним представленням групи $I4/mmm$, зміщення іонів відбувається уздовж осі c (вісь 4-го порядку). У той час як для мод, відповідних двовимірним представленням цієї групи, зміщення лежать строго в базисній площині.

Цілком стало віднесення спостережуваних спектральних ліній до певних коливальних мод дано в літературних джерелах в основному для раманівського розсіяння світла. За свідченням багатьох авторів (див. наприклад [116, 173]) в спектрах розсіяння світла не спостерігаються формально активні моди з симетрією E_g , а спостерігаються лише моди A_{1g} і B_{1g} симетрії. У ДІЧ поглинанні ж, навпаки, внаслідок пластинчастої морфології росту кристалів з найбільш розвиненою поверхнею (001) та можливістю проводити вимірювання лише спектрів відбиття, можна спостерігати тільки E_u моди. Даних щодо віднесення цих ІЧ-активних мод в літературі вельми мало, а порівняння з раманівськими даними важко через строгу ортогональність поляризацій зсувів іонів в модах, що формують ІЧ і раманівські спектри.

Таблиця 3.1. Склад коливальних представлень для манганітів сімейств $R_{1-x}A_{1+x}MnO_4$ і $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$. Активні в раманівському розсіянні (g) та ІЧ поглинанні (u) представлення виділені жирним шрифтом. Символом O_z позначені вершинні кисні, O_{xy} – площинні, O_0 – внутрішні вершинні кисні в двошаровому манганіті.

Іон	Незвідні представлення $I4/mmm$									
	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_u
Сімейство $R_{1-x}A_{1+x}MnO_4$										
Mn							1			1
$R_{1-x}A_{1+x}$	1				1		1			1
O_z	1				1		1			1
O_{xy}							1		1	2
Коливальне представлення $\Gamma_{\text{кол.}} = \Gamma_{\text{опт.}} + \Gamma_{\text{акуст.}}$, де $\Gamma_{\text{опт.}} = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 1B_{2u} + 4E_u$, $\Gamma_{\text{акуст.}} = 1A_{2u} + 1E_u$										
Сімейство $R_{2-2x}A_{1+2x}Mn_2O_7$										
Mn	1				1		1			1
$(R_{2-2x}A_{1+2x})_1$ внутрішньо- шаровий							1			1
$(R_{2-2x}A_{1+2x})_2$ міжшаровий	1				1		1			1
O_0							1			1
O_z	1				1		1			1
O_{xy}	1		1		2		1		1	2
Коливальне представлення $\Gamma_{\text{кол.}} = \Gamma_{\text{опт.}} + \Gamma_{\text{акуст.}}$, де $\Gamma_{\text{опт.}} = 4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g + 5A_{2u} + 1B_{2u} + 6E_u$, $\Gamma_{\text{акуст.}} = 1A_{2u} + 1E_u$										

Можна зробити лише якісне віднесення спостережуваних в експерименті частот, базуючись на принципі подоби і успадкування мод базового кубічного перовськіту в його шаруватих одинарних і подвійних похідних структурах. Структурний мотив подвійного шаруватого перовськіту наведено на рис. 3.16. Коливальні моди кубічного, двошарового і одношарового манганітів показані умовно на рис. 3.17. Якщо простежити генезис коливальних мод, починаючи від найбільш простої і симетричною тривимірної структури, можна з достатньою ступінню точності вказати частотне віднесення принаймні деяких спектральних ліній в експерименті.

Літературні дані про різні типи манганітів з їх систематизацією за типами коливальних мод наведені в табл. 3.2. Обґрунтування запропонованої в даній роботі схеми успадкування мод кубічної перовськітної структури в шаруватих манганітах (див. табл. 3.2 і рис. 3.17) наступне:

- Моди $A_{2u}(1)$, $E_u(1)$ є прямими «нащадками» самої низькочастотної моди $F_{1u}(1)$ кубічної структури. Вони відповідають антифазному відносному зміщенню октаедрів MnO_6 і катіонної підґратки. Моди $A_{1g}(1)$ і $E_g(1)$ для двошарової структури «подібні» цій моді на половині відстані до границі ЗБ, її LO і TO компонентам відповідно. Мабуть, невелика ширина цієї коливальної зони призводить до близькості експериментальних частот раманівських $A_{1g}(1)$ ліній з лініями $E_u(1)$ і $F_{1u}(1)$ в ІЧ спектрах.
- У двошарових структурах ($n = 2$), через наявність двох позицій катіонів, позиції А(1) і А(2) на рис. 3.16, додаються ще низькочастотні моди, пов'язані з антифазними коливаннями цих нееквівалентних катіонних підґраток. Моди типу $E_u(4)$ і $A_{2u}(4)$ відповідають TO і LO компонентам моди $F_{1u}(1)$ кубічної структури на границі ЗБ. Міркування, наведені в попередньому пункті, дозволяють зробити висновок, що їх частоти не повинні сильно відрізнитися від частоти $F_{1u}(1)$ моди і відповідних $A_{1g}(1)$ і $E_g(1)$ мод, обговорюваних вище. Ця відповідність цілком виконується. Мода ж $A_{1g}(4)$ вже не має відповідності, що настільки легко проглядається. Вона, за характером зсувів іонів,

найімовірніше відповідає акустичній гілці на границі ЗБ в кубічному манганіті.

- Моді $F_{1u}(2)$ і $F_{1u}(3)$ тривимірної структури описують різного типу внутрішні коливання октаедрів MnO_6 . Ці коливання мають більш локальний характер, тому резонно припустити, що дисперсія частот коливань, які успадковують їх характер в шаруватих похідних, буде невелика. Як видно з таблиці 3.2, для мод, породжених від $F_{1u}(3)$, частоти досить близькі у всіх розглянутих структурах. Такий же висновок можна зробити і про моди, несиметричні щодо операції інверсії, для структур усіх типів і позначених індексом 2. Моди ж $A_{1g}(2)$ в двошарових манганітах знову відповідають моді $F_{1u}(2)$ на границі ЗБ кубічного кристала. Найбільш близькими за характером зсувів іонів до мод кубічного кристала $F_{1u}(2)$ і $F_{1u}(3)$ з раман-активних є моди $E_g(2)$ і $E_g(3)$. Нажаль, неможливість їх експериментального спостереження не дозволяє провести і порівняння їх частот, що було б важливою оцінкою адекватності запропонованого методу класифікації.

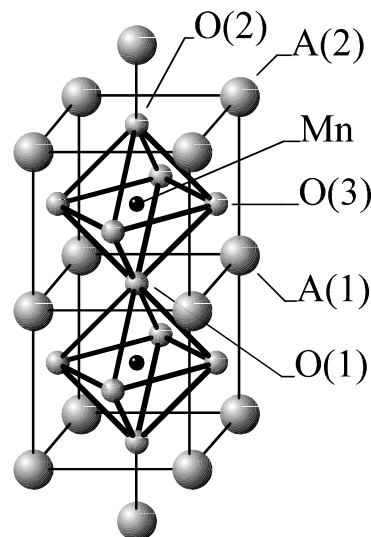
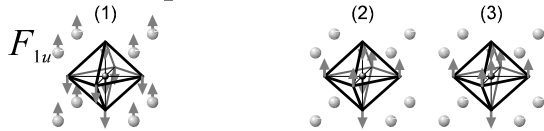
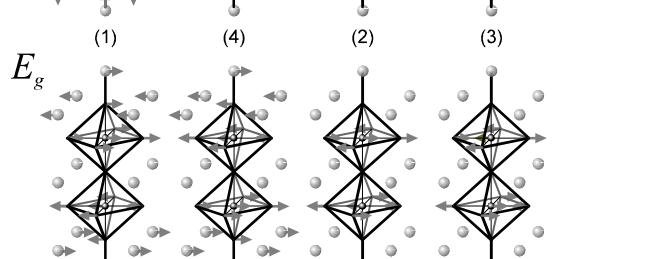
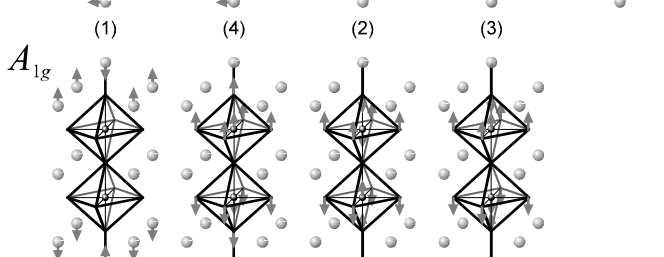
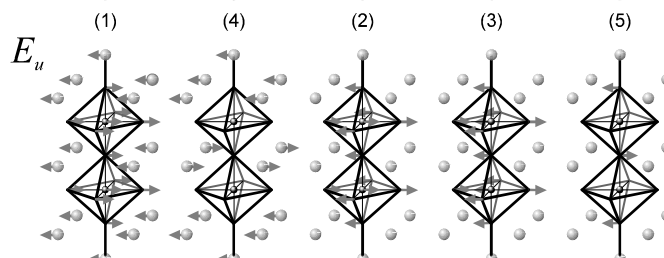
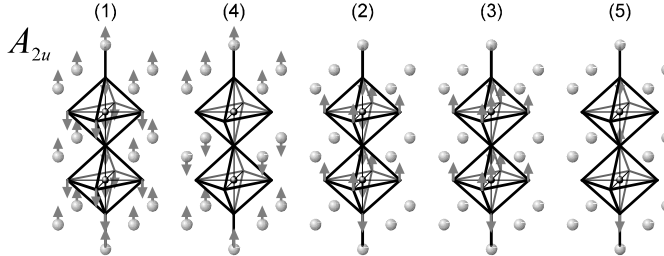


Рис. 3.16. Елемент структури двошарового манганіту. У позиціях А знаходяться три- і двовалентні катіони.

$Pm\bar{3}m$, 3D perovskite, $n = \infty$



$I4/mmm$, 2D perovskite, $n = 2$



$I4/mmm$, 2D perovskite, $n = 1$

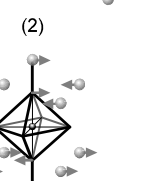
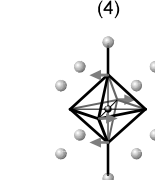
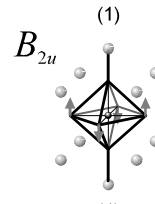
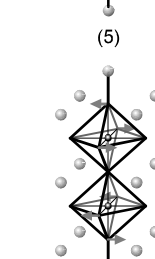
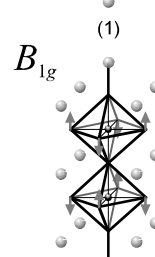
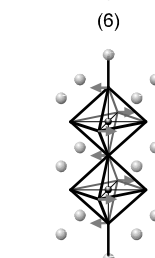
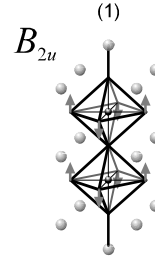
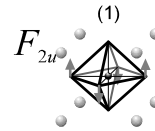
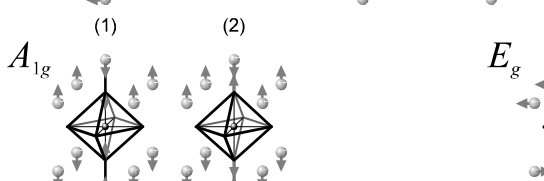
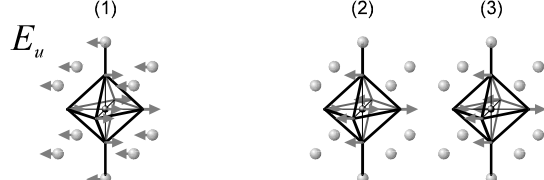
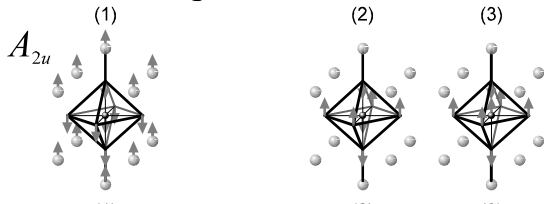


Рис. 3.17. Характер зсувів іонів в фундаментальних оптичних модах тривимірного манганіту (кубічна фаза $Pm\bar{3}m$), шаруватого подвійного і одношарового (тетрагональна $I4/mmm$). Масштаб відносних зсувів іонів не дотримано. Нумерація мод, що перетворюються за відповідним незвідним представленням, дана за принципом максимальної подібності модам базової кубічної ґратки перовськіта (див. подробиці в тексті).

Таблиця 3.2. Енергії фундаментальних коливань манганітів. Віднесення зроблено з урахуванням літературних даних. Номери мод дані як зазначено на рис. 3.17. Наведено тільки фундаментальні коливання в рамках високосиметричних груп $Pm\bar{3}m$ та $I4/mmm$ (незвідні представлення приведено в колонці Γ). Індекс n позначає тип структури в серії Раддлесдена-Поппера.

№	Γ	ν , cm^{-1}	T , К	джерело	n	сполука
1	F_{1u}	170	300	[170]	∞	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
1	F_{1u}	220 (?)	300	[168]	∞	$\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$
1	A_{2u}	172	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	E_u	170	10	[167]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	E_u	185	290	[164] ²	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
1	E_u	163	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	178	10	[116]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	170	296	[173]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	180	296	[173]	2	$\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	185	296	[172]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	A_{1g}	222	10	[116]	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
4	E_u	213	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	E_u	225	10	[167]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	A_{2u}	196	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	A_{1g}	247	10	[116]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	A_{1g}	243	296	[173]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	A_{1g}	246	296	[172]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	F_{1u}	330	300	[170]	∞	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
2	F_{1u}	307, 347, 436	300	[168]	∞	$\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$
2	A_{2u}	348	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	E_u	350	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

Таблиця 3.2. Продовження.

2	E_u	370	10	[167]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	E_u	379	290	[164] ²	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
1	B_{1g}	330	10	[116]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	B_{1g}	324	296	[173]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7,$ $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
1	B_{1g}	325	296	[172]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
4	E_u	282	290	[164] ²	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
6	E_u	293	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	466	10	[116]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	450	296	[173]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7,$ $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	456	300	[111]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	460	296	[172]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
5	A_{2u}	490	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
2	A_{1g}	520	10	[116]	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
3	F_{1u}	580	300	[170]	∞	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
3	F_{1u}	555	300	[168]	∞	$\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.82}\text{MnO}_3$
3	E_u	630	290	[164] ²	1	$\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$
3	E_u	602	10	[116] ¹	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	E_u	615	290	[167]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	A_{1g}	570	296	[173]	2	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	A_{1g}	583	10	[116]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	A_{1g}	573	300	[111]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$
3	A_{1g}	576	296	[172]	2	$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

¹ Дані для енергій ГЧ-активних мод взяті з посилання 33 даної роботи, де вони наведені з посиланням на неопубліковані результати.

² Дані для енергій E_u мод взято з рисунка 4 цієї роботи, що ілюструє температурну еволюцію спектра відбиття в фонному діапазоні частот.

- Моді $B_{1g}(1)$ для двошарової структури є породженням неактивній в ІЧ поглинанні моді $F_{2u}(1)$ кубічної структури. Аналогічний характер відносних зсувів іонів мають моді $B_{2u}(1)$, $E_u(6)$ і $E_g(5)$ в двошаровій структурі і моді $B_{2u}(1)$ і $E_u(4)$ в одношаровій. З наявних експериментальних даних по раманівському розсіянню світла видно, що частота моді $B_{1g}(1)$ близька до діапазону частот мод, породжуваних модою $F_{1u}(2)$ кубічної структури. Якщо припустити, що і всі інші «нащадки» мають близькі частоти, то експериментально спостережувані в ІЧ спектрах лінії, відповідні фононам з енергіями 293 см^{-1} в двошаровій структурі і 282 см^{-1} в одношаровій, можуть бути віднесені до мод $E_u(6)$ і $E_u(4)$, відповідно (табл. 3.2). Близькість частот цих мод свідчить на користь зроблених припущень.

3.2.3. Інтерпретація експериментальних даних.

На підставі, наведеного в попередньому параграфі аналізу, можна імовірно віднести самі низькочастотні лінії, відповідні збудженням з енергіями 185 і 165 см^{-1} , в двох досліджуваних сполуках $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ і $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ до мод відносного зміщення катіонної підґратки щодо структури шарів, складених з MnO_6 октаедрів (рис. 3.16). Ця мода в наших позначеннях має номер 1 (рис. 3.17.). Її частотне положення відповідає енергії найнижчої фононної моди і для багатьох інших представників манганітів (див. табл. 3.2). Помітна відмінність частот в Pr і Nd сполуках не може бути пояснена в термінах ізотопічного зсуву, оскільки маси Pr і Nd складають 141 і 144 а.о.м., тобто досить близькі. Частотний зсув може відслідковувати зміну параметрів структури, її щільності, яка, в свою чергу, пов'язана зі зміною середнього значення іонного радіусу катіонної підсистеми. Для пари Pr^{3+} і Nd^{3+} ця різниця також не виглядає занадто вагомою. Іонні радіуси, відповідно до [161], для цих іонів становлять 1.06 і 1.04 \AA , відповідно. Ця різниця набагато менша, ніж в порівнянні з La^{3+} , чий радіус, за тими ж даними, становить 1.22 \AA .

На відміну від тривимірних і одношарових манганітів, в структурі яких є тільки одна позиція для рідкісноземельних і/або лужноземельних катіонів, двошарові структури містять вже дві нееквівалентні позиції. В літературі не обговорюється питання про ймовірність заповнення цих двох позицій іонами різного типу, хоча можливість різного розподілу катіонів двох типів може призводити до дисперсії фізичних властивостей конкретних зразків з однаковим хімічним складом. Так, для формально досить близьких за всіма розмірними і масовими параметрами іонів Pr^{3+} і Nd^{3+} , проте спостерігається досить істотна відмінність параметрів кристалічної ґратки: $a = 3.835 \text{ \AA}$, $c = 20.157 \text{ \AA}$ для $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [109], $a = 3.834 \text{ \AA}$, $c = 20.260 \text{ \AA}$ для $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $a = 3.851 \text{ \AA}$, $c = 19.935 \text{ \AA}$ для $\text{PrSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [117]. Видно, що в міру збільшення індексу x базисний параметр a зростає, а c – зменшується, отже, можна припустити, що для $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ґратка більш рихла в базисі, але більш щільна уздовж тетрагональної осі. З цих даних знову неможливо укласти нічого певного щодо порядку проходження частот самого низькоенергетичного E_u фонона в цій парі сполук.

Здавалося б, більш рихла в базисній площині ґратка повинна була б проявляти і нижчу частоту такого коливання, в той час як експеримент демонструє протилежне. На рис. 3.17 ця E_u мода для двошарової сполуки позначена номером 1. Поруч показана мода (імовірно також низькочастотна), що має номер 4. Насправді вектори зсувів іонів в найбільш низькочастотній моді містять лінійну комбінацію зсувів в модах 1 і 4. Тобто в цій моді може бути присутнє відносне зміщення катіонів з двох нееквівалентних позицій, позначених на рис. 3.16 як A(1) і A(2). Таким чином, частота цієї моди буде залежати від величини приведеної маси катіонної підґратки, яка в свою чергу залежить від різниці в ймовірності заповнення важкими, в порівнянні зі Sr, іонами Pr або Nd цих позицій. Можливо, що саме з цим, в основному, і пов'язана чимала різниця в частотах обговорюваних фононів.

Найбільш високочастотні лінії, з обговорюваних експериментальних спектрів, відповідають коливальним збудженням з енергією 375 см^{-1} в обох сполуках. Відповідно до наведеного в попередньому підрозділі аналізу, вони віднесені до мод типу 2 (табл. 3.2, рис. 3.17). Їх енергія дуже близька до літературних даних для відповідних мод. Вони формуються в основному з внутрішніх «згинних» коливань октаедрів MnO_6 і повинні слабо відчувати катіонну підґратку.

Збудження з енергіями 242 і 257 см^{-1} при кімнатній температурі в Pr і Nd кристалах, відповідно, найімовірніше за своїм частотним положенням відповідають моді, поміченій номером 4 на рис. 3.17. Міркування, наведені вище при обговоренні відмінності частот ліній, відповідних збуджень 185 і 165 см^{-1} , в рівній мірі відносяться і до цих мод. Необхідно підкреслити, що для даних мод порядок проходження по частоті зворотний. Це ще раз підтверджує правильність віднесення їх до 4-го типу, оскільки зростання наведеної маси для однієї з двох змішаних мод призводить до її зменшення для другої. Аналогією такої поведінки можна назвати розщеплення частот взаємодіючих коливань.

У попередньому розділі було відзначено, що мода 4 за своїм характером відповідає поперечній компоненті моди $F_{1u}(1)$ в тривимірному перовськіті на границі ЗБ. Не дивно, тому, що її експериментальна інтенсивність більш ніж на порядок слабша ніж у моди типу 1.

Аномальна температурна залежність частот фононів в манганітах спостерігається не вперше. Зазвичай всякого роду аномалії фононного спектра проявляються в зв'язку з фазовими переходами, що приводять до магнітного впорядкування або до зміни магнітної фази, яким, так чи інакше, супроводжують зміни в характері орбітального упорядкування e_g електронів і відповідні локальні або кооперативні спотворення кисневих октаедрів навколо Mn^{3+} . Так в полікристалі $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при переході в феромагнітний упорядкований стан ($T_C = 250 \text{ K}$) спостерігається зростання енергій фононів $T_{1u}(2)$ від $330 (T_C)$ до $337 (150 \text{ K}) \text{ см}^{-1}$ і $T_{1u}(3)$ від $577 (T_C)$ до $593 (150 \text{ K}) \text{ см}^{-1}$, який вдалося пояснити

поляронною моделлю з урахуванням динаміки ґратки [170]. У монокристалі $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.72}\text{MnO}_3$ «додатковий», за висловом авторів роботи [168], фонон з енергією 436 cm^{-1} проявляє аномальне пом'якшення на $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ після переходу в зарядово-впорядковану фазу ($T_{CO} \approx 210 \text{ K}$). Цей фонон в Bi сполуці авторами віднесено також до моди типу 2. Зменшення його частоти при зниженні температури трактується авторами [168] в термінах сильного електрон-фононного зв'язку як реакція на зарядове впорядкування. Аномальне пом'якшення фононів з енергіями близько 600 і 490 cm^{-1} при переході в зарядово-впорядковану фазу в сполуках ряду $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при значеннях індексу заміщення $x = 0.11, 0.125$ і 0.14 відзначають і автори [174]. Цей ефект на їхню думку відображає взаємодію обраних фононних мод з виникаючими, так званими орбітальними, поляронами.

У шаруватій сполуці $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ авторами [173] відзначена аномалія в температурній еволюції енергії $B_{1g}(1)$ фонона (322 cm^{-1} при 300 K), що дуже нагадує картину, представлену тут (рис. 3.15). Енергія цього фонона швидко зростає на $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ при зниженні температури до $T_C \approx 120 \text{ K}$, а потім пом'якшується на $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ до низьких температур. Автори [173] вважають, що це пов'язано з таким же механізмом, що і в роботі [170], який призводить, однак, не до погорсткішення, а до пом'якшення моди. Вони вважають, що вище T_C існує термоактивований рух поляронів малого радіусу, з яким пов'язані зарядові флуктуації, що викликають локальне порушення симетрії і зв'язуванні цієї $B_{1g}(1)$ моди з модами, власні вектори зсувів атомів в яких лежать в площині подвійного шару. Трохи вище за T_C знаходиться температура переходу метал-ізолятор ($T_{MI} = 130 \text{ K}$) при якій спостерігається максимум питомого опору кристала, і при якій припиняється стрибкових рух поляронів малого радіусу. Частота $B_{1g}(1)$ фонона при цій температурі інтерпретується як частота для незбуреної ґратки. Пом'якшення частоти при подальшому зменшенні температури нижче T_C пояснюється виникненням і розвитком тепер уже поляронів великого радіусу,

зв'язування фонона з якими викликає ефект, подібний до парамагнітного режиму. До подібних висновків приходять і автори [175].

У цьому ж кристалі, але методом далекого ІЧ поглинання [167] встановлено, що $E_u(3)$ фонон 615 см^{-1} при 300 К зазнає подібне ж пожорсткішення при зниженні температури до T_C на $\sim 11 \text{ см}^{-1}$ з подальшим пом'якшенням до 616 см^{-1} при низьких температурах. Пояснення подібної аномалії схоже на те, яке було процитовано в попередньому абзаці.

Всі перераховані аномалії так чи інакше пов'язані з фазовими перетвореннями в магнітній і зарядовій підсистемах манганітів і спостерігаються в сполуках, що зазнають перехід в феромагнітну металеву фазу. Сполуки ж досліджувані в даній роботі відносяться до ізоляторів. Nd-вмісні кристали у багатьох дослідженнях використовуються як діелектричні аналоги речовин з провідної фазою. $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ є парамагнітним ізолятором при всіх температурах [109, 173, 176, 177, 178]. Це пов'язують з «хімічним» тиском, викликаним надто малим іонним радіусом Nd^{3+} , що в шаруватих системах призводить до витягнутої уздовж осі c форми октаедрів MnO_6 і, відповідно, більш енергетично вигідною орбіталлю $d_{3z^2-r^2}$ для e_g електронів. В результаті у цієї сполуки міжшарова провідність буде вищою, ніж провідність вздовж шарів [109]. Для сполуки з близьким індексом заміщення $\text{Nd}_{1.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$, згідно [113], існує перехід в антиферомагнітну фазу при $T_N = 120 \text{ К}$. Однак до подібних даних доводиться ставитися акуратно. Так в роботі [177] досліджувалися процеси синтезу двошарових манганітів. Для сполук Nd-Sr ряду автори цієї статті відзначають, що тільки сполуки з $x = 0.4$ виростають монофазними і являють собою парамагнітні діелектрики. Всі інші концентрації демонструють присутність суміші різних фаз, таких як орторомбічні манганіти, тобто $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, шаруваті манганіти і залишки вихідних матеріалів, що не прореагували. Вони зазнають перехід ізолятор-метал і феромагнітно упорядковуються при низьких температурах. Дійсно, спектри кристала $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.4$) в наших експериментах демонструють вузькі чіткі

фононні лінії у всьому діапазоні температур, що є характеристикою хорошої однорідності зразка.

Для найближчих по концентрації заміщення сполук відомо, що $\text{Pr}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.3$) має $T_{MI} = 85$ К, а $\text{PrSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.5$) не переходить в металевий режим [117]. У $\text{PrSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, однак, спостерігається антиферомагнітне впорядкування при $T_N = 130$ К [176].

Жодна з перерахованих вище температур переходів для шаруватих сполук з Pr не корелює з температурою характерного піку (~ 180 К) в залежності енергії фонона $E_u(4)$ (242 cm^{-1} при кімнатній температурі), отриманої в даній роботі (рис. 3.15). Крім того, у всіх аномаліях температурного поведінки фононів, описаних вище, беруть участь моди, що зачіпають внутрішні ступені свободи MnO_6 октаєдрів. Ніхто з авторів цих робіт не наводить даних про аномальні поведінки низькочастотних, так званих ґраткових, мод. Зазвичай ці моди досить стійкі, і тільки сильні перебудови, пов'язані з великими зсувами або розворотами структурних комплексів, при структурних фазових переходах можуть істотно вплинути на їх частоти.

Для двошарових манганітів досить добре відома концентраційна фазова діаграма тільки в La-Sr серії [179]. У цих сполуках спостерігається зарядове впорядкування при $x \geq 0.5$ при $T_{CO} = T_N = 210$ К. Для Pr-вмісних сполук автору такі дані невідомі. За аналогією зі спостережуваним пом'якшенням фонона в $\text{Bi}_{0.18}\text{Ca}_{0.72}\text{MnO}_3$ [168], можна припустити, що в досліджуваному кристалі $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ можливо також відбувається фазовий перехід в зарядово-впорядкований стан. При цьому можливо, як уже зазначалося вище, змінюється концентрація іонів Pr з різною валентністю [168] за схемою $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} + e^-$. Слід врахувати ще й той факт, що цей процес може мати різну ймовірність для різних позицій, займаних іонами Pr в кристалі. Іонний радіус Pr^{4+} ще менший, ніж у Pr^{3+} і, якщо це іони в позиціях A(1) (рис. 3.16), тобто в порожнинах подвійного перовськітного шару, то зв'язок між ними і перовськітним остовом слабшає. Це може призводити до зменшення частоти відповідної моди, в якій катіонна

підгратка рухається відносно подвійного шару з октаєдрів MnO_6 . Саме до такого типу моди тут і віднесена лінія ДІЧ поглинання $E_u(4)$ 242 cm^{-1} . Про можливість сильного зв'язку катіонної підгратки в манганітах з електронами в перовськітоподібних шарах і розподілом зарядів було зазначено ще в ранній роботі J.V. Goodenough [114].

Висновки

У досліджених методом раманівського розсіяння світла Sr-заміщених лантанових нікелатах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ зі спеціальним $x = 1/3$ і довільним $x = 0.225$ індексами заміщення виявлені характерні особливості в температурній еволюції спектрів. Особливо це стосується спектрів з поляризацією zz в формування яких для шаруватих сполук вносять істотний внесок позаплощинні коливання іонів. Наявність або відсутність дальнього порядку, пов'язане з розподілом домішки заміщення в кристалічній ґратці, найімовірніше спричиняє спектральні особливості, що спостерігаються.

Досліджено структуру магنونного спектра перелічених вище лантан-стронцієвих нікелатів. Запропоновано спрощена модель 2D магнитного шару, збуреного присутністю зарядових страйпів. Розрахована форма двомагنونної смуги. Найкраща підгонка до експериментальних спектрів дозволила оцінити співвідношення поляризованостей обмінної природи для двох типів пар спінів. Найбільш цікавим виявилось те, що ці поляризованості мають протилежний знак. На підставі розрахунку було показано, що одна з двох широких особливостей ($\sim 720 \text{ cm}^{-1}$) в високочастотному раманівському спектрі $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ не зводиться до звичайного двомагنونного спектра, як це передбачалося раніше. Природа цієї смуги залишається предметом подальших досліджень.

Вперше виміряні спектри ДІЧ відбиття монокристалів манганітів $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ і $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ в діапазоні енергій фононних мод $50\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$

при температурах від 10 до 297 К. Проведено віднесення спостережуваних смуг до певних коливальних мод.

У кристалі $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ виявлено аномальна температурна поведінка частоти фонона (242 см^{-1} при кімнатній температурі), яка демонструє максимум при $T^* = 180\text{ К}$. Наведено аргументацію на користь фазового переходу в зарядово-впорядковану фазу, яка може вести за собою перерозподіл концентрацій іонів $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ в двох нееквівалентних позиціях в кристалічній ґратці. Пов'язана з цим зміна енергії взаємодії між киснево-марганцевої і катіонною підґратками може служити причиною аномального пом'якшення обговорюваної моди при зниженні температури нижче 180 К.

РОЗДІЛ 4
ЛІТІЄВІ ОРТОФОСФАТИ – ДВОВИМІРНІ
АНТИФЕРОМАГНЕТИКИ ТА ЛІНІЙНІ МАГНІТОЕЛЕКТРИКИ:
ДОСЛІДЖЕННЯ НЕПРУЖНОГО РОЗСІЯННЯ СВІТЛА

Інтерес до сімейства літєвих ортофосфатів із загальною хімічною формулою LiMePO_4 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), що виник в останні десятиріччя, розвивається за двома напрямками, що слабо перетинаються. Одне з них пов'язане з істотною прикладною проблемою сучасності – компактні поновлювані джерела ЕРС. Ці сполуки, як виявилось, є вдалими матеріалами для катодів літєвих акумуляторів (див., наприклад, огляд [180]). Інший, більш фундаментальний науковий напрямок, пов'язаний із такими фактами: (1) літєві ортофосфати є хорошими кандидатами для спостереження так званого п'єземагнітоелектричного ефекту [181], котрий після невдалих намагань [182] був в результаті виявлений нещодавно [183], і (2) LiCoPO_4 володіє чималим лінійним магнітоелектричним коефіцієнтом [184], який раніш спостерігався в основному в рідкісноземельних сполуках, наприклад, TbPO_4 [185].

Незважаючи на інтенсивні дослідження цих кристалів протягом тривалого часу, мікроскопічний механізм такого «сильного» зв'язку між магнітною і електричною підсистемами нез'ясований до сих пір. Цей факт дає сильну мотивацію для продовження досліджень цих кристалів, в тому числі приділяючи увагу магнітним екситонам (спіновим хвилям) і коливальним збудженням.

4.1. Дослідження низькочастотного спектра збуджень в літєвих ортофосфатах Ni і Co.

В цьому розділі повідомлюються результати раманівських досліджень LiCoPO_4 і LiNiPO_4 монокристалів в широкому діапазоні температур і в усьому діапазоні частот коливальних збуджень. Незаповненість $3d^n$ оболонки іонів перехідних металів в складі цих сполук призводить до того, що низькотемпературні спектри можуть містити лінії, пов'язані з електронними переходами між рівнями основного мультиплету, розщепленого кристалічним

полем. Магнітовпорядкований стан при низьких температурах створює передумови для появи в спектрах цих сполук магنونних, мультимагنونних і екситонних смуг. З одного боку є причини вважати, що велика величина магнітоелектричного коефіцієнта в LiCoPO_4 пов'язана з особливостями розподілу по енергії близьких до основного стану електронних рівнів магнітного іона Co^{2+} . З іншого – цей діапазон енергій перекривається з діапазоном коливальних збуджень. Ці обставини роблять актуальним компаративний аналіз раманівських спектрів в парамагнітних і магнітовпорядкованих фазах цих сполук [186, 187, 188, 189].

4.1.1. Коливальна спектроскопія

4.1.1.1. Зразки та експериментальна процедура.

Раманівські спектри вимірювалися в зразках монокристалів LiCoPO_4 і LiNiPO_4 хорошої оптичної якості. Зразки були вирізані у вигляді прямокутних паралелепіпедів з ребрами, орієнтованими вздовж орторомбічних кристалографічних осей. Характерні розміри були в межах 1-4 мм. Осі лабораторної системи координат були обрані відповідно до орторомбічних осей: $X \parallel a$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c$. За оцінками, відхилення в орієнтації граней зразка від кристалографічних площин не перевищувало 1°

4.1.1.2. Особливості структури LiMPO_4 і теоретико-груповий аналіз фундаментальних коливань кристала.

Літієві ортофосфати перехідних металів LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$) мають ізоморфну кристалічну структуру, подібну структурі олівіну $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ [190, 191, 192, 193]. При кімнатній температурі симетрія структури описується просторовою групою $Pnma$ (№62) з $z=4$ формульними одиницями в елементарній комірці [194].

До особливостей структури можна віднести щільну упаковку, що нагадує гексагональну, іонів кисню в шарах, паралельних (001) (рис. 4.1(б)). При цьому всі кисні входять до складу «міцної» структурної групи PO_4^{3-} . Ці тетраедричні

комплекси займають в кристалі позиції з симетрією $C_s (m \perp b)$ і, відповідно, мають форму спотвореного тетраедра. Довжини зв'язків P–O в тетраедрах варіюються в діапазоні 1.526–1.553 Å, а валентні кути O–P–O в діапазоні 101.8–113.4°. Іони металів M^{2+} і Li^+ знаходяться в позиціях C_s і C_i , відповідно. Кисневе оточення цих іонів приблизно октаедричне (рис. 4.1(a)).

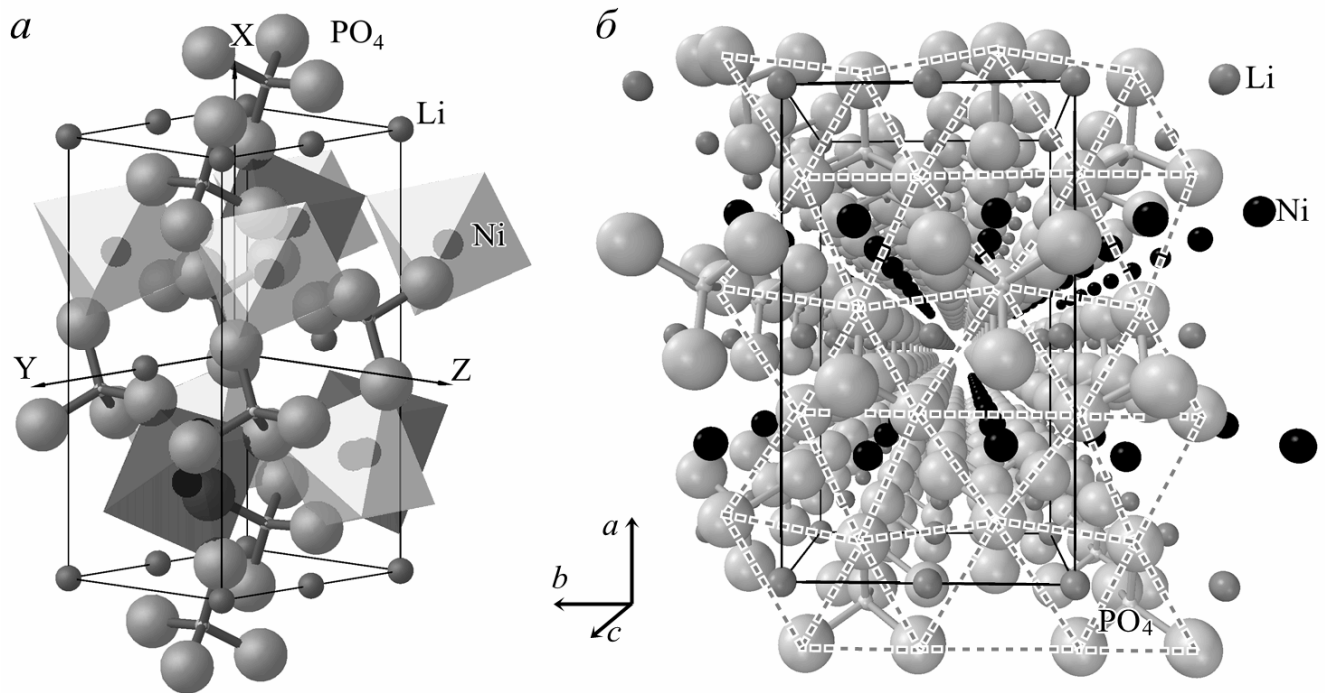


Рис. 4.1. Структура $LiNiPO_4$ по даним [190]. Ортографічна проекція елементарної комірки; показана октаедрична координація катіонами кисню двовалентного металу (а). Перспективне зображення структури уздовж осі c ; пунктирними лініями показана «сітка» іонів кисню з близькими значеннями z -координати, що утворюють «гексагонально щільно-упакований» шар (б).

Перехід в антиферомагнітну фазу відбувається без мультиплікації елементарної комірки. Саме тому в даних сполуках можливі непарні по відношенню до інверсії часу ефекти. В Со-вмісній сполуці впорядкування спінів Co^{2+} відбувається при $T_N = 21.9$ К [184], магнітна просторова група, згідно [195], $Pnma'$. Для $LiNiPO_4$ $T_N = 19.1$ К по даним [196] або 20.8 К по даним [197]. Симетрія магнітної фази в [197, 198] була визначена як $Pnm'a$. Є численні

свідчення про те, що колінеарні магнітні структури, описані вище, є ідеалізованим першим наближенням. У великій кількості робіт останніх років показано, що кристали володіють слабким феромагнітним моментом і що це можливо тільки при більш низькій, ніж представлено, магнітній симетрії [199, 200, 201, 202, 203, 204]. Для Ni ортофосфата, також як і для Co, в нульовому полі спостерігається вузький діапазон температур, що передує T_N , всередині якого спінове впорядкування формується у вигляді неспівмірної структури [199, 201, 202, 205]. Ця ж фаза реалізується в зовнішньому магнітному полі в низькотемпературному діапазоні $T < T_N$ [199].

Присутність в хімічній формулі сполук «жорсткої» молекули дозволяє проаналізувати коливання кристала в термінах «зовнішніх» і «внутрішніх» коливань окремих атомів або іонів і молекулярних комплексів. В даному випадку можна оперувати комплексами, участь яких в коливальних модах кристала розбивається на внутрішньо-молекулярні коливання, обертання і трансляції як цілого. Решта іонів Li^+ і M^{2+} здійснюють тільки поступальні рухи. Слід зазначити, що подібний аналіз досить справедливий тільки в разі істотно більш сильної взаємодії між атомами всередині молекулярних комплексів у порівнянні з зовнішніми взаємодіями комплексів між собою і з окремими іншими структурними елементами. Критерієм застосовності може служити істотне відщеплення в область високих частот (велика константа квазіпружної сили) групи мод, пов'язаних з внутрішніми коливаннями молекули. І хоча найчастіше такий аналіз носить умовний характер, результат, з точки зору складу коливальних мод, залишається правильним [206].

Кристаліграфічні дані обговорюваних сполук наведені в таблиці 4.1. Склад коливального представлення кристалів в центрі ЗБ наведено в таблиці 4.2. З її даних видно, що в раманівських спектрах очікується спостереження 36 оптичних мод з симетрією A_g , B_{1g} , B_{2g} і B_{3g} . Їх поляризація визначається компонентами тензора розсіяння наступним чином: A_g – (XX), (YY), (ZZ), B_{1g} – (XY), (YX), B_{2g} – (XZ), (ZX) і B_{3g} – (YZ), (ZY).

Таблиця 4.1. Кристалографічні параметри LiCoPO_4 та LiNiPO_4 при кімнатній температурі по даним [190].

іон в:	позиція	$x/a, a(\text{Å})$	$y/b, b(\text{Å})$	$z/c, c(\text{Å})$
LiCoPO_4	в $Pnma$	10.2001(6)	5.9199(4)	4.690(2)
LiNiPO_4		10.0317 (1)	5.8539 (1)	4.6768 (1)
Li	4(<i>a</i>)	0.0	0.0	0.0
Co	4(<i>c</i>)	0.27859 (4)	$\frac{1}{4}$	0.9793 (1)
Ni		0.2756 (1)		0.9825 (3)
P	4(<i>c</i>)	0.09447 (5)	$\frac{1}{4}$	0.4184 (2)
		0.0943 (2)		0.4167 (5)
O(1)	4(<i>c</i>)	0.0977 (1)	$\frac{1}{4}$	0.7410 (6)
		0.1008 (5)		0.7427 (10)
O(2)	4(<i>c</i>)	0.4550 (2)	$\frac{1}{4}$	0.2043 (7)
		0.4492 (5)		0.1978 (10)
O(3)	8(<i>d</i>)	0.1663 (1)	0.0446 (2)	0.2820 (5)
		0.1668 (4)	0.0439 (6)	0.2783 (7)

Вільна молекула має тетрадричну симетрію T_d . Її 15 ступенів свободи включають 9 внутрішніх і 6 зовнішніх – 3 трансляції (F_2) і 3 обертання (F_1). Внутрішні ступені свободи пов'язані з модами, які в основному представляють собою періодичні зміни довжин валентних зв'язків P–O, т. зв. «валентні» коливання, або величин валентних кутів O–P–O, «деформаційні» коливання.

Валентні коливання зачіпають 4 внутрішні ступені свободи. Це невироджене симетричне валентне коливання ν_1 (A_1) і його асиметричний трикратно вироджений аналог ν_3 (F_2). Деформаційні коливання також поділяються на симетричні, дворазово вироджені ν_2 (E), і асиметричні, трикратно вироджені ν_4 (F_2). Нумерація мод відповідає загальноприйнятій класифікації [207] (рис. 4.2).

Таблиця 4.2. Симетрія фундаментальних коливань LiMPO_4

моди		симетрія по НП в точці Γ							
		A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
акустичні							1	1	1
оптичні		11	7	11	7	9	13	8	13
в їх складі:									
внутрішні PO_4	$\nu_1(A_1)$	1		1			1		1
	$\nu_2(E)$	1	1	1	1	1	1	1	1
	$\nu_3(F_2)$	2	1	2	1	1	2	1	2
	$\nu_4(F_2)$	2	1	2	1	1	2	1	2
зовнішні	Li					3	3	3	3
	трансляції M	2	1	2	1	1	2	1	2
	PO_4	2	1	2	1	1	2	1	2
	лібрації $\text{PO}_4 (F_1)$	1	2	1	2	2	1	2	1

4.1.1.3. Експериментальні результати.

Раманівські спектри кристалів LiCoPO_4 та LiNiPO_4 достатньо добре поляризовані та вміщують велику кількість смуг різної інтенсивності (рис. 4.3).

Найбільш інтенсивні смуги раманівського спектра, які зберігаються в діапазоні температур від $T < T_N$ до кімнатної, ототожнюються з коливальними збудженнями першого порядку, фононами. Досліджувані кристали, наскільки це відомо, не потерпають структурних ФП, і фонони лінії спектра демонструють лише слабкий зсув частоти та розширення з ростом температури (рис. 4.4, 4.5).

Внутрішні моди $(\text{PO}_4)^{3-}$ у водних розчинах мають частоти $\nu_1 = 936.5$, $\nu_2 = 415$, $\nu_3 = 1010$, $\nu_4 = 557 \text{ cm}^{-1}$ [208]. Як видно з експериментальних раманівських спектрів (рис. 4.3), вони природним чином можуть бути поділені на частотні області, що відповідають цим модам, а діапазон частот до 400 cm^{-1} – це область ґраткових коливань.

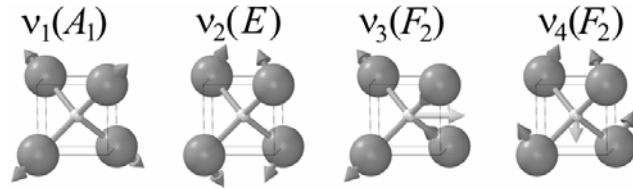


Рис. 4.2. Коливальні моди тетраедричної молекули XY_4 .

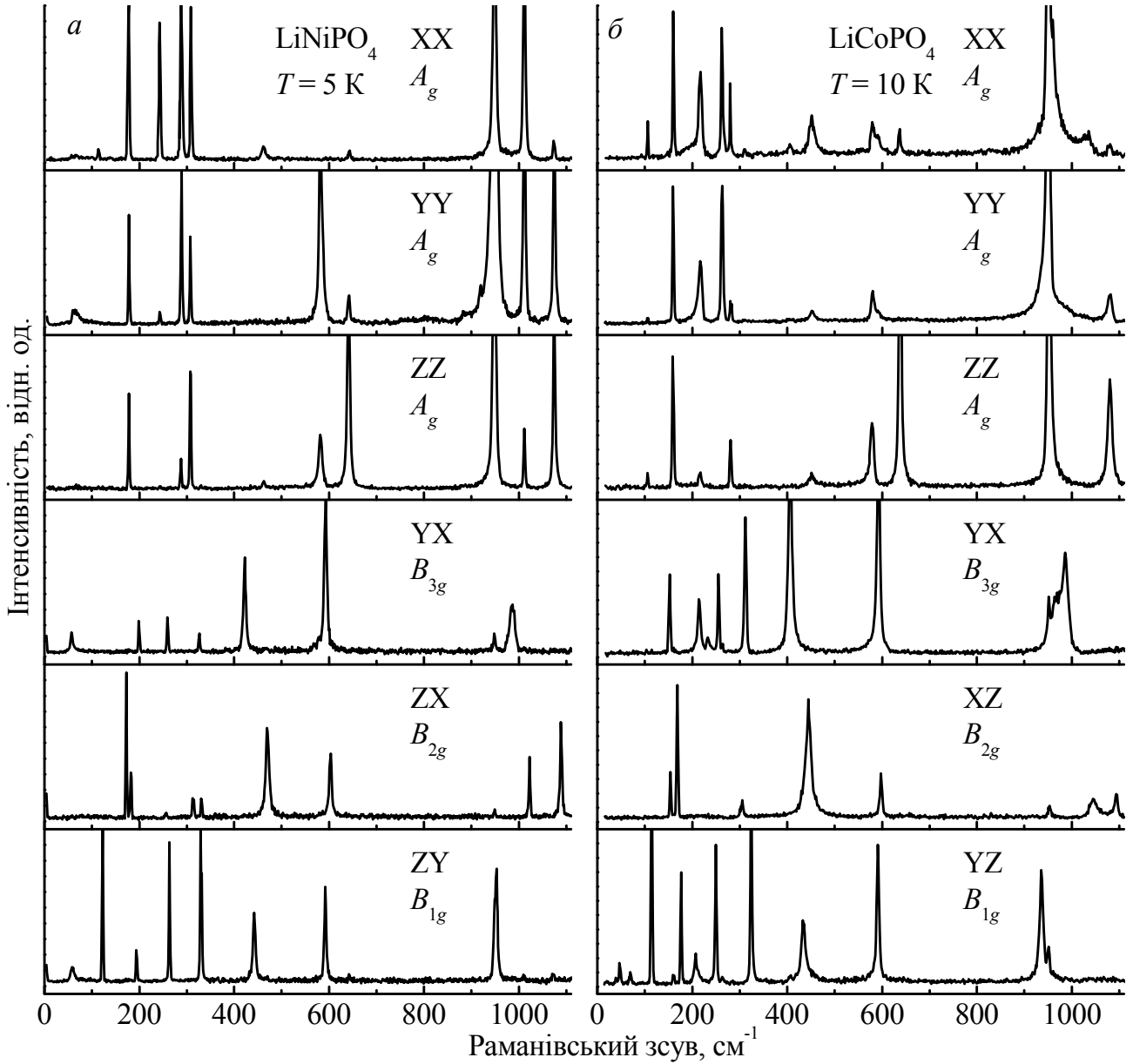


Рис. 4.3. Низькотемпературні поляризовані спектри кристалів LiNiPO_4 (а) і LiCoPO_4 (б). Раманівські поляризації і НП збуджень вказані для кожного спектра. Роздільна змога 2 cm^{-1} [209, 210].

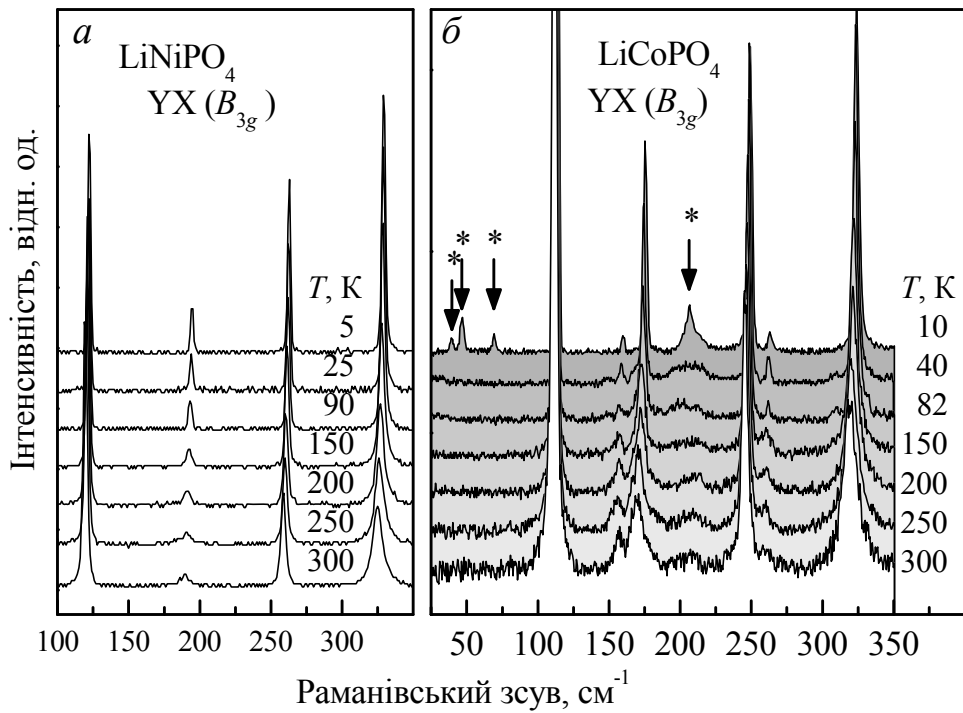


Рис. 4.4. Температурна залежність низькочастотних ділянок спектра B_{3g} симетрії в кристалах LiNiPO_4 (а) і LiCoPO_4 (б) [209, 210]. Зірочками на панелі (б) позначені збудження, що виникають у магнітовпорядкованій фазі.

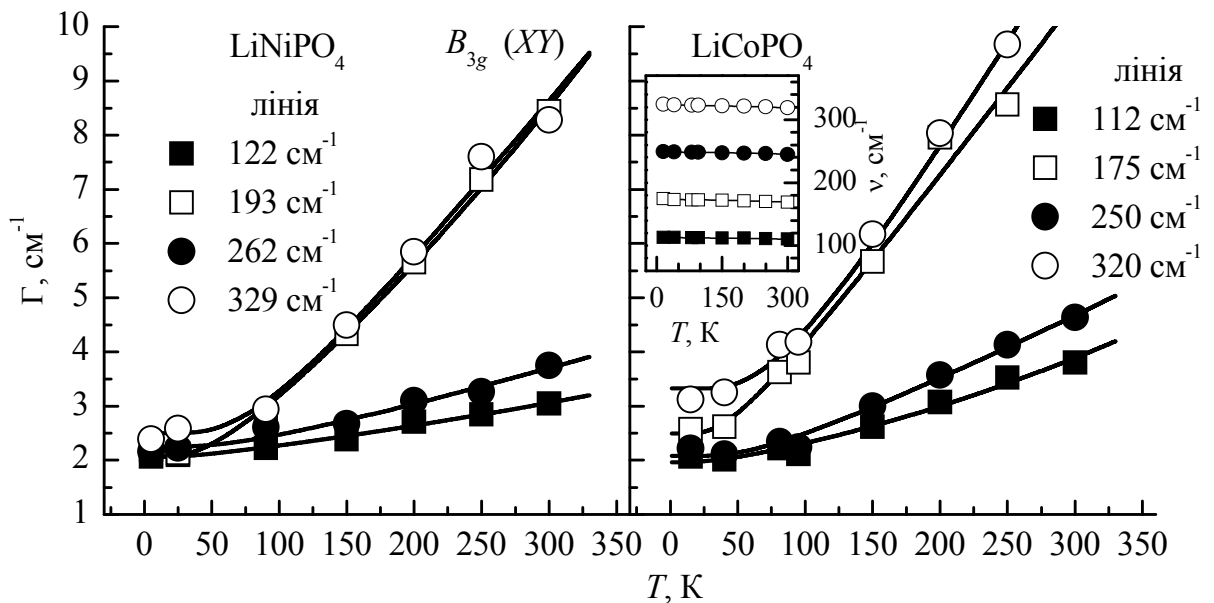


Рис. 4.5. Температурна залежність ширин характерних спектральних смуг B_{3g} симетрії, наведених на рис. 4.4.

В спектрах кристалів, що обговорюються, внутрішні моди $(\text{PO}_4)^{3-}$ переростають у 18 раман-активних коливальних віток з симетрією $6A_g + 3B_{1g} + 6B_{2g} + 3B_{3g}$ (табл. 4.2). Загальмовані обертаня та трансляції цих комплексів як цілого попадають в низькочастотний «ґратковий» діапазон спектра.

Ангармонізм коливань ґратки є відповідальним не тільки за її теплове розширення, але також відкриває канал многочасткових процесів розпаданя та злиття, які виражаються в зменшенні часу життя фононів. Вважається, що коливання саме обертового типу (лібрації) більш схильні до ефекту термоактивованого зменшення часу життя. Фонони симетрії B_{3g} з частотами 193 (175) та 329 (320) cm^{-1} в Ni (Co) можуть бути віднесені до переважно лібраційних мод $(\text{PO}_4)^{3-}$ саме за цією ознакою. Дві інші моди в тому ж частотному діапазоні 122 (112) та 262 (250) cm^{-1} в Ni (Co) відносяться, вірогідно, до коливань в основному трансляційного типу. Опис теоретичного підходу приведено в параграфі 5.1.4. Параметри, що входять в формулу (5.2) за допомогою якої описані експериментальні залежності на рис. 4.5, приведено нижче.

MLiPO_4	смуга, ν (cm^{-1})	Γ_0 (cm^{-1})	d (cm^{-1})	f (cm^{-1})
Co	322	3.3 ± 0.1	9.5 ± 2.1	0.25 ± 0.25
	248	2.08 ± 0.07	1.0 ± 0.7	0.08 ± 0.05
	172	2.5 ± 0.18	4.0 ± 0.17	0
	112	2.0 ± 0.08	0.3 ± 0.17	0.03 ± 0.02
Ni	329	2.5 ± 0.2	7.2 ± 3.3	0.4 ± 0.4
	262	2.26 ± 0.08	1.1 ± 0.8	0.1 ± 0.1
	193	2.1 ± 0.1	2.8 ± 0.5	0.15 ± 0.09
	122	2.06 ± 0.03	0.25 ± 0.08	0.009 ± 0.009

Всі моди фононного спектра кристалів, що були спостережені експериментально [209, 210, 211] представлені в таблиці. 4.3.

Таблиця 4.3. Експериментальні частоти фононів в см^{-1} при низьких температурах (5 К в LiNiPO_4 і 10 К в LiCoPO_4) і їх класифікація.

тип мод	симетрія фононів							
	LiCoPO_4				LiNiPO_4			
	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
зовнішні	104.5				114			
				113				122
		149.5				—		
			151.5				172	
	157.5				175.5			
			166				182	
				174.5		199		193.5
	216			248	242.5			262
		253				258		
	261				287.5			
	279				308			
			300				255.5	
			304.5				313	
		310				325		
			323		329.5		329	
	405				422.5			
Внутрішні моди PO_4	$E(\nu_2)^*$			433				442.5
			444.5				470.5	
		451.5			462.5			
		577.5			581.5			
	$F_2(\nu_4)^*$			589.5				592
		591				592.5		
			596				603	
		636			642			
	$A_1(\nu_1)^*$	951			948.5			
				935				953
		986				986		
	$F_2(\nu_3)^*$	~1030			1011.5			
			1044				1023	
		1080			1074.5			
		1093				1090		

* Незвідні представлення внутрішніх мод $(\text{PO}_4)^{3-}$ в групі тетраедра.

4.1.2. Магнітні та електронні збудження.

При $T < T_N$ в області низьких частот ($\nu < 100 \text{ см}^{-1}$) в обох кристалах спостережено достатньо вузькі смуги розсіяння з характерними енергіями 38, 46, 68, см^{-1} в LiCoPO_4 та 58 см^{-1} в LiNiPO_4 . В раманівському спектрі LiNiPO_4 також спостерігається широка смуга з максимумом $\sim 65 \text{ см}^{-1}$ та складною структурою, що характеризується широкими крилами, які перекривають діапазон частот від ~ 30 до $\sim 110 \text{ см}^{-1}$. Характерно, що в Со-вмісній сполуці обговорювані особливості спостерігаються переважно в XY (B_{3g}) поляризації.

В Ni-вмісній сполуці поляризаційні правила більш різноманітні. «Вузька» смуга 58 см^{-1} присутня в поляризаціях YY (A_g), ZZ (A_g), ZY (B_{1g}) XY (B_{3g}). Структурна смуга $\sim 65 \text{ см}^{-1}$ спостерігається переважно в діагональній поляризації YY (A_g) (див. рис. 4.4, 4.6).

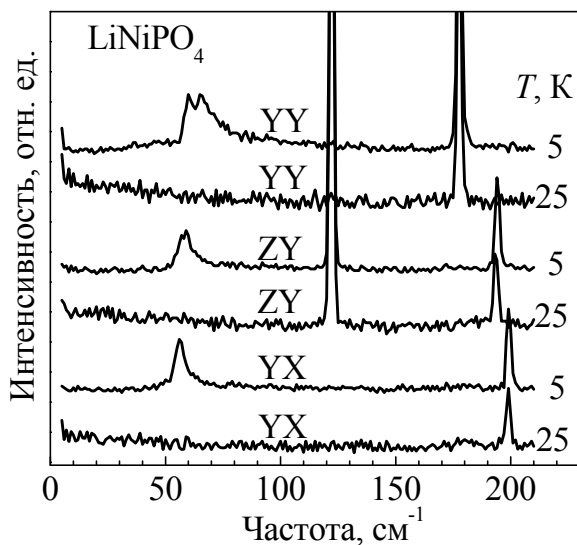


Рис. 4.6 Спектри LiNiPO_4 в області магнетонних збуджень при температурах 25 і 5 К. Вузькі лінії з частотами 122, 177.5, 193.5, і 199 см^{-1} відносяться до фононного спектра. Роздільна змога 2.0 см^{-1} [210].

Згідно з даними НРН та терагерцового поглинання [199, 212] у магнетонному спектрі LiNiPO_4 одночастинкові збудження акустичного магнетонного спектра повинні мати енергії 16 та 36 см^{-1} , а енергії обмінних, пов'язаних з 4-підгратковою магнетонною структурою, 48 та 56 см^{-1} . Остання, з повідомлених частот, і є єдиною спостережуваною в раманівському розсіянні. Великі щілини в енергетичному спектрі магнетонів пов'язані з великими, в порівнянні з обмінами,

константами одноіонної анізотропії [199]. Тому і структура двомагنونної смуги 30–110 см^{-1} має незвичну для квазідвовимірних двопадграткових антиферомагнетиків форму [212]. Те, що це збудження спостерігається у незвичайній для спінових структур типу «шахової дошки» поляризації, відображає ознаку присутності доволі суттєвого обміну між спінами у наступній сфері оточення парамагнітних іонів, що привносить свій вклад у спін-зумовлену поляризованість при збудженні пари магنونів в одному акті раманівського розсіяння світла. Така велика взаємодія дійсно виявлена в напрямку у [199], вона крім того є фруструючою, що повинно, із загальних міркувань, зміщувати енергію максимуму в густині двомагنونних станів з нульовим сумарним хвильовим вектором в область менших значень від максимальної. Всі ці ознаки характерні для смуги з максимумом $\sim 65 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4.6). Взагалі, при кількості антиферомагнітних підграток більше двох, в двомагنونних спектрах при деяких умовах можуть проявлятися додаткові особливості, пов'язані з участю в формуванні двочастинкових смуг магنونів з гілок обмінного та акустичного походження [213]

Основний мультиплет іона $\text{Co}^{2+} 4F$ в октаедричному полі розщеплюється на 2 триплети $4\Gamma_4 + 4\Gamma_5$ та синглет $4\Gamma_2$. Основним є триплет $4\Gamma_4$, найближчим до нього збудженим є триплет $4\Gamma_5$ ($\Delta \approx 8000 \text{ см}^{-1}$), синглет відщеплено ще більш ($\Delta \approx 18000 \text{ см}^{-1}$). Спін-орбітальна взаємодія розщеплює його на два крамерсових дублети $4\Gamma_6 + 4\Gamma_7$ і два квартети $4\Gamma_8$. Характерні енергії розщеплень складають декілька сотень см^{-1} . В кристалічному полі позиції симетрії C_s , всі вони перетворюються по двом одновимірним комплексно-зв'язаним представленням $4\Gamma_{3,4}$. Поляризаційні правила відбору в одноіонному наближенні впливають з симетрії переходів $\Gamma_1 + \Gamma_2$ в термінах НП групи позиції C_s . В кристалі тензор розсіяння кожного такого центра буде мати вигляд:

$$\alpha(A') = \begin{pmatrix} a & d \\ d & b \\ & & c \end{pmatrix}, \quad \alpha(A'') = \begin{pmatrix} & e \\ & f \\ e & f \end{pmatrix}.$$

Таким чином, електронні переходи в парамагнітній фазі дозволені в усіх поляризаціях. При атиферромагнітному упорядкуванні магнітні моменти основного стану формують магнетонну зону. Збуджені крамерсові дублети центрів розщеплюються в обмінному полі сусідів, та формують екситонні стани.

Низькоенергетичні збудження магнітного походження в 4-підгратковій структурі повинні сформувати 4 гілки спінових хвиль. Згідно з даними ІЧ поглинання [214] в спектрах спостерігаються по класифікації авторів збудження з частотами 45, 48, 66, 100 см^{-1} , що відносяться до магнетонів, і збудження з частотами 38, 46, 67, 97 см^{-1} магнітоелектричного типу, що володіють циркулярним дихроїзмом. Згідно з цією класифікацією три низькочастотні збудження в раманівському спектрі близькі саме до останнього типу.

Крім електронного спектра, пов'язаного зі збудженнями основного стану в магнітовпорядкованому стані в Со-вмісній сполуці у фононному діапазоні частот можуть існувати рівні розщепленого кристалічним полем основного мультиплету 4T_1 (4F) іона Co^{2+} . За даними теоретичних розрахунків [215] в діапазоні енергій, що досліджується, вони мають значення 167, 734, 1049 см^{-1} . Знайдені аномалії, що можуть бути ідентифікованими як електронні переходи, спостерігаються в спектрах розсіяння світла з енергіями 205, 600, 960 і 990 см^{-1} , що є досить гарним збігом з розрахунковими за порядком величин (див. рис 4.4, 4.7).

4.1.3. Ефекти взаємодії коливальних та електронних збуджень в LiCoPO_4 .

Найбільш інтересним ефектом, що спостерігається в раманівському спектрі LiCoPO_4 є резонансна взаємодія електронного і коливального збуджених станів в частотному діапазоні, що відповідає внутрішнім модам ν_1, ν_3 $(\text{PO}_4)^{3-}$ комплексів. Всі незвичайні особливості цього резонансу зображені на рис. 4.7. Порівняння зі спектром LiNiPO_4 показує, що одна з ν_3 мод в області 1040 см^{-1} в Со-вмісній сполуці дуже широка при низьких температурах. Крім того, з високочастотної сторони міцної спектральної лінії в ХХ поляризації, що походить від ν_1 моди

$(\text{PO}_4)^{3-}$ спостерігається температурно-залежне «крило», що перекривається з ν_3 модою. Це «крило» і є смуга електронної природи. Її відсутність в спектрі Ni-вмісної сполуки свідкує про маловірогідність резонансу Фермі між одно- і двочастинковими фононними збудженнями.

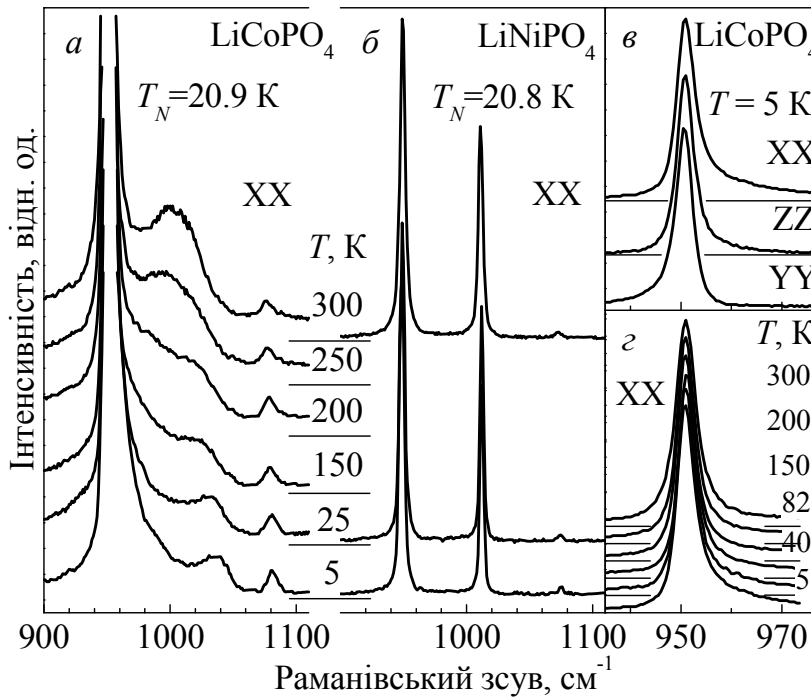


Рис. 4.7. Температурна еволюція ділянки спектра A_g (XX) в області валентних коливань $\nu_1, \nu_3 (\text{PO}_4)^{3-}$ в Со- та Ni- ортофосфатах (а, б). Асиметрія форми $A_g(\nu_1)$ при $T = 5$ К в різних поляризаціях в LiCoPO_4 (в). Температурна залежність асиметрії $A_g(\nu_1)$ в поляризації (XX) в LiCoPO_4 (г).

Резонанс проявляє себе в асиметрії форми фононної лінії $951 \text{ cm}^{-1} A_g(\nu_1)$ різного знаку в різних поляризаціях, притаманних модам цієї симетрії (див. рис. 4.7(в)). Асиметрія зникає по мірі підвищення температури (рис. 4.7(г)). Генезис форми смуги в області частоти ν_3 моди із зростанням температури не свідчить про якийсь зв'язок цього резонансу з магнітним упорядкуванням. Все визначається, вірогідно, зсувом електронного рівня при тепловому розширенні кристала. Те, що формується саме вібронний стан із присутністю двох фононних і одного електронного збудження витікає з неможливості описання цієї ділянки спектра суперпозицією лоренцевих чи гаусових профілів, не включаючи резонансну складову [187, 189, 216].

4.2. Дослідження мандельштам-бріллюенівського розсіяння світла в LiNiPO_4

Акустичні властивості досліджуваного кристала LiNiPO_4 пов'язані, перш за все, зі специфікою кристалічної структури ортофосфатів літію. Іони кисню мають великий радіус в порівнянні з іонами інших елементів, що входять в хімічну формулу сполуки. Кисневий «остів» кристалічної структури ортофосфатів містить досить «просторі» канали, по яких можливий рух малих і рухливих іонів Li^+ . У спеціальних дослідженнях було показано, що оборотна екстракція значної кількості іонів літію з кристалічної ґратки LiMPO_4 дозволяє використовувати ці сполуки в якості катодних матеріалів у високовольтних літій-іонних батареях [217, 218, 219]. Таким чином, ці кристали знайшли своє застосування в технологіях літєвих джерел електричного живлення.

Динаміка ґратки цих кристалів, мабуть, грає важливу роль в вищезазначених проявах їх цікавих фізичних властивостей, що робить дуже актуальними подібні дослідження.

Добре відомо, що мандельштам-бріллюенівське розсіяння (МБР) світла є потужним методом дослідження пружних властивостей середовищ. Точність, що досягається в цьому методі, можна порівняти з точністю ультразвукових імпульсних методів [220]. Це один з найбільш відповідних методів дослідження кристалів малого розміру. Крім того, були виміряні головні значення показників заломлення, необхідні для обчислення компонент пружного тензора зі спектроскопічних даних. В результаті були визначені пружні постійні LiNiPO_4 . До того, наскільки це відомо, дані про них не публікувалися де-небудь [221].

4.2.1. Короткий огляд МБР в кристалічному середовищі.

МБР виникає через непружну взаємодію світла з акустичними фононами в кристалі. Це призводить до зсуву частоти $\delta\nu_B$ падаючого світла, а зсув пов'язано із швидкістю V розповсюдження акустичного фонона відповідно до наступного виразу:

$$\delta v_B = \pm v_0 \frac{V}{c} \sqrt{n_i^2 + n_s^2 - 2n_i n_s \cos \theta_s}, \quad (4.1)$$

де v_0 – частота збуджуючого світла, c – швидкість світла в вакуумі, θ_s – кут між хвильовими векторами світлових хвиль (падаючою \mathbf{k}_i та розсіяною \mathbf{k}_s) всередині кристала, n_i, n_s – показники заломлення кристала, що відповідають поляризаціям цих хвиль, відповідно. Хвильовий вектор акустичного фонуна \mathbf{Q} , що бере участь в процесі розсіяння, підкоряється закону збереження імпульсу і може бути виражений як $\mathbf{Q} = \pm (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i)$. Знаки «+» і «-» в цій формулі, а також в формулі (4.1) відповідають процесам антистоксова та стоксова розсіяння.

Швидкості акустичних хвиль в кристалічному середовищі, що розповсюджуються у напрямку $\mathbf{k} = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$, виражаються через густину кристала ρ та тензор модулів пружності c_{ijkl} за допомогою рівняння Крістофеля:

$$\det(\Gamma_{ik}(\vec{\mathbf{k}}) - \delta_{ik} \rho V^2) = 0, \quad (4.2)$$

$$\Gamma_{ik} = \Gamma_{ki} = c_{ijkl} k_j k_l, \quad (4.3)$$

де δ_{ik} – символ Кронекера, а k_i – направляючі косинуси вектора хвильової нормалі \mathbf{k} акустичної хвилі.

Легко бачити, що розкриття визначника в (4.2) призводить до кубічного рівняння для ρV^2 . Таким чином, для любого напрямку в кристалі в загальному випадку існує три різних рішення $\gamma_\alpha = \rho V_\alpha^2$, $\alpha = 1, 2, 3$, та хвилі відповідають одній компресійній і двом зсувним акустичним модам.

Власне, експеримент по МБР дає значення $\delta v_{B\alpha}(\mathbf{k})$ і дозволяє легко обчислити відповідні експериментальним умовам значення $\gamma_\alpha(\mathbf{k})$. Тут передбачається, що питома густина кристала і його заломлюючі властивості на частоті збуджуючого світла відомі. З іншого боку, $\gamma_\alpha(\mathbf{k})$ є загалом складними нелінійними функціями c_{ijkl} . Часто однією з цілей використання спектральних даних МБР є рішення оберненої задачі – одержання значень компонент тензора пружності, який повністю визначає акустичні і пружні властивості кристала.

Інтенсивності компонент спектра МБР пов'язані з величиною модуляції показників заломлення середовища, що відбуваються в результаті її локальних

деформацій в полях акустичних хвиль. Феноменологічний опис цього явища реалізується через тензор пружнооптичних констант p_{ijkl} . Його структура, обумовлена симетрією середовища, дозволяє сформулювати поляризаційні правила відбору для акустичного фононного сигналу в МБР.

4.2.2. Виміри головних показників заломлення кристала.

Знання значень головних показників заломлення необхідно для визначення компонент пружних тензорів. Стандартні методи вимірювань заломлення були непридатні через малі розміри зразків монокристалів LiNiPO_4 . Тому був використаний метод вимірювання кутів Брюстера φ_B на лазерній частоті. Для мінімізації похибок розрахункових значень пружних констант, значення показників заломлення були визначені з точністю порядку $5 \cdot 10^{-3}$.

Експериментально вимірювалася кутова залежність інтенсивності світла, відбитого від поверхні зразка, в так званій «брюстеровській геометрії», коли поляризація світла паралельна площині падіння-відбиття. Отримані залежності добре апроксимуються поблизу кута Брюстера кубічної параболою, що дозволяє визначити кут мінімуму відображення з точністю порядку $4\text{-}9'$. Вираз для кута Брюстера φ_B у разі відбиття світла від плоскої поверхні двозаломлюючого кристала має складний вигляд і залежить від взаємної орієнтації наступних об'єктів: площині поверхні, еліпсоїда показників заломлення і площини падіння-відбиття світла. Тільки в тому випадку, коли площина поверхні кристала і площина падіння-відбиття світла обидві збігаються з головними площинами еліпсоїда показників заломлення, вираз істотно спрощується і набуває такого вигляду:

$$\tan \varphi_B = n_t \sqrt{\frac{n_n^2 - 1}{n_t^2 - 1}}, \quad (4.4)$$

де n_t – головний показник заломлення, котрий співпадає з напрямком лінії перетину площини, що відбиває, з площиною падіння-відбиття, а n_n є головним показником заломлення, який відповідає напрямку нормалі площини, що

відбиває. На рис. 4.8 показано експериментальні залежності інтенсивності відбитого від поверхні зразка LiNiPO_4 поблизу кута Брюстера променя He-Ne-лазера разом з апроксимуючими кубічними параболою.

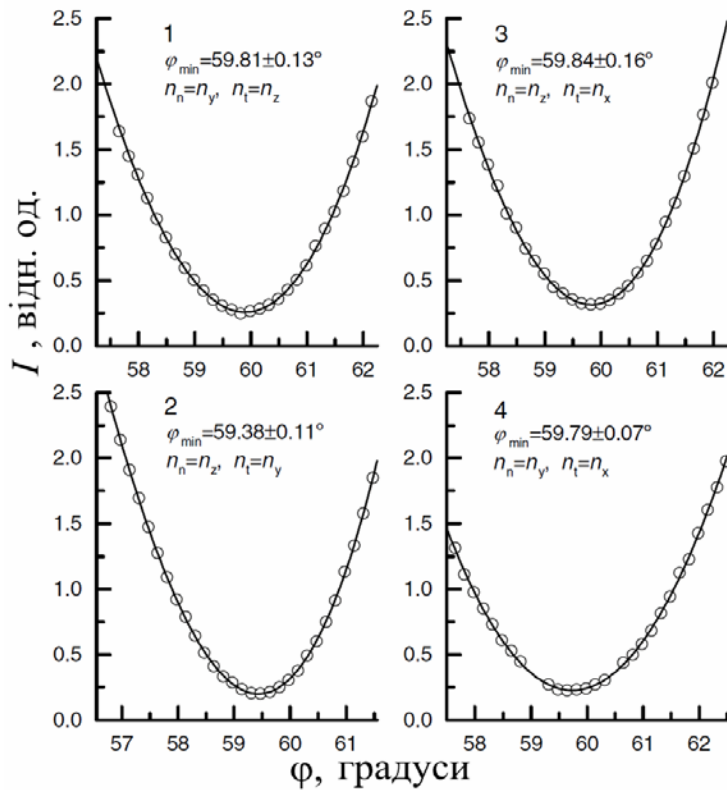


Рис. 4.8. Кутова залежність інтенсивності світла, відбитого від кристалографічних площин LiNiPO_4 . В якості зондуючого використовувалося випромінювання He-Ne-лазера 632.8 нм поляризованого в площині падіння-відбиття. Експериментальні дані показані кружками, суцільними лініями показані оптимальні інтерполуючі кубічні параболою. Наведено показники заломлення для нормального і тангенціального напрямків поверхні зразка в площині відбиття.

Значення показників заломлення $n_a = 1.713 \pm 0.003$, $n_b = 1.698 \pm 0.005$ і $n_c = 1.709 \pm 0.006$ були одержані в результаті самоузгодженого розв'язання системи нелінійних рівнянь типу (4.4) для різних пар n_n та n_t . Виходячи з одержаних даних, можна встановити, що кристал LiNiPO_4 є оптично двовісним негативним, оскільки напрямок n_b є бісектрисою гострого кута між оптичними осями, що лежать в площині x - y (площина a - b) [222]. Одержані величини n_i достатньо добре зіставляються із середнім розрахунковим показником заломлення $n = 1.731$ [184].

Для розрахунку пружних констант за даними МБР використовувалася рентгенівська густина LiNiPO_4 $\rho = 3.885 \text{ г/см}^3$ [194].

4.2.3. Експериментальні результати та їх інтерпретація.

Вимірювання МБР в 90° геометрії розсіяння проводилися для різних орієнтацій зразка і з різними комбінаціями поляризацій падаючого і розсіяного світла. Типові спектри показані на рис. 4.9.

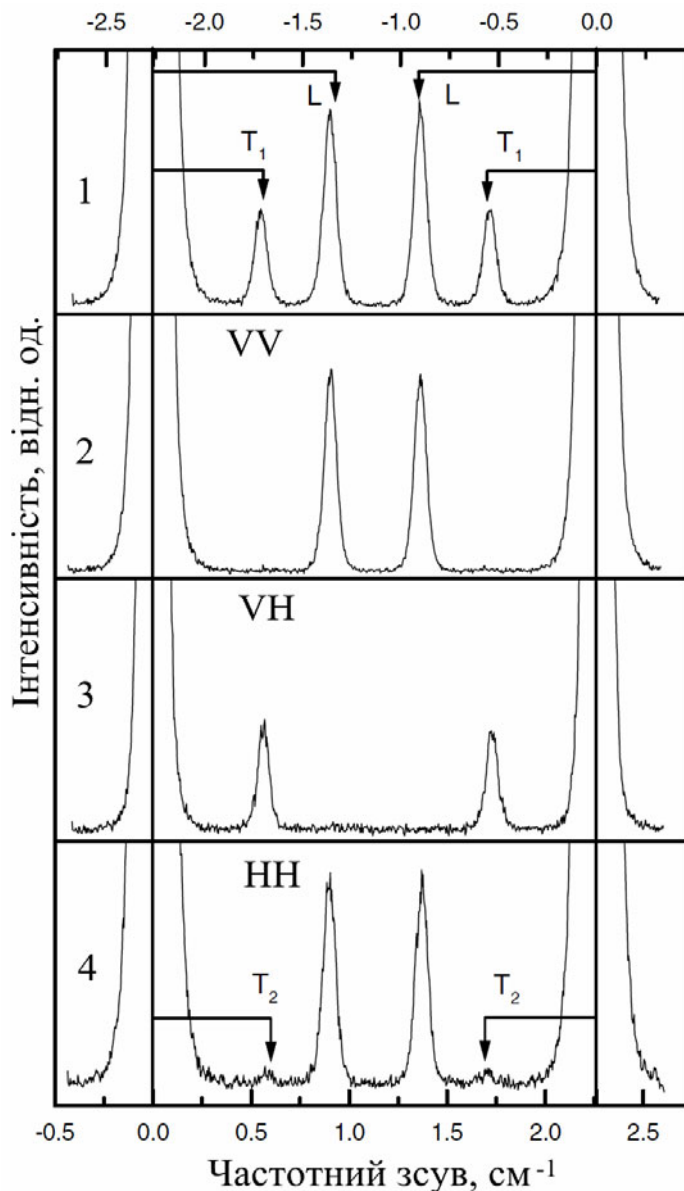


Рис. 4.9. Спектри МБР монокристала LiNiPO_4 , що спостерігаються в 90° схемі розсіяння. Експериментальні умови: джерело збудження – випромінювання He-Ne-лазера на 632.8 нм, напрямом падіння $\mathbf{k}_1 \parallel y$ ([010]), розсіяння $\mathbf{k}_2 \parallel z$ ([001]), FSR інтерферометра $2.311 \pm 0.006 \text{ cm}^{-1}$. Комбінації падаючої і розсіяної поляризацій світла представлених спектрів: (1) VV + VH ($xx + xy$), (2) VV (xx), (3) VH (xy), (4) HH (zy). Верхня і нижня шкали відносяться до стоксового і антистоксового зсуву МБР супутників, відповідно.

Ширини спостережуваних ліній в даних експериментах завжди обмежувалися інструментальним дозволом установки. Невеликі відмінності в інтенсивності стоксової і антистоксової складових, які видно на рис.4.9, мають інструментальне походження і не несуть фізичного сенсу.

Компоненти МБР були ідентифіковані на підставі значення їх частотного зсуву і аналізу комбінацій поляризацій падаючого і розсіяного світла. Для показаної в якості прикладу на рис. 4.9 геометрії хвильові вектори фононів, що забезпечують напрямок розсіяння, близькі до діагоналі кристала [011]. У таких напрямках можуть поширюватися квазіпоздовжні, квазіпоперечні і чисті поперечні фонони. На рисунку видно, що поляризаційні правила відбору добре виконуються, у відповідності з таблицею 2 з роботи [223]. Для цієї геометрії розсіяння «чиста» поперечна мода T1 може спостерігатися тільки тоді, коли поляризація падаючого світла вертикальна (V), тобто перпендикулярна площині розсіяння, а розсіяне світло, навпаки, поляризовано горизонтально (H), тобто в площині розсіяння. Відсутність ліній, позначених на рис. 4.9, як T1 в паралельних поляризаціях VV і HH, підтверджує їх вірне віднесення. Дві інші лінії відповідають так званим «квазіпоздовжній» (L) і «квазіпоперечній» (T2) модам. Зміщення елементів середовища **u** в цих модах повністю лежать в площині розсіяння, але їх напрямки не строго паралельні та/або перпендикулярні хвильовим векторам фононів. Якщо знехтувати їх «квазі-» природою, тобто вважати, що ці моди є чистими поздовжніми і поперечними, в цьому випадку L-фонон повинен спостерігатися в VV- і HH-поляризаціях спектра з інтенсивностями, пропорційними $(p_{1122} + p_{1133})^2/4$ і p_{1212}^2 , відповідно. Фонон T2 при вищевказаному спрощенні має бути видно тільки в поляризації VV, а його інтенсивність пропорційна $(p_{1122} - p_{1133})^2/4$.

Що стосується L-фонона, його правила відбору по поляризації повністю відповідають спрощеному опису. Гірша справа з фононом T2. Відповідно до теорії інтенсивність лінії T2-фонона очікується малою, але спостерігатися вона повинна в VV поляризації, а не в HH, як це показує експеримент. Така ситуація може виникнути, якщо величини пружнооптичних тензорних компонент p_{1122} і p_{1133} занадто близькі, і розсіяння на T2-фононі в VV поляризації виявляється експериментально невиявним. Навпаки, поява сигналу в HH поляризації є проявом квазіпоперечної природи цього фонона. Слід зазначити, що

спостерігається строгий поділ компонент спектра МБР в так званих паралельних (VV і HH) і схрещених (VH і HV) поляризаціях в повній відповідності з прогнозом теорії.

Поляризаційні правила відбору для експериментів в геометрії зворотного розсіяння дуже прості для досліджуваного зразка. У цьому випадку, як світло, так і фонони поширюються уздовж головних напрямків в кристалі; можуть бути видні тільки лінії, відповідні «чистим» L-фононам, і тільки для паралельної поляризації [223].

Всі експериментальні дані, що містять: вимірний зсув МБР супутника $\delta\nu_B$, тип акустичної моди, відповідальної за розсіяння, її нормований хвильовий вектор \mathbf{k} , експериментальне значення γ і його вираз в термінах пружних постійних c_{ijkl} [223], а також поляризаційні правила спостереження – наведені в таблицях 4.4 і 4.5. У таблицях і в подальшому тексті використана шестивимірна двоіндексна нотація компонент симетричного по перестановках індексів в парах тензора четвертого рангу c_{ijkl} [222].

Тензор пружних сталих LiNiPO_4 , при орторомбічній симетрії кристала включає дев'ять незалежних компонент [222, 224]. Ці величини з'являються в рівняннях для $\gamma(\mathbf{k})$ в різних комбінаціях і степенях. Для найбільш симетричних напрямків в кристалі ці рівняння були виписані в роботі [223]. У разі зразка, що використовувався в даному випадку (вирізаного уздовж головних площин кристала), виявляється, що експериментальні значення швидкостей звуку, виміряні за трьома діагональними напрямками для трьох акустичних мод, дозволяють отримати достатню кількість рівнянь для визначення всіх пружних констант (див. вирази для γ в таблиці 4.5).

Наприклад, значення c_{44} , c_{55} і c_{66} можуть бути отримані з швидкостей T1 мод (приклади 12, 15 і 18 в таблиці 4.5). Після цього значення c_{11} , c_{22} і c_{33} можуть бути легко обчислені з рівнянь, відповідних прикладів 10, 11, 13, 14, 16 і 17 в таблиці 4.5. Недіагональні компоненти тензора з'являються тільки в сумі з діагональними зсувними модулями і в другому степені. В результаті для кожного

з недіагональних компонент c_{12} , c_{13} і c_{23} є два рішення. Власні корені, якщо такі є, зазвичай вибираються шляхом перевірки умови позитивної визначеності тензора c_{ij} , що відповідає позитивному значенню пружної енергії.

Таблиця 4.4. Результати МБР експериментів в геометрії зворотного розсіяння. Значення $\delta\nu_B$ усереднені по декількох вимірах. Попередньо обчислені значення γ отримані після визначення величин компонент пружного тензора c_{ij} . Вектори \mathbf{e} і \mathbf{e}' – одиничні вектори, що паралельні електричному полю падаючій і розсіяній світлових хвиль, відповідно. Одиничні вектори хвильової нормалі і поляризації фононів позначені, як \mathbf{k} та \mathbf{u} .

приклад	\mathbf{k}	\mathbf{u}	γ	$\delta\nu_B$ (cm^{-1})	γ (10^{10} дин/ cm^2)		поляризація світла
					експеримент	розрахунок	
1a	[100]	[100]	c_{11}	1.248 ± 0.003	189.9 ± 0.4	189.6	$\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}' \parallel [010]$
1b	[100]	[100]	c_{11}	1.257 ± 0.002	189.7 ± 0.3	189.6	$\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}' \parallel [001]$
2a	[010]	[010]	c_{22}	1.267 ± 0.003	192.7 ± 0.4	192.6	$\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}' \parallel [001]$
2b	[010]	[010]	c_{22}	1.273 ± 0.007	192.8 ± 0.9	192.6	$\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}' \parallel [100]$
3a	[001]	[001]	c_{33}	1.391 ± 0.004	230.1 ± 0.7	229.6	$\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}' \parallel [100]$
3b	[001]	[001]	c_{33}	1.373 ± 0.003	230.0 ± 0.5	229.6	$\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}' \parallel [010]$

Значення діагональних констант c_{11} , c_{22} і c_{33} були уточнені за допомогою шести вимірювань в геометрії зворотного розсіяння (приклади 1-3 в таблиці 4.4). Оскільки ці компоненти c_{ii} входять у вирази для γ в чистому вигляді, а не в комбінаціях з іншими пружними константами, їх значення можуть бути отримані з максимальною точністю з даних експерименту. Точність безпосередньо вимірюваних констант в основному залежить від похибки в значенні показника заломлення і помилок у визначенні положення МБР супутника в спектрах.

Насправді схема послідовних обчислень, згадана вище, не є зручною для визначення компонент пружних тензорів по експериментальним даним МБР. Перш за все, експериментальні дані включають помилки вимірювань; отже, ця

схема дає погану точність обчислених значень пружних постійних, особливо для недіагональних компонент c_{ij} . Іншим джерелом помилок є те, що в двозаломлюючих кристалах у випадках, коли збуджує і розсіяне світло поширюються з різними показниками заломлення, хвильовий вектор акустичного фонуна, який бере участь в розсіянні, відхиляється від згаданого напрямку високої симетрії.

Таблиця 4.5. Результати експериментів МБР в 90° геометрії. Обчислені величини γ отримано з визначених компонент пружного тензора c_{ij} .

приклад*	мода	к	u	γ вираз	γ (10^{10} дин/см ²)	
					експеримент	розрахунок
10	L	$2^{-1/2}[110]$	$[u_1^{10} u_2^{10} 0]$	γ^{10}	207.2 ± 1.4	206.8
11	T ₂	$2^{-1/2}[110]$	$[u_2^{10} -u_1^{10} 0]$	γ^{11}	60.8 ± 1.2	60.1
12	T ₁	$2^{-1/2}[110]$	[001]	$\frac{1}{2}(c_{44} + c_{55})$	64.8 ± 0.6	64.7
13	L	$2^{-1/2}[011]$	$[0 u_2^{13} u_3^{13}]$	γ^{13}	193.9 ± 1.3	192.5
14	T ₂	$2^{-1/2}[011]$	$[0 u_3^{13} -u_2^{13}]$	γ^{14}	78.1 ± 1.3	77.6
15	T ₁	$2^{-1/2}[011]$	[100]	$\frac{1}{2}(c_{55} + c_{66})$	72.3 ± 0.7	73.1
16	L	$2^{-1/2}[101]$	$[u_1^{16} 0 u_3^{16}]$	γ^{16}	214.1 ± 1.6	211.6
17	T ₂	$2^{-1/2}[101]$	$[u_3^{16} 0 -u_1^{16}]$	γ^{17}	68.6 ± 1.3	68.8
18	T ₁	$2^{-1/2}[101]$	[010]	$\frac{1}{2}(c_{44} + c_{66})$	68.0 ± 0.7	67.3

Вирази для γ , що використані в таблиці 4.5:

$$\gamma^{10} = \frac{1}{4} \left(c_{11} + c_{22} + 2c_{66} + \sqrt{(c_{11} - c_{22})^2 + 4(c_{12} + c_{66})^2} \right),$$

$$\gamma^{11} = \frac{1}{4} \left(c_{11} + c_{22} + 2c_{66} - \sqrt{(c_{11} - c_{22})^2 + 4(c_{12} + c_{66})^2} \right),$$

* Нумерація прикладів і виразів для γ представлена також, як в таблицях 2 і 3 роботи [223].

$$\gamma^{13} = \frac{1}{4} \left(c_{22} + c_{33} + 2c_{44} + \sqrt{(c_{22} - c_{33})^2 + 4(c_{23} + c_{44})^2} \right),$$

$$\gamma^{14} = \frac{1}{4} \left(c_{22} + c_{33} + 2c_{44} - \sqrt{(c_{22} - c_{33})^2 + 4(c_{23} + c_{44})^2} \right),$$

$$\gamma^{16} = \frac{1}{4} \left(c_{33} + c_{11} + 2c_{55} + \sqrt{(c_{33} - c_{11})^2 + 4(c_{13} + c_{55})^2} \right),$$

$$\gamma^{17} = \frac{1}{4} \left(c_{33} + c_{11} + 2c_{55} - \sqrt{(c_{33} - c_{11})^2 + 4(c_{13} + c_{55})^2} \right).$$

Вирази для \mathbf{u} компонент, що використані в таблиці 4.5:

$$\text{приклад} = 10, \quad u_1 = (c_{12} + c_{66})/|\mathbf{u}^{10}|, \quad u_2 = (2\gamma^{10} - c_{11} - c_{66})/|\mathbf{u}^{10}|, \quad u_3 = 0,$$

$$\text{приклад} = 13, \quad u_1 = 0, \quad u_2 = (c_{23} + c_{44})/|\mathbf{u}^{13}|, \quad u_3 = (2\gamma^{13} - c_{22} - c_{44})/|\mathbf{u}^{13}|,$$

$$\text{приклад} = 16, \quad u_1 = (2\gamma^{16} - c_{33} - c_{55})/|\mathbf{u}^{16}|, \quad u_2 = 0, \quad u_3 = (c_{13} + c_{55})/|\mathbf{u}^{16}|.$$

У даних дослідженнях для розрахунку пружних констант було використано оригінальне програмне забезпечення, призначене для розв'язання оберненої задачі МБР методом найменших квадратів. Для правильного співвіднесення обчислюваних коренів рівняння (4.2) зі значеннями швидкостей звуку, що отримуються із спектральних зсувів МБР супутників, був реалізований алгоритм обліку правил поляризаційного відбору.

Програмний код і алгоритм оберненої задачі МБР був розроблений і успішно реалізований в розрахунках пружних модулів тригонального кристала $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [225]. Складність інтерпретації результатів МБР експериментів в цієї сполуці пов'язано з тим, що симетрія $R\bar{3} (C_{3i}^2)$ не містить ані осей, ані вертикальних площин, які б забезпечували «зв'язок» кристалографічних напрямків з габітусом кристала. Оптичні двійники, в яких головні осі тензора пружних модулів відвернуті на певний кут щодо напрямків ростових площин, невиразні. Завдання було вирішено завдяки «відстежуванню» для всіх досліджуваних зразків позитивного напрямку вектора малого розвороту власних осей тензора пружних модулів відносно габітусу кристала і контролю

спостережуваних частотних зсувів і поляризацій МБР супутників за допомогою засобів обговорюваного програмного забезпечення.

Одержані з розрахунків значення c_{ij} приведені в таблиці 4.6. Полярні діаграми швидкостей трьох акустичних віток LiNiPO_4 в площинах (001), (010) і (100) показані на рис. 4.10 для цього набору пружних констант.

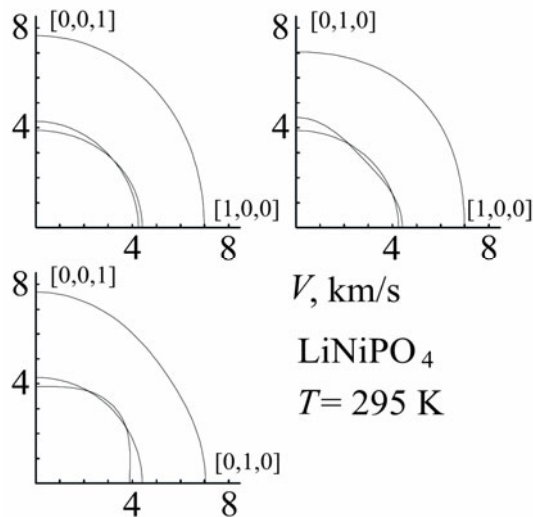


Рис. 4.10. Перерізи поверхонь швидкостей гіперзвуку в кристалі LiNiPO_4 при кімнатній температурі.

Таблиця 4.6. Пружні константи LiNiPO_4 (в 10^{10} дин/см²) при $T \approx 300$ К.

$c_{11} = 189.6 \pm 0.2$	$c_{22} = 192.6 \pm 0.4$	$c_{33} = 229.6 \pm 0.2$
$c_{12} = 71.4 \pm 0.9$	$c_{13} = 71.0 \pm 0.8$	$c_{23} = 54.5 \pm 1.2$
$c_{44} = 58.9 \pm 0.5$	$c_{55} = 70.4 \pm 0.6$	$c_{66} = 75.7 \pm 0.5$

Кристалічна структура LiNiPO_4 містить гофровані NiO -шари, які складаються уздовж осі a . Його тривимірна киснева ґратка схожа на мережу октаедрів NiO_6 із загальними вершинами (рис. 4.1(б)). Аніонами в цих октаедрах виступають кисні, що належать структурним тетраедричним групам PO_4 (рис. 4.1(а)). Ці структурні групи і здійснюють сильний зв'язок між сусідніми шарами NiO . В кисневої ґратці проглядаються досить помітні тунелі, що проходять уздовж напрямків $[010]$ і $[001]$. Саме в них розташовані іони Li^+ . У структурі вгадуються ділянки з майже гексагональним щільно упакованим розташуванням іонів кисню. З магнітної точки зору LiNiPO_4 є майже ідеальною модельною

системою двовимірного антиферромагнетика [226]. Проте, динаміка ґратки демонструє властивості, характерні для тривимірної системи. Це й не дивно, оскільки двовимірність не прогнозується ні з кристалографічної, ні з хімічної точок зору.

На відміну від близькодiючих магнітних обмінних взаємодiй, далекодiючі кулонiвські сили вiдiграють домінуючу роль у формуванні пружних властивостей цієї iонної сполуки. З одного боку, поздовжні акустичні хвилі, що поширюються як в напрямку перпендикулярно шарам NiO і LiO (напрямок [100]), так і в площині цих шарів, демонструють невелику різницю в швидкостях, а, відповідно, близькі за величиною і значення пружних постійних c_{33} , c_{22} і c_{11} . З іншого боку, присутня помітна анізотропія швидкостей поперечних акустичних хвиль. Константа c_{44} істотно менша, ніж c_{66} і c_{55} , тобто поперечні хвилі, що поширюються вздовж «тунелів» в напрямках [010] і [001] зі зсувами в площині LiO шарів, формуються більш слабкими силами.

Крім уточнення значень діагональних пружних постійних c_{11} , c_{22} і c_{33} експерименти по зворотному розсіянню дозволили також перевірити співвідношення між величинами головних показників заломлення монокристала LiNiPO₄. Вимірювання δn_B для одного і того ж напрямку поширення поздовжньої акустичної хвилі в кристалі, але з поляризацією падаючого і розсіяного світла, спрямованих уздовж різних кристалографічних напрямків (табл. 4.4), дозволяють отримати шукані співвідношення. Ці дані представлені в таблиці 4.7 в порівнянні з даними, отриманими з вимірів кута Брюстера.

Таблиця 4.7. Відношення головних показників заломлення в кристалі LiNiPO₄ для довжини хвилі світла 632.8 нм при кімнатній температурі.

відношення	МБР дані	брюстеровські дані
n_d/n_c	1.005 ± 0.006	1.002 ± 0.004
n_c/n_b	1.007 ± 0.003	1.006 ± 0.005
n_a/n_b	1.013 ± 0.004	1.009 ± 0.004

Як видно, відповідність досить гарна. Можна також відзначити, що невелика зміна показників заломлення всередині інтервалу помилки визначення до значень $n_a = 1.7155$, $n_b = 1.6940$ і $n_c = 1.7075$ призводить до найкращої відповідності між експериментальними і розрахованими значеннями δn_B .

Маючи повні акустичні дані для LiNiPO_4 , можна розрахувати дебаєвську температуру θ_D . Відповідно з описаним в роботі [227] методом для розрахунку використовується рівняння:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \sqrt[3]{\frac{3qN\rho}{4\pi M}} V_m,$$

де h – стала Планка, k_B – стала Больцмана, q – число атомів в молекулі, N – число Авогадро, M – молярна маса молекули і V_m означає середню швидкість звуку, яка обчислюється шляхом інтегрування по повному тілесному куту Ω наступного виразу:

$$\frac{3}{V_m^3} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} [V_L^{-3} + V_{T1}^{-3} + V_{T2}^{-3}] d\Omega,$$

де V_L , V_{T1} і V_{T2} швидкості трьох акустичних мод в даному напрямку. Обчислене значення температури Дебая в LiNiPO_4 складає $\theta_D = 645$ К, а середня швидкість звуку – $V_m = 4.638$ км/с.

Висновки

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

В результаті досліджень МБР було одержано повний набір пружних констант орторомбічного кристала LiNiPO_4 при кімнатній температурі. Не

дивлячись на уявно шарувату структуру цього кристала, тобто наявності шарів NiO та LiO, анізотропія пружних властивостей виявилася малою.

Виміряні головні показники заломлення кристала при кімнатній температурі для довжини хвилі 6328 Å. Розрахована оцінка температури Дебая.

Наявність слабо-спотвореного тригонального мотиву в розташуванні аніонів в площині (001) дійсно проявляється в близькості до тригональної аксіальної симетрії відповідного перерізу поверхонь швидкостей гіперзвуків (рис. 4.10).

РОЗДІЛ 5

КУПРАТИ З ФРУСТРОВАНОЮ МАГНІТНОЮ СТРУКТУРОЮ

У цьому розділі будуть розглянуті кристали істотно різної структури, загальними для яких є: (а) носій магнітного моменту – іон двовалентної міді $S = \frac{1}{2}$; (б) магнітна фрустрація; (в) присутність в їх складі комплексів з неподіленими електронами $(\text{SeO}_3)^{2-}$. Перший клас сполук, званий францисітами $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$), має шарувату морфологію, яка відображається і на їх магнітних властивостях, що набувають квазідвовимірний характер. Інший – це кубічний хіральний феримагнетик Cu_2OSeO_3 з геометричною фрустрацією магнітної структури, що є одним з нечисленних кристалічних речовин, в яких спостерігалася скірміонна магнітна фаза.

5.1. Ефекти ґраткової і магнітної лабільності в францисітах

$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)

Зовсім недавно францисіт $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [228] і його Br-вмісний ізоструктурний аналог опинилися в центрі уваги кількох дослідницьких груп в зв'язку з неоднозначними трактуваннями їх структурних, магнітних і електричних властивостей [229, 230, 231, 232]. Ще більший інтерес до цих сполук викликав прояв мультифероїчності II типу в метамагнітній фазі $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, індукованій зовнішнім полем [233]. Спостереження керованого ширококутового поглинання мікрохвильового випромінювання в Br-вмісному францисіті [234, 235] відкрило перспективу для можливого практичного застосування цих сполук, крім чисто академічного інтересу.

5.1.1. Особливості кристалічної та магнітної структури францисітів.

Відкритий в кінці 20-го століття в Австралії природний Bi-вмісний мінерал францисіт відноситься до широкого сімейства сполук із загальною формулою $\text{Cu}_3\text{R}(\text{ChO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$, де R відповідає Bi, Y або рідкісноземельному іону; позицію халькогену Ch можуть заповнювати Se і Te; а позицію галогену X – Cl, Br і I

[228, 236, 237]. Всі ці сполуки утворюють шарувату структуру у вигляді «гофрованої» кагоме ґратки (рис. 5.1), в гексагональних «тунелях» якої розташовуються слабо зв'язані іони галогену [238].

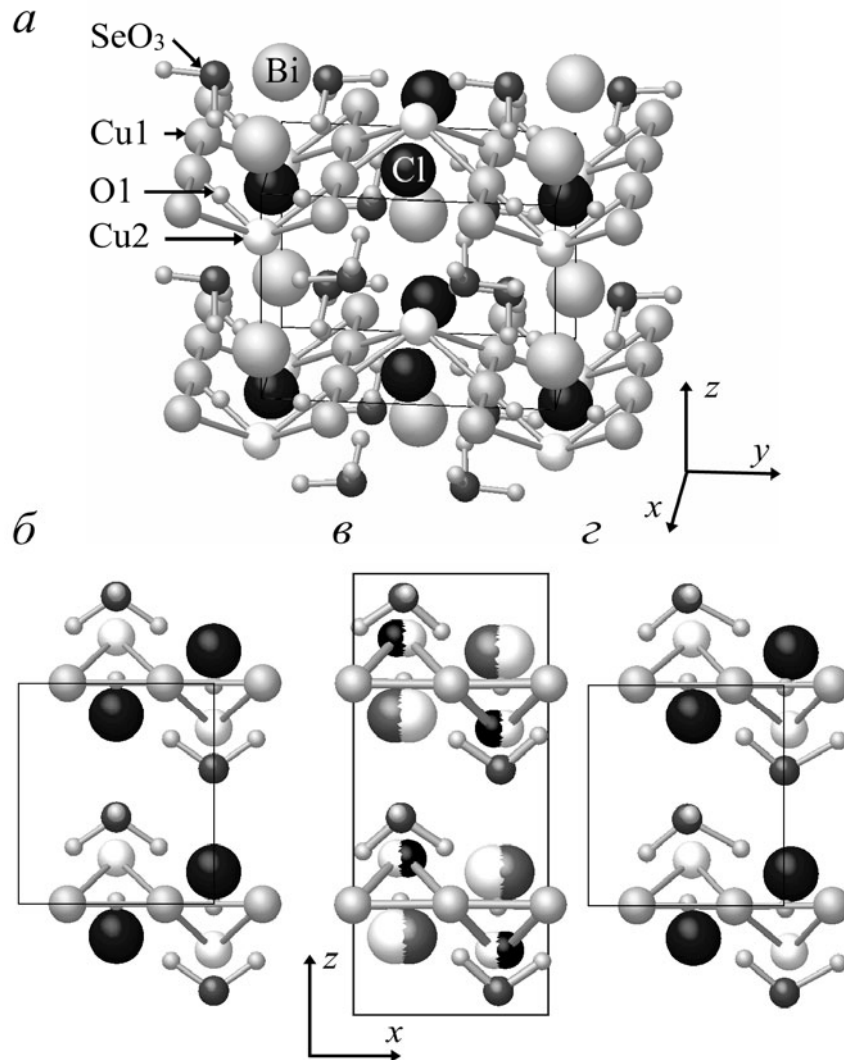


Рис. 5.1. Структура францисіта $Pm\bar{m}n$ по даним [228] (а). Проекції на площину (010) структур $Pm\bar{m}n$ (б), Pcm (в) і $P2_1\bar{m}n$ (г), побудовано з використанням даних [231]. На рисунках (б)-(г) іони Bi^{3+} не показані для спрощення. Границі елементарних комірок зображено тонкими чорними лініями.

При низьких температурах францисіти відчують магнітне впорядкування. Глобально магнітна структура є антиферомагнітною завдяки антипаралельному орієнтуванню магнітних моментів сусідніх шарів. У самих же

шарах впорядкування Cu^{2+} досить екзотичне. В цілому, це феромагнітна шестипідграткова структура, в якій моменти чотирьох підграток сильно скошені відносно загальної осі за рахунок фруструючого антиферомагнітного обміну між ними (рис. 5.2). 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 $\text{Cu}_3\text{Dy}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Одночасна присутність в цих сполуках парамагнітних іонів Cu^{2+} та іонів елементів з неподіленими електронними парами (Bi^{3+} чи Se^{4+}) передбачає багату палітру електричних і магнітних явищ, які спостерігаються в різноманітних експериментах [239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246].

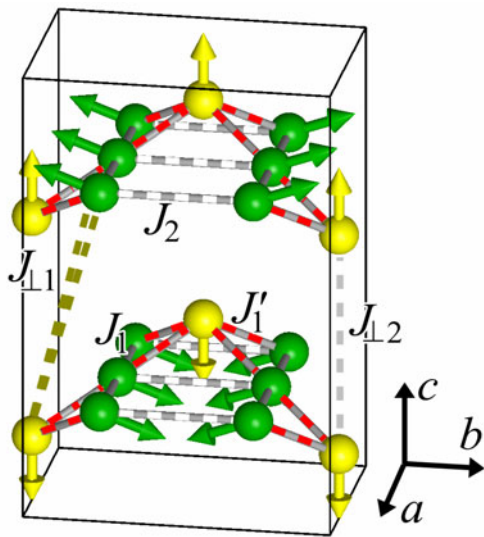


Рис. 5.2. Магнітна структура францисіта. Показана схема обмінних зв'язків.

Цікаво, що серед усіх відомих представників сімейства францисітів тільки Cl -вмісний кристал відчуває структурний фазовий перехід при температурі $T^* = 115$ К, що значно перевищує точку магнітного впорядкування ($T_N = 24$ К) [239]. Щодо симетрії $Pm\bar{1}n$ Vg -вмісної сполуки і високотемпературної фази його Cl -вмісного аналога існує консенсус серед усіх дослідників [224, 247]. Для низькотемпературної ж структури Cl -францисіта передбачалося кілька варіантів. Виходячи з даних ІЧ-спектроскопії [239] і раманівських досліджень [248] було віддано перевагу полярній сегнетоелектричній групі симетрії $P2_1mn$ низькотемпературної фази $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Дані експериментів по дифракції нейтронів в низькотемпературній фазі $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ аналізувалися авторами

[232] виходячи з двох можливих кандидатів на просторову групу симетрії: центросиметричну $R\bar{3}m$ з подвоєнням комірки уздовж осі c і сегнетоелектричну $R\bar{3}2_1m$. Перевагу було віддано центросиметричній групі. Остаточна крапка в ідентифікації низькотемпературної фази СІ-францисіта була поставлена в експериментах із застосуванням синхротронної дифрактометрії високої роздільної здатності [231], де було отримано підтвердження неполярної антисегнетоелектричної структури $R\bar{3}m$. При цьому, однак, найкраще опис експериментальної дифрактограми виходить, якщо і високотемпературну і низькотемпературну фази $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ описувати виходячи з $R\bar{3}m$ структури, а локальні позиції Cu_2 і Cl вважати неупорядкованими (рис. 5.1(в)). У високотемпературній фазі фактори заселеності цих позицій $f_+(T > T^*) = f_-(T > T^*) = 50\%$, при переході через T^* f_+ починає плавно наростати, досягаючи при $T = 10 \text{ K}$ $f_+(10 \text{ K}) = 90\%$. Така ситуація означає, що низькотемпературна структура являє собою суперпозицію $R\bar{3}m$ і $P2_1m$ фаз, де «домішка» полярної фази становить 10% (рис. 5.1(в, г)). Сам СФП, що демонструє II рід по всім експериментальним проявам, віднесено авторами [231] до переходу типу «порядок-безлад».

Скошена магнітна структура францисіта $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ була вперше визначена по розсіянню нейтронів на монокристалічному зразку в дослідженнях [241]. Нижче $T_N = 27 \text{ K}$ в цієї сполуці магнітні моменти ab кагоме-подібних шарів вишиковуються антипаралельно. Кожен же окремих шар являє собою феримагнітну скошену б-підграткову структуру (рис. 5.2) з результируючим моментом, паралельним осі c . Слабкий зв'язок між шарами призводить до того, що зовнішнього поля напруженістю $H \leq 1 \text{ Тл}$, орієнтованого уздовж осі легкого намагнічування c , досить для здійснення метамагнітного переходу, при якому «перевертаються» моменти в кожному другому ab шарі [239]. Подвоєння об'єму магнітної комірки в порівнянні з хімічною знімається, і структура стає скошеним феримагнетиком. Скіс між спінами під час відсутності зовнішнього магнітного поля був підтверджений і в інших ізоструктурних представниках сімейства за

даними дифракції нейтронів в порошках $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [245] і на монокристалах $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [232] з тією лише різницею, що кут відхилення моментів Cu1 від осі c в Cl-францисіті склав 59° проти 50° в Br-вмісному аналогу. Взагалі, магнітні властивості, що притаманні початковим сполукам, характерні для всіх досліджених на даний момент похідних $\text{Cu}_3R(\text{ChO}_3)_2\text{O}_2X$ [242, 244].

DFT розрахунки електронної структури францисітов підтвердили, що домінуюча суперобмінна взаємодія між найближчими сусідніми (NN) спінами Cu^{2+} за схемою Cu–O–Cu є феромагнітною. Однак взаємодія між наступними за найближчими сусідніми (NNN) спінами іонів Cu1, що відбувається за схемою Cu1–O–O–Cu1, антиферомагнітна, тобто фруструюча загальний феромагнітний порядок. На рис. 5.2 протидіючі феромагнітний і антиферомагнітний обміни позначені символами J і J_2 , відповідно. Слабка одноосьова анізотропія відповідальна за орієнтацію спінів щодо кристалографічних напрямків [229, 230]. Енергетичні щілини 1.57 меВ (12.7 cm^{-1}) і 4.34 меВ (35 cm^{-1}) є важливою особливістю спектра спінових збуджень. Для їх опису авторам [232] потребувалося введення суттєвої анізотропії обмінних взаємодій між квантовими спінами $S = 1/2$ іонів двовалентної міді (симетрична анізотропія). Цей факт залишався за рамками розвиненою в [229] моделі, заснованої на розрахунках DFT, в якій основна роль в формуванні анізотропії приписувалася взаємодії Дзялошинського-Морія (антисиметрична анізотропія).

Ще менш узгоджуються експериментальні спостереження і теоретичні передбачення в області діелектричних властивостей францисітов. Наведена до однієї формульної одиниці енергія основного стану антисегнетоелектричної P_{stm} структури в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ нижче енергії початкової P_{mtm} структури на 60 меВ, в той час як полярна структура P_{2_1tm} демонструє вигреш в 57 меВ згідно DFT розрахунками [231]. Розрахункова різниця становить всього 3 меВ. При цьому P_{mtm} структура Br-францисіта по DFT розрахункам також нестабільна. Перехід в P_{stm} дає вигреш в 3 меВ, таку ж енергетичну різницю, яка залишає лідерство за неполярною низькотемпературною структурою

$\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [231]. Однак в реальності в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ СФП не спостерігається аж до 2 К. Автори [231] відзначають цю особливість для $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, підкреслюючи, що подібна енергетична близькість двох структур відкриває можливість для керованого перемикання між ними, як це відбувається з магнітною підсистемою в процесі метамагнітного ФП.

СФП в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при $T^* = 115$ К супроводжується [233] слабкою аномалією в температурній залежності діелектричної проникності. Крім того, в низькотемпературній фазі $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ виникає спонтанний електричний момент, величина і напрямок якого залежить від знаку прикладеного електричного поля в області температур $T_N \leq T \leq T^*$. В антиферомагнітній фазі $T \leq T^*$ за даними [232] знак спонтанного моменту від зовнішнього електричного поля не залежить. Слабкий спонтанний момент в неполярній *Rc2m* структурі автори [232] пов'язують з дефектами реального кристала і лабільністю галогену поблизу поверхні кристалітів в порошкових зразках. Нарешті, в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ виявлено сегнетоелектричну поведінку, індуковану зовнішнім магнітним полем $H \parallel c$ в метамагнітній фазі

Активність в дослідженнях францисіт-подібних сполук, що виникла порівняно недавно, і деякий різнобій в одержуваних різними авторами результатах стимулювало наші дослідження цих об'єктів [248, 249]. До того ж в той час не було відомо про дослідження подібних об'єктів методом раманівської спектроскопії, одного з чутливих методів, як до структурних, так і до магнітних станів кристалів. Додаткову актуальність всебічних досліджень францисітов додає те, що магнітна структура частково фрустрована – отже можливі ефекти великих флуктуацій квантових спінів $S = 1/2$ і пов'язані з ними незвичайні прояви в експериментах.

5.1.2. Експеримент.

5.1.2.1. Зразки.

Кристали $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) вирощувалися хімічним газотранспортним методом.

Зразки вирощених кристалів розмелювалися і аналізувалися рентгенографічно при кімнатній температурі. Параметри комірок в рамках $Pm\bar{3}n$ симетрії структури зіставили: $a = 6.341(5)$, $b = 9.641(10)$, $c = 7.222(6)$ Å для $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$; і $a = 6.377(5)$, $b = 9.681(11)$, $c = 7.268(4)$ Å для $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$, що добре узгоджується з даними [231, 240, 250]. Ніяких ознак інших фаз в дифрактограмах синтезованих сполук знайдено не було.

Намагніченість, теплопровідність і теплоємність вимірювалися з використанням відповідних можливостей приладу Quantum Design PPMS-9T. Виміри діелектричної сприйнятливості кристалів виконувалось на частоті $f = 20$ кГц з використанням ємкісного моста Andeen-Hagerling 2700A. Електрична поляризація в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ як в присутності, так і у відсутності поля зміщення напруженістю до 170 кВ/м виконувалось методом Соєра-Тауєра. Для раманівських досліджень використовувалися кристалічні пластинки з характерними розмірами 3×3 мм зі свіжосколотою поверхнею.

5.1.2.2. Фізичні властивості вирощених монокристалів.

Проведені магнітні вимірювання продемонстрували повну відповідність властивостей синтезованих кристалів $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) з раніше опублікованими даними [233, 239, 241], з різким переходом в антиферомагнітний стан при відповідних температурах Нееля. У магнітовпорядкованій фазі ($T < T_N$) обидві сполуки виявляють істотну магнітну анізотропію і зазнають метамагнітний ФП при прикладенні зовнішнього поля уздовж осі c . Температурна залежність теплоємності демонструє типову λ -подібну особливість при $T_N \sim 25$ К для обох сполук, підтверджуючи формування тривимірного далекого магнітного порядку (рис. 5.3). У Cl-вмісний сполуці додаткова λ -подібна особливість

спостерігається поблизу температури $T^* \sim 115$ К. Магнітні властивості $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ не чутливі до цієї температури, тому її слід асоціювати з температурою структурного ФП. Вимірювання діелектричної проникності обох сполук, показані на вставці до рис. 5.3, підтверджують СФП в точці T^* . Як теплоємність C , так і діелектрична проникність ϵ демонструють нерозривну температурну залежність поблизу T^* , що характерно для ФП II роду. Аномальна поведінка Cl-вмісної сполуки поширюється на досить широку область температур, хоча відносна зміна функції поблизу T^* складає невелику величину $\Delta\epsilon/\epsilon \sim 2\%$. Нижче T^* зареєстровано вузький гістерезис в залежності електричної поляризації P від зовнішнього поля E як в присутності поляризуючого поля зсуву, так і без такого (рис. 5.4). Форма петель поляризації, безсумнівно, відрізняється від очікуваної для антисегнетоелектрика, показуючи присутність включень полярної фази в зразку.

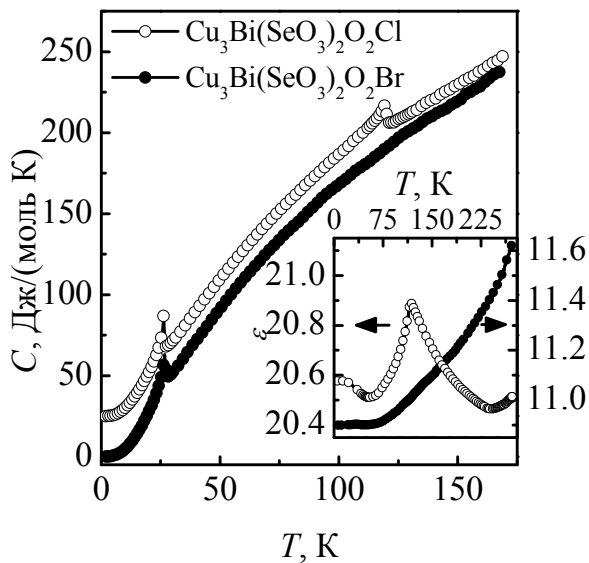


Рис. 5.3. Температурна поведінка мольної теплоємності францисітов (дані для Cl-францисіта зсунуті на 25 Дж/(моль·К) по осі ординат для ясності). На вставці – температурна поведінка діелектричних констант кристалів, виміряних на частоті 25 кГц.

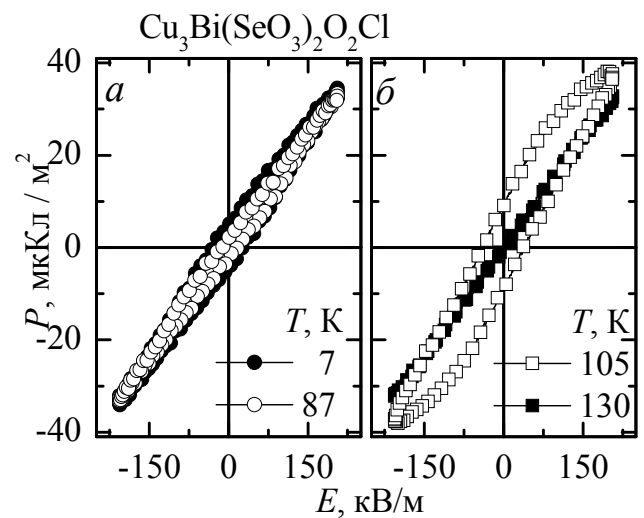


Рис. 5.4. Петлі поляризації при відсутності поляризуючого поля зсуву при температурах нижче $T^* \sim 115$ К (а) і в полі зсуву 170 кВ/м поблизу T^* (б), що спостерігаються в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при прикладенні зовнішнього поля $E \parallel c$.

Температурна залежність теплопровідності κ кристала $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, показана на рис. 5.5, також демонструє аномальну поведінку в області температур $T > T^*$. Зменшення теплопровідності зі зниженням температури кристала відображає наростання ґраткової нестабільності при наближенні до точки СФП [251]. Це спостереження в якійсь мірі може свідчити на користь припущень авторів [231] про існування спотворень $R\bar{3}m$ структури $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ вже в високотемпературній фазі. Фазовий перехід в T^* відповідає мінімуму κ , максимальної нестабільності ґратки в околиці цієї температури. Нижче T^* , κ слідує залежності, що характерна для фононної теплопровідності. При підвищенні температури від найнижчих значень теплопровідність швидко зростає в міру збільшення числа балістичних фононів, досягаючи максимуму, так званого фононного піку, при $T_{\text{ph}} = 8.5$ К. Подальше підвищення температури призводить до зменшення середньої довжини пробігу балістичних фононів внаслідок процесів їх розсіяння. Магнітне впорядкування не створює помітного впливу на κ .

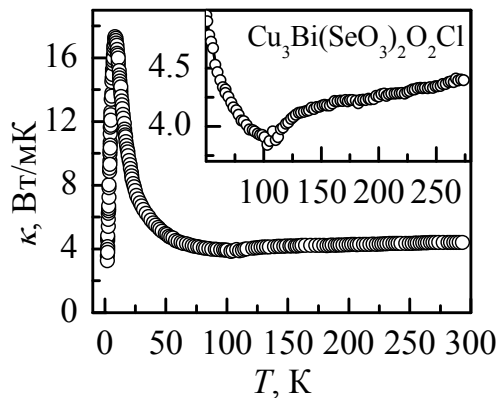


Рис. 5.5. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності кристала $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. На вставці показана ділянка залежності поблизу T^* .

5.1.2.3. Раманівська спектроскопія.

Фактор-груповий аналіз в рамках високотемпературної центросиметричної просторової групи $R\bar{3}m$ дає для структури францисіта 87 оптичних коливальних мод, які розподіляються по НП в точці Γ орторомбічної ЗБ наступним чином:

$\Gamma_{\text{optical}} = 12A_g^R + 6B_{1g}^R + 9B_{2g}^R + 12B_{3g}^R + 9A_u + 14B_{1u}^{IR} + 14B_{2u}^{IR} + 11B_{3u}^{IR}$, де верхні індекси R і IR означають раманівську і ІЧ активність, відповідно. Моді, що перетворюються по A_u НП «німі». Раманівські тензори поляризованості, що перетворюються за активними НП мають вигляд:

$$\alpha_{A_g} = \begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix}, \alpha_{B_{1g}} = \begin{pmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{pmatrix}, \alpha_{B_{2g}} = \begin{pmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{pmatrix}, \alpha_{B_{3g}} = \begin{pmatrix} & & \\ & & f \\ f & & \end{pmatrix}.$$

Пластинчаста морфологія кристалічних зразків дозволила отримати спектри мод тільки двох типів симетрії. При кімнатній температурі 18 і 17 $A_g + B_{1g}$ фононних мод було ідентифіковано в спектрах $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ і $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, відповідно, що добре узгоджується з очікуваними 18-ма активними в раманівському розсіянні фононами. Це з одного боку вказує на адекватність або «достатність» $R\bar{3}m$ симетрії для опису основних особливостей коливальних спектрів кристалів, з іншого – підтверджує хорошу якість синтезованих кристалів. Про це ж свідчить високий ступінь поляризації раманівських спектрів і досить вузькі фононні піки в них навіть при кімнатній температурі.

При повороті кристала навколо осі c , так, що кристалографічні напрямки a і b складають якийсь кут з осями лабораторної системи координат, в якій задаються поляризації збуджуючого і розсіяного світла, тензори поляризованості зазнають модифікацію. Для мод A_g і B_{1g} їх загальний вираз має вигляд:

$$\alpha_{A_g} = \begin{pmatrix} a' & e' & \\ e' & b' & \\ & & c \end{pmatrix}, \alpha_{B_{1g}} = \begin{pmatrix} f' & d' & \\ d' & -f' & \\ & & \end{pmatrix}.$$

Основні результати були отримані саме з такою геометрією експерименту. Видно, що в будь-якій експериментальній поляризації, скажімо $X'X'$, будуть

присутні спектральні лінії як A_g , так і B_{1g} мод. Також слід згадати, що в спектрах можливе спостереження слабких піків B_{2g} і B_{3g} мод, які можуть проникати в заборонені поляризації внаслідок застосування в спектрометрі широкоапертурної збірної оптики. Раманівські спектри досліджуваних францисітів для обраних температур наведені на рис. 5.6. При кімнатній температурі спектри Br і Cl сполук виглядають ідентично, відображаючи ізоструктурність кристалів. Нижче T^* в спектрі Cl-францисіта виникає досить велика кількість нових ліній, перерахованих в таблиці 5.1. Істотна трансформація коливального спектра є відображенням СФП.

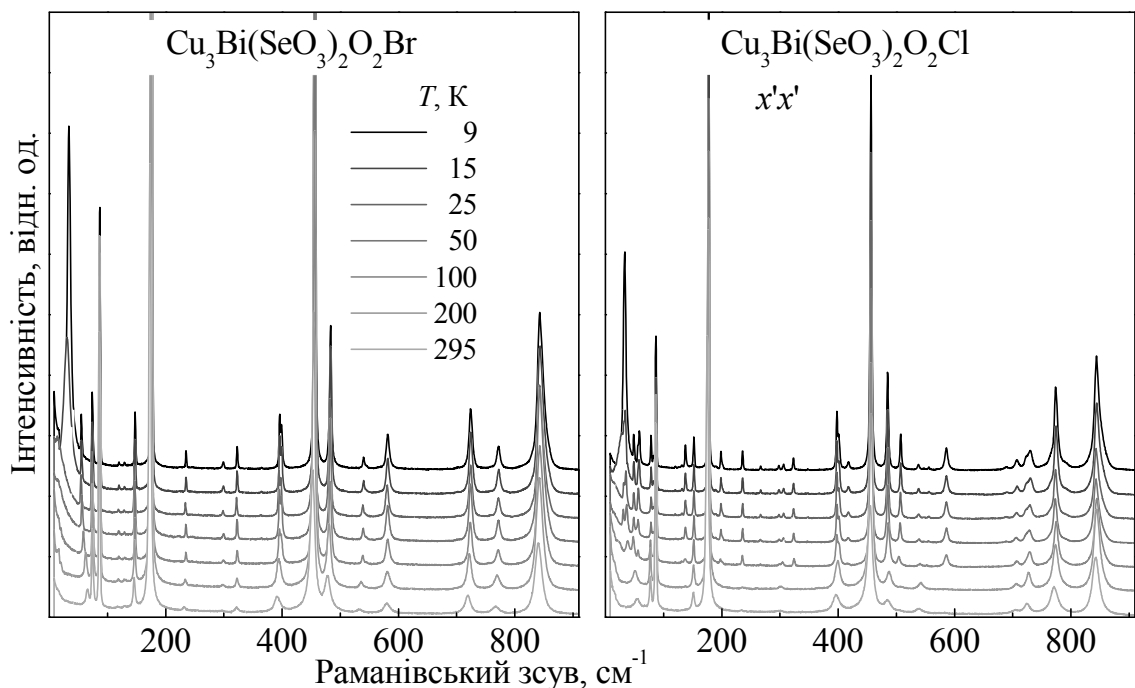


Рис. 5.6. Температурна еволюція спектрів $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) з поляризацією $x'x'$

Температурна еволюція фононних спектрів досліджуваних францисітів в основному слідує звичному сценарію, а саме підвищення частот коливальних мод в міру зниження температури. Цей ефект пов'язаний з ангармонізмом коливань і відповідальний за теплове розширення кристалічної ґратки. Однак деякі коливальні моди, особливо при наявності структурних та магнітних ФП, можуть істотно відхилитися від згаданого сценарію.

Таблиця 5.1. Частоти фононних мод при обраних температурах, що спостерігаються в ІЧ [239] і раманівських спектрах в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$. «Додаткові» лінії, що виникають в низькотемпературній фазі СІ-францисіта $T < T^* \approx 115$ К відзначені «*». Близькі за частотами ІЧ і раман-активні моди, що виникають в зв'язаних спектрах СІ-францисіта при $T < T^*$, виділені жирним шрифтом. Символи НП наведені для класу mmm .

ІЧ [239] 7 К		X = Cl			X = Br	
		9 К		раман 100 К	295 К	295 К
B_{3u}	B_{2u}	A_g	B_{1g}	A_g+B_{1g}	A_g+B_{1g}	A_g+B_{1g}
		31.1*		24.5*		
			33.6*	37.8*		
	36.3	38.3*		40.8*		
			48.6	48.1	54.8	65.1
52.8		57.8*	55.6*	55.9*		
69.9*	68.3					
		78.2	78.1	77.0	77.4	74.1
		81.4*		80.6*		
89.0		86.2		86.4	86.3	86.1
101.1*	99.8*					
	115.2		119.7*	120.2*		117.4
	128.9*		130.8	131.1	130.5	129.6
	133.5					
137.6		137.5*		137.1*		
		150.2		151.8	151.0	145.9
		151.6				
161.9						
172.3*		176.8		176.8	175.1	172.9
	185.8		189.2*	189.0*		
191.6		198.0*		197.6*		
202.1		200.4*		200.5*		
		235.3		235.4	233.0	232.0
	256.9		266.4*	266.8*		
	276.1*					
	300.3		297.8*	298.7*		
			305.6	304.4	299.0	296.6
320.0*	313.9	322.5*		324.1*		322.0
331.1						
		347.5*		347.5*		
			397.5*	397.6*		
		400.8		401.6	396.3	391.9
422.9		417.2*		416.2*		
	456.3	455.9		456.9	455.0	452.2

Таблиця 5.1. Продовження.

ІЧ [239] 7 К		X = Cl			X = Br	
		9 К		раман 100 К	295 К	295 К
B_{3u}	B_{2u}	A_g	B_{1g}	A_g+B_{1g}	A_g+B_{1g}	A_g+B_{1g}
470.2	484.7*		484.7	486.2	485.0	478.3
	507.0		507.1*	504.3*		
542.4*	542.3	537.5		540.8	538.6	533.0
557.3		555.5*		552.1*		
	571.4*					
587.2*		586.0*		585.8*		580.2
688.2		689.0*		688.0*		
703.8*						
	716.1*					
	730.0		723.7	724.0	724.7	719.0
			730.2*	729.0*		
737.0*						
		774.2		774.2	771.2	766.9
	811.3					
	825.0	844.3		844.8	842.4	840.6

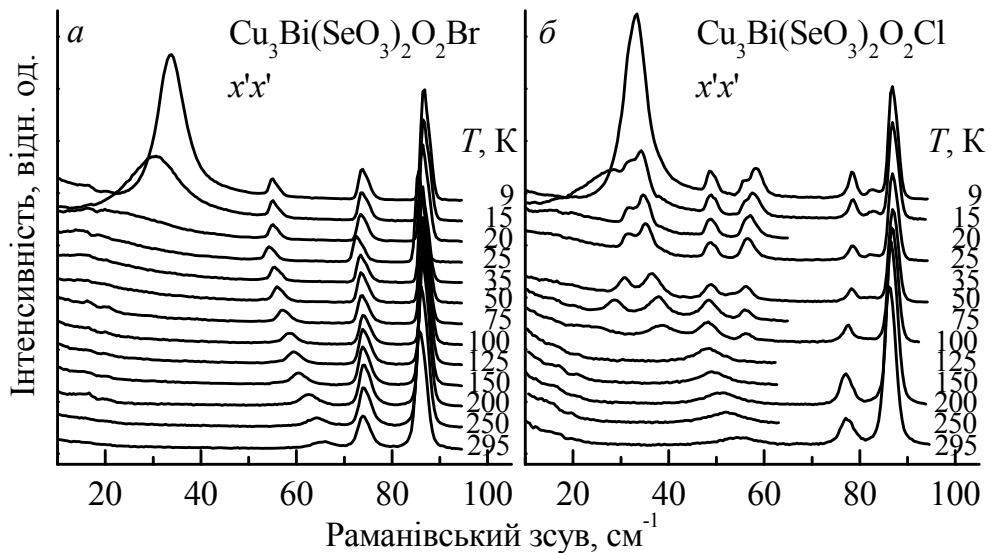


Рис. 5.7. Температурна поведінка низькочастотної ділянки раманівських спектрів $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) з поляризацією $x'x'$.

Так низькочастотна фононна мода симетрії B_{1g} з частотою $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$ в обох досліджуваних сполуках демонструє пом'якшення при зниженні температури (рис. 5.7.). Крім спектральних ліній фононої природи на рис. 5.7. присутні також особливості, пов'язані з розсіянням світла на спінових збудженнях. Ці смуги виникають при температурах порядку T_N і при наступному охолодженні набувають пікоподібну форму. Енергії магнітних збуджень при 9 К в обох сполуках складають $\sim 4.2 \text{ meV}$ (33.8 cm^{-1}), що добре збігається з величиною однієї з низькоенергетичних щілин в спектрі спінових хвиль, яка при 2 К становить 4.34 меВ, отриманих пізніше в експериментах по непружному розсіянню нейтронів в СІ-францисіті [232].

5.1.3. Структура фононного спектра.

До складу францисітів входить молекулярний іонний комплекс $(\text{SeO}_3)^{2-}$, що представляє собою в вільному вигляді пірамідальну структуру симетрії C_{3v} ($3m$), що відображає присутність неподіленої пари електронів у іона Se^{4+} . Власні коливальні моди цього структурного комплексу мають характерні частоти і зберігають свою індивідуальність в кристалічних структурах. Всього існує 4 моди, дві з яких представляють собою симетричне і антисиметричне стиснення-розтягування валентних зв'язків Se–O (валентні коливання), дві інші – симетрична і антисиметрична зміна валентних кутів O–Se–O (деформаційні коливання). Симетричні, валентне ν_1 і деформаційне ν_2 , коливання перетворюються по A_1 НП групи C_{3v} , антисиметричні, валентне ν_3 і деформаційне ν_4 – по двовимірному НП E типу. Їх характеристичні частоти були визначені у водних розчинах [252] і становлять: $\nu_1(A_1)$ 810, $\nu_2(A_1)$ 425, $\nu_3(E)$ 740, $\nu_4(E)$ 373 cm^{-1} .

Як видно, раманівський спектр францисітів в діапазоні частот 700-900 cm^{-1} містить групу ліній, відокремлених щілиною в 100 cm^{-1} від інших. При кімнатній температурі в цій області частот спостерігається по 3 лінії з частотами 724.7 (719.0), 771.2 (766.9) і 842.4 (840.6) cm^{-1} в СІ (Br) францисітах (див. рис. 5.6, табл. 5.1). Очевидно, що ці лінії належать до ν_1 і ν_3 мод $(\text{SeO}_3)^{2-}$. Наявність 3 частот

пов'язана з розщепленням дворазово виродженого коливання ν_3 в кристалічному полі позиції симетрії C_s . Аналогічно, в діапазоні частот 370-500 cm^{-1} спостерігається по 3 лінії з частотами 396.3 (391.9), 455.0 (452.2), 485 (478.3) cm^{-1} , які аналогічно високочастотним можуть бути пов'язаними з модами ν_2 і ν_4 $(\text{SeO}_3)^{2-}$ комплексу. Подібна картина, що виявляється у формуванні коливального спектра кристала, дозволяє аналізувати склад його фононних мод з використанням методу позиційної симетрії.

Автори роботи [239], які спостерігали структурний ФП в СІ-францисіті за спектрами ІЧ відбиття, провели рентгеноструктурні дослідження низькотемпературної фази, але в зв'язку з однаковими правилами згасання рефлексів в структурах з симетрією $P2_1mn$ і $Pm2_1n$ не змогли вибрати варіант, що реалізується в кристалі. ФП з втратою центра симетрії призводить до порушення відомої альтернативної заборони. Оскільки ФП не виводить за рамки ромбічної сингонії, вид раманівських тензорів не змінюється, змінюються лише НП представлення відповідної точкової групи кристалічного класу, який реалізується в результаті. В разі, коли при переході зберігається вісь 2-го порядку C_{2x} кореляційний діаграма між НП груп симетрії високотемпературної і низькотемпературної фаз має вигляд:

$$(A_g, B_{3u}) \leftrightarrow A_1, (B_{1g}, B_{2u}) \leftrightarrow A_2, (B_{2g}, B_{1u}) \leftrightarrow B_1, (B_{3g}, A_u) \leftrightarrow B_2.$$

Якщо ж зберігається вісь C_{2y} , діаграма інша:

$$(A_g, B_{2u}) \leftrightarrow A_1, (B_{1g}, B_{3u}) \leftrightarrow B_1, (B_{2g}, A_u) \leftrightarrow A_2, (B_{3g}, B_{1u}) \leftrightarrow B_2.$$

Як видно, в раманівських поляризаціях, відповідних A_g (XX , YY) і B_{1g} (XY , YX) модам високотемпературної фази, в низькотемпературній фазі будуть спостерігатися також ІЧ-активні моди B_{2u} і B_{3u} високотемпературної фази. Різниця між $2mt$ і $m2t$ класами полягає тільки в поляризаційних правилах відбору для «виникаючих» ліній. Аналогічна ситуація відбувається і в ІЧ спектрах. Залежно від орієнтації осі 2-го порядку, що зберігається, парні моди A_g і B_{1g} високотемпературної фази проявляються в різних поляризаціях. Перевірка кореляційних правил за наявними експериментальними даними показала пріоритетність вибору симет-

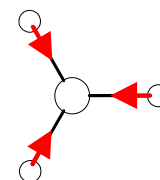
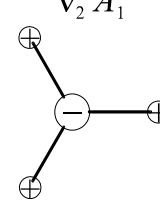
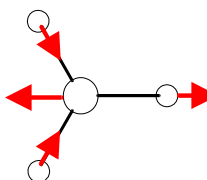
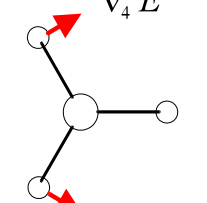
рії $P2_1mn$ (див. табл. 5.1). Робота [231], яка з'явилася пізніше, показала, що низькотемпературна фаза, тим не менш, неполярна $Pc2n$, але з подвоєним періодом елементарної комірки уздовж осі c . Фактично, структура $Pc2n$ представляє собою дві інверсійно пов'язані комірки $P2_1mn$, розташовані вздовж осі c . Позиційна симетрія іонів структури францисіта в цих двох просторових групах ідентична, відповідно і збільшення числа раман-активних мод відбувається практично однаковим чином. Відмінність полягає лише в трьох додаткових в подвоєній комірці модах, що походять з акустичних гілок в точці Z високотемпературної ЗБ. Оскільки далеко не всі моди низькотемпературної фази спостерігаються як в раманівському, так і в ІЧ експериментах, неможливо зробити однозначні твердження про реалізацію того чи іншого сценарію, спираючись тільки на них.

Різниця в спектроскопічному прояві $Pc2n$ і $P2_1mn$ структур низькотемпературної фази, тем не менш, можна очікувати для деяких типів мод, якими є, наприклад, внутрішні моди молекулярних комплексів $(SeO_3)^{2-}$. В структурах $Pc2n$ і $P2_1mn$ їх число складає 4 і всі вони розташовуються проміж кагоме-подібних шарів (рис. 5.1). В області частот $\nu_1(A_1)$, $\nu_3(E)$ коливань в досліджуваних раманівських спектрах спостерігаються смуги з симетрією $2A_g+B_{1g}$ в нотації для $Pc2n$ структури. Причому одна із A_g смуг 842.4 см^{-1} походить від $\nu_1(A_1)$ моди молекулярного комплексу, а друга 771.2 см^{-1} – з розщепленої кристалічним полем C_s моди $\nu_3(E)$ (див. табл. 5.2). Єдина компонента B_{1g} 719.0 см^{-1} також є нащадком $\nu_3(E)$ (див. табл. 5.1). Давидівськими компонентами для цих мод, активних в ІЧ поглинанні, є дві смуги B_{2u} з частотами 730.0 і $(811.3\div 825.0)\text{ см}^{-1}$ * та одна смуга B_{3u} 688.2 см^{-1} . Високочастотна смуга B_{2u} відноситься, вірогідніше за всього, до

* В оригінальній роботі [239] приведено дві моди 811.3 і 825.0 см^{-1} . Ширина високочастотної при 7 К становить 7.9 см^{-1} , в той час як для низькочастотної цей параметр становить 16.1 см^{-1} . В приведених на рис. 1. [239] спектрах смуга відбиття в цій області частот виглядає як одиночне збудження. Додатковими аргументами для саме такої інтерпретації є результати кореляційного аналізу, наведені нижче в тексті.

$\nu_1(A_1)$ моди, а дві більш низькочастотні B_{2u} і B_{3u} смуги – до компонент $\nu_3(E)$ моди.

Таблиця 5.2. Діаграма перетворення симетрії коливальних мод молекулярного комплексу $(\text{SeO}_3)^{2-}$ в кристалі францисіта.

молекула	позиція	кристал	схема внутрішніх мод	
$3m$	$m(010)$	$Pm\bar{3}n$		
A_1 → A_2 ↘ E →	A_1 ↗ A_1 → A_1 ↘ A_2 ↗ A_2 → A_2 ↘ E ↗ E → E ↘	A_g B_{3g} B_{1u} B_{2u} B_{1g} B_{2g} A_u B_{3u}	$\nu_1 A_1$  $\nu_2 A_1$ 	$\nu_3 E$  $\nu_4 E$ 

У разі ФП типу $Pm\bar{3}n \leftrightarrow P2_1mn$ інверсія зникає глобально і в раманівській (ІЧ) спектр проникають смуги з ІЧ (раманівського) спектра центра ЗБ. В цьому випадку можна очікувати «точного» збігу частот смуг з комплементарних спектрів. Для двох з трьох очікуваних смуг ця умова добре виконується: $688.2 \text{ см}^{-1} B_{3u} \rightarrow 689.0 \text{ см}^{-1} A_g$, $730.0 \text{ см}^{-1} B_{2u} \rightarrow 730.2 B_{1g}$, згідно табл. 5.1. У разі ж реалізації $Pm\bar{3}n \leftrightarrow Pm\bar{3}n$ схеми ФП між молекулами $(\text{SeO}_3)^{2-}$ в межах одного шару інверсія якраз зберігається. А частоти, що виникають нижче T^* ліній, відповідають частотам тих же раман-активних гілок, але з точки Z ЗБ $Pm\bar{3}n$. Важко очікувати суттєвої дисперсії гілок, пов'язаних з внутрішніми коливаннями $(\text{SeO}_3)^{2-}$ молекул, в напрямку перпендикулярному шарам. Виникнення при ФП нових ліній в подібному сценарії повинно було б виглядати як втрата чистої поляризації раманівських (та й ІЧ) смуг. Ті ж аргументи справедливі і для деформаційних мод $\nu_2, \nu_4 (\text{SeO}_3)^{2-}$ комплексу, для яких також

спостерігається досить точний збіг частот «взаємопроникних» інфрачервоних і раманівських смуг (табл. 5.1): $(\nu_3) B_{1g} 484.7 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 484.7 \text{ cm}^{-1} B_{2u}$, $(\nu_3) B_{2u} 507.0 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 507.1 \text{ cm}^{-1} B_{1g}$.

Наведений вище аналіз фононного спектра не ставить під сумнів висновки експериментальних досліджень [231, 232] про подвоєння елементарної комірки при структурному ФП, але лише піднімає питання про можливо більш складну структуру низькотемпературної фази Cl-францисіта.

5.1.4. Температурна залежність спектра фононів.

Температурна еволюція фононного спектра може бути проілюстрована на прикладі двох показових збуджень: найбільш потужною в раманівському спектрі обох сполук A_g лінії в діапазоні частот $450\text{--}460 \text{ cm}^{-1}$ і найбільш низькочастотної лінії B_{1g} в діапазоні $45\text{--}65 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5.8.)

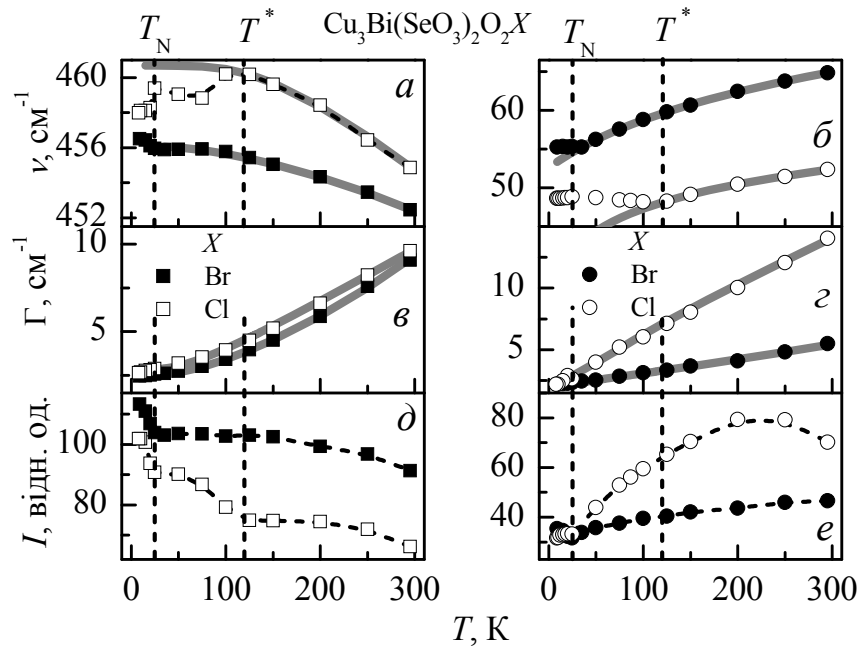


Рис. 5.8. Температурна поведінка параметрів двох показових ліній раманівського спектра в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) францисітах: частоти ν (а, б), ширини на половині висоти Γ (в, г) і інтегральної інтенсивності I (д, е). Сіримі товстими лініями на (а-г) діаграмах показані результати теоретичної апроксимації (див. текст), пунктирні криві проведені для кращого сприйняття рисунків.

Обговорювана високочастотна фононна мода демонструє характерну поведінку при ангармонічному тепловому розширенні ґратки. В області температур вище T_N для Вг-вмісної і T^* для Сі-вмісної сполук температурна поведінка частот і параметрів загасання (ширини спектральної лінії) добре описується відомою феноменологією [253, 254].

$$\omega_j(T) = \omega_{0j} - \frac{b_j}{\exp(\hbar\omega_{av3}/k_B T) - 1} - \left[\frac{c_j}{\exp(\hbar\omega_{av4}/k_B T) - 1} + \frac{c_j}{[\exp(\hbar\omega_{av4}/k_B T) - 1]^2} \right], \quad (5.1)$$

де ω_{0j} – частота фонона j у відсутності ангармонізму, або при $T = 0$, b_j і c_j – незалежні від температури параметри ангармонізму, характерні для кожній індивідуальній моди, ω_{av3} і ω_{av4} – усереднені частоти фононів, що беруть участь в три- і чотиричастинкової взаємодії з даним фононом. Найпростіше наближення ($\omega_{av3} \approx \omega_{0j}/2$, $\omega_{av4} \approx \omega_{0j}/3$) залишає у виразі (5.1) всього три підгінних параметра. Ширина раманівської спектральної лінії також являється мірою середнього часу життя фонона і має залежність від температури, східну з (5.1):

$$\Gamma_j(T) = \Gamma_{0j} + \frac{d_j}{\exp(\hbar\omega_{0j}/2k_B T) - 1} + \left[\frac{f_j}{\exp(\hbar\omega_{0j}/3k_B T) - 1} + \frac{f_j}{[\exp(\hbar\omega_{0j}/3k_B T) - 1]^2} \right]. \quad (5.2)$$

В даному виразі Γ_{0j} – ширина фононної лінії при 0 К, d_j і f_j – незалежні від температури параметри, що визначають вірогідність розсіяння фонона в три- і чотиричастинкових процесах, відповідно. Апроксимуючі криві на рис. 5.8(а, в, г) одержані по вищенаведеним формулам.

Для опису температурної залежності частот низькоенергетичних B_{1g} мод можна також застосувати вираз (5.1). Апроксимація виходить досить хорошою, однак не має видимого фізичного сенсу, параметр b негативний (див. табл. 5-3). Це й не дивно, оскільки феноменологія була розвинена для звичайного

граткового ангармонізму, який передбачає зниження частот фононів у міру зростання температури. Пом'якшення мод B_{1g} може бути відображенням наближення кристалів до структурного ФП при зниженні температури. Такий процес описується загальним виразом:

$$\omega(T) = C(T - T_c)^\alpha, \quad (5.3)$$

де T_c – температура ФП, α - критичний індекс. М'які моди в кристалах, що зазнають різноманітні структурні ФП, були і залишаються предметом досліджень теоретиків і експериментаторів, див., наприклад, огляд [255], де зібрано багато прикладів різних проявів м'яких мод. Рис. 5.8 ілюструє хорошу апроксимацію експериментальних даних за допомогою виразу (5.3). Параметри апроксимуючих функцій, що дають найкращий опис експериментальних залежностей, перераховані в табл. 5-3. Слід зазначити, що негативне значення T_c для Вг-вмісної сполуки є відображенням «віртуальності» такого переходу. Мале значення критичного індексу $\alpha = 0.133$, який для переходів II роду повинен бути близьким до 1/2, а для I роду – до 1/3 [255], свідчить про те, що спостережуване пом'якшення навряд чи пов'язано взагалі з можливістю такого ФП. У Сl-вмісному аналогу цей індекс має ще менше значення 0.09. Подібне явище вже спостерігалось, наприклад, у флюориті [256, 257]. В результаті детального аналізу, проведеного в [256], було показано, що крім близькості до температури ФП, аномальне пом'якшення може бути результатом зміни структури внутрішніх силових констант, істотних для обраних фононних мод. Ці зміни є простим наслідком процесу стиснення ґратки при пониженні температури. У кристалах з сильно анізотропної структурою, до яких відносяться францисіти, подібні явища не дивні.

До характерних особливостей поведінки обговорюваних фононних мод можна також віднести наступні факти:

1. Реакція частот в Сl-вмісній сполуці на ФП при T^* , при якому відбувається пом'якшення високочастотної A_g моди, а низькочастотна B_{1g} , навпаки,

набуває характеру звичайної температурної поведінки – «пожорсткішення» в міру зниження температури.

2. Практична відсутність реакції на T^* в температурній поведінці параметра загасання фононів (ширин раманівських ліній) в Cl-вмісній сполуці.
3. Втричі більша ширина B_{1g} лінії в Cl-вмісній сполуці в порівнянні з Br-вмісною, пов'язана, мабуть, з більшою лабільністю ґратки першої, іншими словами, більшою густиною станів низькоенергетичних фононів [231].

Таблиця. 5-3. Параметри апроксимуючих функцій (5.1)-(5.3), що описують температурні залежності частот і ширин двох показових фононних ліній в раманівських спектрах францисітов $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$), що показано на рис. 5.8.

Мода, кристал	$\omega_0,$ см^{-1}	$b,$ см^{-1}	$c,$ см^{-1}	$\Gamma_0,$ см^{-1}	$d,$ см^{-1}	$f,$ см^{-1}	$C,$ см^{-1}	α	$T_c,$ К
$B_{1g},$ $X = \text{Cl}$	43.3 ± 0.3	-0.85 ± 0.1	0.0075 ± 0.002	2.1 ± 0.07	0.77 ± 0.01		30.7 ± 2	0.09 ± 0.01	0 ± 22
$B_{1g},$ $X = \text{Br}$	53.7 ± 0.1	-1.31 ± 0.03	0.014 ± 0.001	2.2 ± 0.05	0.16 ± 0.02	0.003 ± 0.001	29.5 ± 0.8	0.133 ± 0.005	-76.0 ± 7
$A_g,$ $X = \text{Cl}$	461.5 ± 0.4	1.0 ± 1.9	0.65 ± 0.3	2.92 ± 0.04	3.4 ± 0.3	0.24 ± 0.06			
$A_g,$ $X = \text{Br}$	456.0 ± 0.06	0.1 ± 0.4	0.44 ± 0.08	2.55 ± 0.03	1.9 ± 0.2	0.48 ± 0.05			

Перехід в магнітовпорядкований стан ($T < T_N$) супроводжується стабілізацією частот B_{1g} мод в обох сполуках. Магнітний внесок в ефективну силову константу, відповідальну за частоту коливальної моди, добре відомий [257, 258]. При цьому знак спін-зумовленої добавки може бути різним, що може призводити як до пом'якшення, так і до посилення деяких фононних мод в магнітовпорядкованому кристалі. У Cl-вмісному францисіті як низькочастотна

B_{1g} , так і високочастотна A_g моди при переході через T_N демонструють негативну добавку до попереднього характерного типу температурної залежності частот (зростання або спадання при зниженні температури). У Br-вмісній сполуці, навпаки, магнітне впорядкування призводить до позитивної добавки в температурній еволюції частот обох мод (рис. 5.8(а, б)). Для низькочастотної B_{1g} моди позитивна спін-зумовлена добавка компенсує попереднє, при зниженні температури, пом'якшення частоти, приводячи до її практичної незмінності в діапазоні $T < T_N$. Різниця в знаках «магнітних» вкладів в динамічну матрицю ґратки в здавалося б ідентичних як зі структурною, так і з магнітної точок зору кристалах, залишається відкритим питанням, що вимагає подальших досліджень.

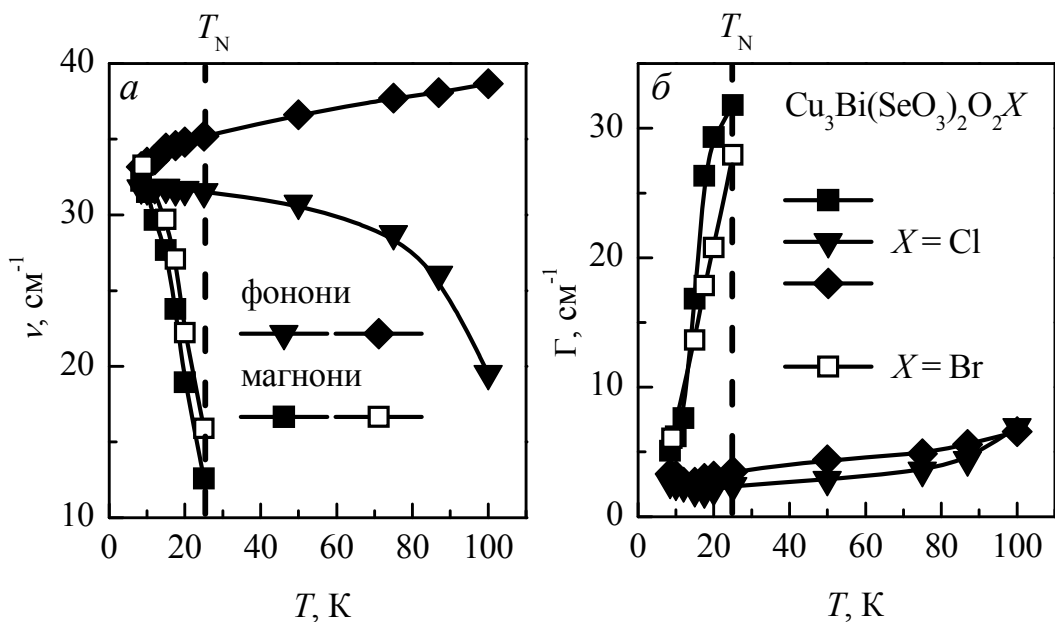


Рис. 5.9. Температурна залежність частот (а) і ширини (б) раманівських смуг, відповідних найбільш низькоенергетичним збудженням фононної і магноної природи в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) францисітах.

Інтенсивність раманівських сигналів від обох ліній в обох сполуках зростає в магнітовпорядкованому стані (рис. 5.8(д, е)), що свідчить про збіг знаків спін-зумовленої і ґраткової поляризованостей, пов'язаних з цими модами [259]. У будь-якому випадку, реакція фононних мод на магнітне впорядкування свідчить про досить сильну спін-фононну взаємодію в досліджуваних францисітах.

Структурний ФП при $T^* = 115$ К, як обговорювалося вище, призводить до виникнення в раманівському спектрі $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ «нових» фононних ліній. В області частот до 100 cm^{-1} (див. рис. 5.7(б) і табл. 5.1) виникають як мінімум 4 A_g і 2 B_{1g} фононні лінії*. Температурна поведінка частот і ширини двох найнижчих з них, A_g 31 cm^{-1} і B_{1g} 33.5 cm^{-1} , наведено на рис. 5.9.

Мода A_g демонструє класичну «м'якомодову» поведінку в низькотемпературній фазі, характерну для ФП II роду. Мода B_{1g} , навпаки, показує аномальну частотну поведінку. Її пом'якшення при зниженні температури можна інтерпретувати як температурно-залежну взаємодію з власної B_{1g} модою 55 cm^{-1} високо-температурної фази (рис. 5.7(б)). Саме з цією взаємодією, зростаючою пропорційно параметру порядку, можна зв'язати і зміну знака в температурній залежності частоти B_{1g} 55 cm^{-1} моди при переході в область $T < T^*$ (див. рис. 5.8(б)). При зміні розщеплення цих двох мод в цілому на 5.5 cm^{-1} середнє арифметичне від їх частот варіюється в межах 2.5 cm^{-1} (рис. 5.10).

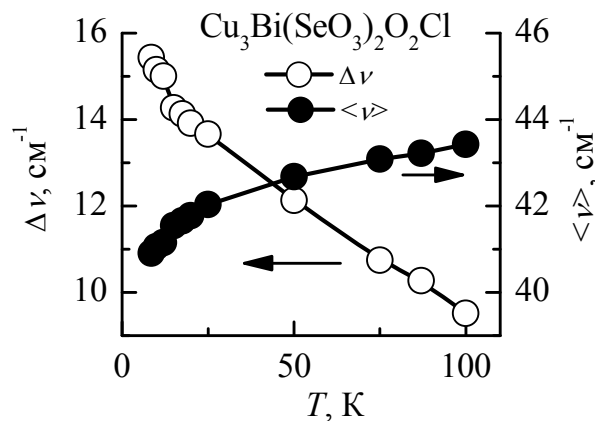


Рис. 5.10. Температурна залежність різниці частот $\Delta\nu$ і середнього арифметичного $\langle\nu\rangle$ двох самих низькоенергетичних B_{1g} мод в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$.

* Позначення незвідних представлень низькотемпературної фази $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ приводяться для класа mmm . Кореляція з $2mt$: $(A_g, B_{3u}) \leftrightarrow A_1$, $(B_{1g}, B_{2u}) \leftrightarrow A_2$, $(B_{2g}, B_{1u}) \leftrightarrow B_1$, $(B_{3g}, A_u) \leftrightarrow B_2$. Вид тензорів раманівської поляризованості не змінюється.

5.1.5. Магнітні збудження.

В спектрах раманівського розсіяння досліджуваних францисітів магнітні збудження представлені інтенсивними, навіть у порівнянні з фононами, низькочастотними смугами, які виникають в магнітовпорядкованій фазі (рис. 5.7). Їх спектральна форма і характерна еволюція при зміні температури досить схожі для двох францисітів. На рис. 5.9 наведено графіки температурної залежності частот і ширини цих смуг. Структурний ФП в Cl-вмісному францисіті, мабуть не призводить до суттєвої модифікації обмінних констант, тому магнітна фаза в обох Cl- і Br-вмісних сполуках виявляється влаштованої однаково. При магнітному впорядкуванні Br-вмісного францисіта все одно відбувається подвоєння комірки вздовж напрямку c . А відхилення спінів Cu2 від площини bc , дозволене їх більш низькою локальною симетрією в $R\bar{3}m$ структурі Cl-францисіта, не було зафіксовано експериментально [232]. Всі ці факти дозволяють провести аналіз магнітної структури в рамках центросиметричної парамагнітної фази $P\bar{3}m1$ [248].

5.1.5.1. Симетрійний аналіз магнітних збуджень.

Магнітні ступені свободи зручно представити у вигляді незвідних комбінацій Фур'є компонент спінів підґраток $\mathbf{s}_i(\mathbf{k})$, де індекси $i = 1-4$ відносяться до вузлів Cu1, а $i = 5, 6$ – до Cu2, згідно з позначеннями, наведеними на рис. 5.2:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{k}) &= 1/4(\mathbf{s}_1(\mathbf{k}) + \mathbf{s}_2(\mathbf{k}) + \mathbf{s}_3(\mathbf{k}) + \mathbf{s}_4(\mathbf{k})); & \mathbf{m}(\mathbf{k}) &= 1/2(\mathbf{s}_5(\mathbf{k}) + \mathbf{s}_6(\mathbf{k})); \\ \mathbf{L}_1(\mathbf{k}) &= 1/4(\mathbf{s}_1(\mathbf{k}) + \mathbf{s}_2(\mathbf{k}) - \mathbf{s}_3(\mathbf{k}) - \mathbf{s}_4(\mathbf{k})); & \mathbf{l}(\mathbf{k}) &= 1/2(\mathbf{s}_5(\mathbf{k}) - \mathbf{s}_6(\mathbf{k})); \\ \mathbf{L}_2(\mathbf{k}) &= 1/4(\mathbf{s}_1(\mathbf{k}) - \mathbf{s}_2(\mathbf{k}) + \mathbf{s}_3(\mathbf{k}) - \mathbf{s}_4(\mathbf{k})); & & \\ \mathbf{L}_3(\mathbf{k}) &= 1/4(\mathbf{s}_1(\mathbf{k}) - \mathbf{s}_2(\mathbf{k}) - \mathbf{s}_3(\mathbf{k}) + \mathbf{s}_4(\mathbf{k})). & & \end{aligned} \quad (5.4)$$

При впорядкуванні, що відбувається ФП другого роду, магнітні структури можуть бути класифіковані за допомогою НП групи симетрії кристала в парамагнітній фазі. Базисні функції НП формуються декартовими проекціями векторів (5.4). Подвоєння магнітної комірки враховується включенням в розгляд двох хвильових векторів $\mathbf{k}_{(+)}=(0,0,0)$ (точка Γ ЗБ) і $\mathbf{k}_{(-)}=(0,0,\pi/c)$ (точка Z), він же

вектор магнітної структури. Для $Pm\bar{3}n$ симетрія і склад НП малих груп в цих двох точках імпульсного простору однакові, їх базисні функції наведені в табл. 5.4. Згідно [232, 241] антиферомагнітна структура, що реалізується в францисітах, відповідає $\Gamma_3^{(-)}$ незвідному представленню, а параметрами порядку можуть виступати величини: $\bar{L}_{2x}^{(-)}$, $\bar{L}_{1y}^{(-)}$, $\bar{F}_z^{(-)}$ і $\bar{l}_z^{(-)}$.

Таблиця 5.4. Магнітні базисні функції францисітів $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$.

НП		Cu1		Cu2	
		$\mathbf{k}^{(+)}, \mathbf{k}^{(-)}$		$\mathbf{k}^{(+)}$	$\mathbf{k}^{(-)}$
$\Gamma_1^{(+)}, A_g$	$\Gamma_1^{(-)}$	$L_{1x}^{(\pm)}, L_{2y}^{(\pm)}, L_{3z}^{(\pm)}$		-	-
$\Gamma_2^{(+)}, A_u$	$\Gamma_2^{(-)}$	-		$l_z^{(+)}$	$m_z^{(-)}$
$\Gamma_3^{(+)}, B_{1g}$	$\Gamma_3^{(-)}$	$L_{2x}^{(\pm)}, L_{1y}^{(\pm)}, F_z^{(\pm)}$		$m_z^{(+)}$	$l_z^{(-)}$
$\Gamma_4^{(+)}, B_{1u}$	$\Gamma_4^{(-)}$	-		-	-
$\Gamma_5^{(+)}, B_{2g}$	$\Gamma_5^{(-)}$	$L_{3x}^{(\pm)}, F_y^{(\pm)}, L_{1z}^{(\pm)}$		$m_y^{(+)}$	$l_x^{(-)}$
$\Gamma_6^{(+)}, B_{2u}$	$\Gamma_6^{(-)}$	-		$l_x^{(+)}$	$m_y^{(-)}$
$\Gamma_7^{(+)}, B_{3g}$	$\Gamma_7^{(-)}$	$F_x^{(\pm)}, L_{3y}^{(\pm)}, L_{2z}^{(\pm)}$		$m_x^{(+)}$	$l_y^{(-)}$
$\Gamma_8^{(+)}, B_{3u}$	$\Gamma_8^{(-)}$	-		$l_y^{(+)}$	$m_x^{(-)}$

Реально, тільки три параметри мають ненульові значення на підставі даних експерименту [232], $\bar{L}_{2x}^{(-)}$ виявляється зникаюче малою, оскільки спіни всіх Cu2 іонів лежать в площині bc . Низька позиційна симетрія парамагнітних іонів призводить до того, що взаємодія Дзялошинського-Морія (ДМ) дозволена для пар Cu1–Cu1 і Cu1–Cu2. Зазвичай в магнетиках з одним головним (або ведучим) гейзенбергівським обміном тільки один з параметрів порядку має домінуючу величину. Решта виявляються малими в міру відносини константи взаємодії ДМ до ведучого обмінного інтегралу. В францисітах ситуація не така. Ведучий

ферромагнітний обмін не є єдиним, а антиферромагнітна NNN взаємодія між спінами Cu1 в напрямку b є фруструючим, що призводить до істотного скосу магнітних моментів Cu1 від осі c в площині bc на кути $\sim 50^\circ$ і $\sim 59^\circ$ в Вг- і Сl-вмісних сполуках, відповідно [232, 241]. Необхідно підкреслити, що скіс має обмінне походження, а не пов'язаний як зазвичай з релятивістською взаємодією ДМ. Всі три параметри порядку, $\mathbf{L}_1^{(-)}$, $\mathbf{F}^{(-)}$ і $\mathbf{I}_z^{(-)}$ мають в францисітах один масштаб величин, і їх флуктуації потенційно можуть мати порівняний по інтенсивності прояв в раманівських спектрах.

Обмінне наближення, в якому ігнорується внесок релятивістських взаємодій, а іншими словами анізотропії будь-якого походження, зазвичай має симетрію більш високого порядку, ніж просторова група кристала. Ця властивість є наслідком того, що для гейзенбергівського обміну важлива лише взаємна орієнтація спінів в ґратці, але не їх напрямки. Умовне підвищення симетрії може призводити до додаткового виродження по енергії спінових станів.

Раманівське розсіяння на спінових збудженнях відбувається в кінцевому підсумку за рахунок модуляції ними діелектричної функції на частоті збуджуючого лазерного джерела світла. Механізми, що зв'язують спінові збудження в магнетиках з їх оптичними константами, були розглянуті в ранніх роботах [49, 260, 261]. Найбільший внесок в спін-залежну поляризованість (а, отже, і в діелектричну функцію) вносить обмінний механізм. Саме з ним пов'язано спостереження двомагнітного розсіяння, яке за інтенсивністю часто перевищує одночасткову. У разі найбільш простих магнітних структур, що включають в свій склад одну або дві підґратки, цей механізм не може реалізуватися в одночастковому розсіянні, оскільки спектр спінових хвиль складається лише з одної або двох акустичних гілок. У багатопідґраткових антиферо- або феримагнетиках в центрі ЗБ крім акустичних присутні також обмінні магнони (аналог оптичних фононів). Одночасткове розсіяння світла на них можливо за участю обмінного механізму, але тільки в разі істотної

неколінеарності магнітних моментів структури [262]. Такою властивістю якраз і володіє магнітна структура францисітів. Обмінний механізм має на увазі взаємні флуктуації пар обмінно-пов'язаних спінів. З кожною такою парою асоціюється тензор поляризованості з відповідною симетрією. Співвідношення між компонентами тензорів різних пар регулюються елементами просторової групи кристала. Обмінні інваріанти, побудовані з магнітних базисних функцій, перераховані в табл. 5-5. Враховано тільки найближчі пари Cu1-Cu1 і Cu1-Cu2. У зв'язку з взаємної віддаленістю іонів Cu2 їх парні взаємодії в розрахунок не приймаються.

Таблиця. 5-5. Обмінні вклади в раманівську поляризованість, створювані різними парами обмінно-зв'язаних парамагнітних іонів. $\Pi_{ij}(\mathbf{k})$ і $\pi_{ij}(\mathbf{k})$ – Фур'є компоненти комбінацій поляризованостей окремих пар спінів.

Раманівська поляризація і НП mmm	Cu1-Cu1	Cu1-Cu2
XX, YY, ZZ, A_g	$\Pi_{ii}^{(F)}(\mathbf{k}_{(\pm)})\left(\mathbf{F}^{(\pm)}\right)^2 + \sum_{\alpha=1,2,3} \Pi_{ii}^{(\alpha)}(\mathbf{k}_{(\pm)})\left(\mathbf{L}_{\alpha}^{(\pm)}\right)^2$	$\pi_{ii}(\mathbf{k}_{(+)})\left(\mathbf{m}^{(+)} \cdot \mathbf{F}^{(+)}\right) + \pi_{ii}(\mathbf{k}_{(-)})\left(\mathbf{I}^{(-)} \cdot \mathbf{F}^{(-)}\right)$
XY, YX, B_{1g}	$\Pi_{xy}(\mathbf{k}_{(\pm)})\left(\mathbf{L}_2^{(\pm)} \cdot \mathbf{L}_1^{(\pm)}\right)$	–
XZ, ZX, B_{2g}	$\Pi_{xz}(\mathbf{k}_{(\pm)})\left(\mathbf{L}_3^{(\pm)} \cdot \mathbf{L}_1^{(\pm)}\right)$	–
YZ, ZY, B_{3g}	$\Pi_{yz}(\mathbf{k}_{(\pm)})\left(\mathbf{L}_2^{(\pm)} \cdot \mathbf{L}_3^{(\pm)}\right)$	–

З приведених в табл. 5-5 комбінацій видно, що двомагнітне розсіяння може спостерігатися у всіх раманівських поляризаціях. Оскільки $\Pi_{ij}(\mathbf{k})$ і $\pi_{ij}(\mathbf{k})$ різні, форма та інтенсивність двомагнітних смуг очікується поляризаційно-залежною. У одномагнітному розсіянні обмінний механізм можна врахувати, заміною одного з магнітних векторів у виразах табл. 5-5 на пов'язаний з ним незникаючий параметр порядку. Наприклад, флуктуації магнітного вектора

$L_2(\mathbf{k}_{(-)})$ з у-поляризацією входять в комбінацію, що перетворюється по B_{1g} представленню парамагнітної групи.

Тим не менше, немає експериментальних проявів двомагنونних смуг, оцінки частот яких (130, 240, 290, 350 cm^{-1}) можна зробити на підставі даних [229, 232]. Це свідчить про малість обумовленою обмінною взаємодією поляризованість. Оскільки в двомагنونному і одномагنونному обмінних механізмах розсіяння світла беруть участь фактично одні й ті ж поляризованості, немає, тому, підстав вважати, що аномально велика інтенсивність низькочастотної смуги (див. рис. 5.7) може бути пояснена тільки цим механізмом.

Характерно, що в області частот магنونного піку існує низькочастотне полярне коливання симетрії B_{2u} з великою силою осцилятора, яке при $T = 9$ К характеризується частотами 36.3 TO і 55.6 cm^{-1} LO компонент. Низька частота і велика сила осцилятора, означають, що основу цієї моди становить коливання «важкого» іона, наприклад V_i , з великою амплітудою. У францисітах всі обмінні шляхи NN і NNN типу проходять через іони кисню O1, що займають позиції над (під) центрами мас $\text{Cu}_1\text{Cu}_2\text{Cu}_1$ трикутників (рис. 5.11). З ними граничить іон V_i^{3+} . Очевидно, що коливання цього іона, що залучають також і прилеглі іони $O1^{2-}$, можуть істотно модулювати величини констант обмінної взаємодії. Тим більше що кути метал-ліганд-метал суперобмінних шляхів J_1 $\text{Cu}_1\text{--O--Cu}_1$ (112°) і J_1' $\text{Cu}_1\text{--O--Cu}_2$ (115°) знаходяться поблизу критичних значень за критеріями Гуденафа-Канаморі, як вказувалося в [231]. Таким чином, завдяки близькості частот, можлива резонансна «підкачка» інтенсивності раманівської смуги, відповідної обмінному магнону. У таблиці 5.6 зведені дані про симетрії і резонансні активності фононів в модуляції такої природи.

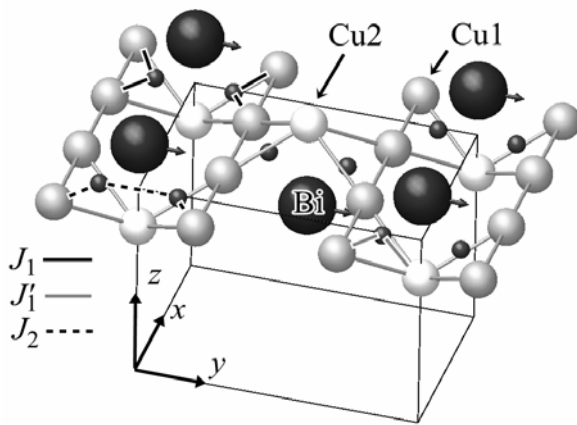


Рис. 5.11. Структура одного кагоме шару францисіта з прилеглими іонами Bi^{3+} . Показані тільки магнітні іони міді і іони кисню O1, що беруть участь в суперобмінній взаємодії. Стрілки у іонів Bi^{3+} ілюструють їх зсуви в B_{2u} коливальній моді.

Таблиця 5.6. Вклади спін-граткової взаємодії обмінної природи типу резонансу Фано в раманівську поляризованість. Величини $\mathbf{T}^{\nu}(\mathbf{k})$ – похідні від обмінних поляризованостей $\mathbf{\Pi}(\mathbf{k})$, наведених в табл. 5-5, по нормальним координатам коливань Q^{ν} .

Симетрія фонона (проекція дипольного моменту)	Cu1-Cu2
A_g	$\sum_{\nu} T_{ii}^{\nu A_g}(\mathbf{k}_{(-)}) (\mathbf{F}^{(-)} \cdot \mathbf{l}^{(-)}) Q^{\nu A_g}(0)$
$B_{1u}(P_z)$	$\sum_{\nu} T_{ii}^{\nu B_{1u}}(\mathbf{k}_{(-)}) (\mathbf{F}^{(-)} \cdot \mathbf{m}^{(-)}) Q^{\nu B_{1u}}(0)$
$B_{2u}(P_y)$	$\sum_{\nu} T_{ii}^{\nu B_{2u}}(\mathbf{k}_{(-)}) (\mathbf{L}_1^{(-)} \cdot \mathbf{m}^{(-)}) Q^{\nu B_{2u}}(0)$
$B_{3u}(P_x)$	$\sum_{\nu} T_{ii}^{\nu B_{3u}}(\mathbf{k}_{(-)}) (\mathbf{L}_2^{(-)} \cdot \mathbf{m}^{(-)}) Q^{\nu B_{3u}}(0)$

5.1.5.2. Польова залежність раманівського спектра.

У зовнішньому магнітному полі спостерігається зміщення магнетонної смуги. Характер цього зміщення різний для полів спрямованих уздовж і перпендикулярно осі легкого намагнічування c (рис. 5.12, 5.13). Для обох кристалів характер поведінки в зовнішньому полі подібний. В полі $\mathbf{H} \parallel c$ спостерігається лінійне зростання частоти збудження. Залежність частот магнетонів від поперечного поля носить немонотонний характер.

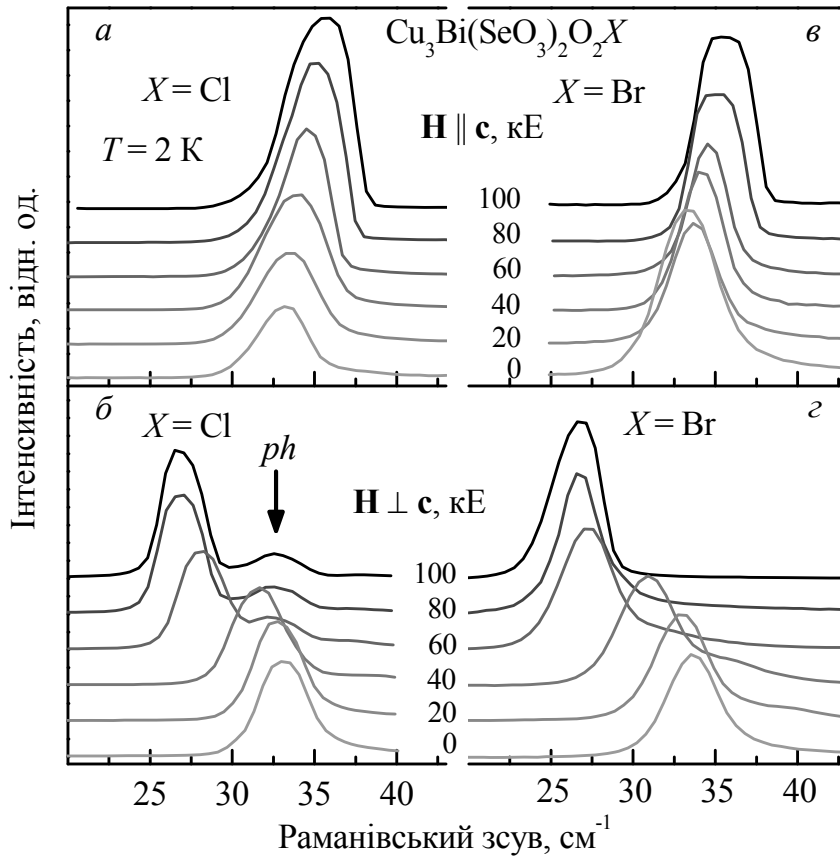


Рис. 5.12. Еволюція спектра одномагнонного розсіювання світла в зовнішніх магнітних полях в $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2X$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) францисітах. Стрілкою на панелі (б) показано положення фононного піку, що перекривається з магнонною смугою.

Лінійна залежність частоти магнонна в легкоосьовому антиферромагнетиків у полі, направленому уздовж цієї осі, є наслідком скалярного складання проєкцій внутрішнього ефективного і зовнішнього полів:

$$\omega_{\pm} = \omega_{0\text{AF}} \pm \gamma H_{\parallel}. \quad (5.5)$$

Тут $\omega_{0\text{AF}}$ – власна частота переходу без зовнішнього поля, $\gamma = m_z/\hbar$, m_z – магнітний момент магнона. У францисітах реорієнтаційний перехід в полі $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ є метамагнітним, що пов'язано з досить великою одноосьовою анізотропією. В полі $H_{\parallel} > 8$ кЕ [234, 235, 242] кристал вже знаходиться в метамагнітній фазі, тому в спектрі збуджень зберігається лише одна гілка $\omega_+ = \omega_{0\text{FM}} + \gamma H_{\parallel}$. Заміна $\omega_{0\text{AF}}$ на $\omega_{0\text{FM}}$ в намагніченому стані пов'язано з необхідністю врахування полів розмагнічування, що створюються феромагнітним моментом зразка. Беручи до уваги його пластинчасту форму, поле розмагнічування в даному експерименті близьке до максимально можливого $-4\pi M = -1.26$ кГс, де M – намагніченість насичення [242].

Відсутність помітних відмінностей між ω_{0FM} і ω_{0AF} свідчить про те, що обговорювана мода пов'язана в основному з внутрішніми ступенями свободи окремого кагоме шару і слабо залежить від міжшарової обмінної взаємодії. Залежність частоти смуги від зовнішнього поля характеризується g -фактором $\sim 0.44 \pm 0.01$, що відповідає експериментальному значенню гіромагнітного відношення $\gamma = 0.0205 \pm 0.0005 \text{ см}^{-1}/\text{кЕ}$. З хорошою точністю їх величини для обох францисітів збігаються, а причина настільки малої величини гіромагнітного відношення – завдання для детальних розрахунків.

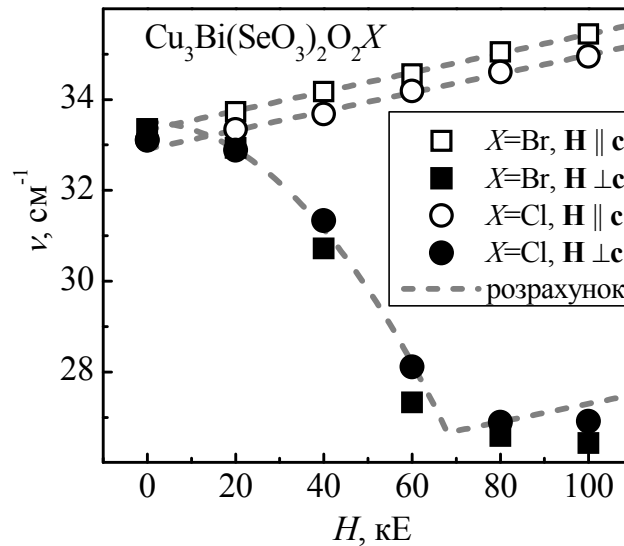


Рис. 5.13. Залежність частоти магنونної смуги (рис. 5.12) від напруженості магнетного поля у випадках поздовжнього і поперечного його прикладення. Пунктирною лінією показана апроксимація із застосуванням виразів (5.5) і (5.9).

Кожний кагоме шар францисіта володіє питомим магнетним моментом M_z , що забезпечується феромагнетними обмінами в межах шару. В полі, прикладеному перпендикулярно легкої осі, енергія основного стану може бути виражена через наведену тангенціальну складову намагнетченості шару:

$$\Phi = A(M_{\perp}^2 - M^2) + AM_{\perp}^2 + 2a(M_{\perp}^2 - M^2) - 2M_{\perp}H_{\perp}, \quad (5.6)$$

де A – безрозмірна константа, пропорційна міжшаровому обміну, величина a – константа одноосьової анізотропії.

Умова мінімуму енергії $\frac{\partial \Phi}{\partial M_{\perp}} = 4(A+a)M_{\perp} - 2H_{\perp} = 0$ призводить до лінійної залежності $M_{\perp} = H_{\perp}/2(A+a)$ до досягнення поля насичення $H_{\perp S} = 2M(A+a)$, в якому відбувається «схлопування» подіраток. Відповідно, кут θ між вектором \mathbf{M} кожного шару і базисною площиною буде виражатися через напруженість поперечного магнітного поля наступним чином:

$$\cos \theta = M_{\perp}/M = \begin{cases} H_{\perp}/H_{\perp S}, & H_{\perp} < H_{\perp S} \\ 1, & H_{\perp} > H_{\perp S} \end{cases}. \quad (5.7)$$

Джерелом досить великої одноосової анізотропії у францисітах може бути тільки обмінна анізотропія, оскільки для квантового спіна $S = 1/2$ одноіонна анізотропія відсутня. З іншого боку, наявність обмінної анізотропії може призвести до залежності частоти моди ω_0 від орієнтації \mathbf{M} . Припустимо, що граничні значення характеризуються величинами $\omega_{0\parallel}$ і $\omega_{0\perp}$, тоді залежність частоти переходу від кута скосу природно представити таким чином:

$$\omega_0(\theta) = \sqrt{\omega_{0\parallel}^2 \sin^2 \theta + \omega_{0\perp}^2 \cos^2 \theta} = \sqrt{\omega_{0\parallel}^2 + (\omega_{0\perp}^2 - \omega_{0\parallel}^2) \cos^2 \theta}. \quad (5.8)$$

Залежність частоти від магнітного поля з урахуванням (5.7) і (5.8) можна записати:

$$\omega(H_{\perp}) = \begin{cases} \sqrt{\omega_{0\parallel}^2 + ((\omega_{0\perp} + \gamma H_{\perp})^2 - \omega_{0\parallel}^2) H_{\perp}^2 / H_{\perp S}^2}, & H_{\perp} < H_{\perp S} \\ \omega_{0\perp} + \gamma H_{\perp}, & H_{\perp} > H_{\perp S} \end{cases}. \quad (5.9)$$

Підгонка до експериментальних значень частот показана на рис. 5.13. Параметри, що входять у вираз (5.9): $H_{\perp S} = 68$ кЕ, $\omega_{0\parallel} = 33.3$ см⁻¹, $\omega_{0\perp} = 25.3$ см⁻¹, $\gamma = 0.02$ см⁻¹/кЕ.

Параметр γ взято таким, яким він проявляється в експерименті $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$, оскільки інших даних немає. Поле насичення виявилось близьким до значення, виміряного в Вг-вмісному кристалі в роботі [242]. Це поле насичення вздовж проміжної осі b . Авторами досліджень ІЧ поглинання в Сі-вмісному францисіті [239] також повідомлялося про нелінійну залежність частоти магнона в поперечному полі,

проте залежність має монотонний, аж до 100 кЕ, характер (поле насичення не досягається). Нажаль в роботі [239] не конкретизується напрямок поля в базисній площині. Ймовірно, що в експерименті воно виявилось близьким до важкої осі a , поле насичення для якої за оцінками [242] становить 150 кЕ.

5.2. Низькоенергетичні збудження кубічного нецентросиметричного феримагнетика Cu_2OSeO_3

Мультифероїки останнім часом продовжують привертати до себе увагу дослідників як в теоретичному, так і в експериментальному плані з точки зору умов реалізації різноманітних механізмів, відповідальних за взаємозв'язок електричних і магнітних властивостей цих матеріалів. Цим проблемам присвячена велика кількість оглядів, серед яких можна відзначити роботу [263]. До нечисленного сімейства мультифероїків і лінійних магнітоелектриків відноситься кубічний нецентросиметричний феримагнетик Cu_2OSeO_3 , дослідженню низькоенергетичного спектра збуджень якого методами раманівської і ІЧ спектроскопії присвячений даний підрозділ [264]. Сполука Cu_2OSeO_3 є чи не єдиним магнітним діелектриком, в якому була виявлена магнітна скірміонна фаза [265, 266, 267, 268, 269]. Актуальність досліджень продиктована потенціальною можливістю застосування цього або подібного матеріалу в пристроях збереження інформації та спінтрониці.

Структура кристала вперше була описана в роботі [270], де просторова група симетрії була встановлена як $P2_13$ або $P4_232$ з параметром комірки $a = 8.928(3)$ Å та $z = 8$ формульними одиницями в елементарній комірці. згодом симетрію $P2_13$ було уточнено в рентгенографічних та нейтронних дослідженнях [271] при різних температурах.

На рис. 5.14 наведено фрагмент структури, що не включає групи SeO_3 . Нумерація іонів слідує схемі, описаній в роботі [271]. У структурі добре помітні пов'язані вершинами тетраедричні комплекси, що складаються з іонів Cu^{2+} , всередині яких розташовуються іони O^{2-} . Саме вони забезпечують основний

внесок в суперобмінну взаємодію між іонами міді. У цій особливості простежується аналогія зі структурою магнітних зв'язків у францисітах $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), що здійснюються за допомогою іонів кисню, розташованих поблизу центрів трикутників кагоме-подібної структури. У разі Cu_2OSeO_3 елементом магнітної структури виступають не двовимірні трикутники, а тривимірні тетраедри. Фактично структура Cu_2OSeO_3 є тривимірною кагоме ґраткою, в якій перетинається чотири системи кагоме-площин, що паралельні граням тетраедра.

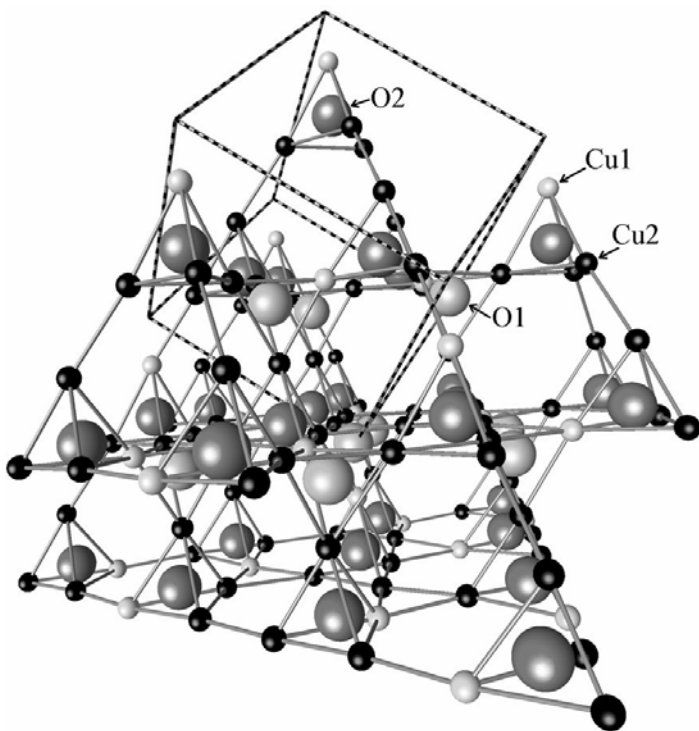


Рис. 5.14. Структурний мотив кристала Cu_2OSeO_3 , побудований за даними роботи [271] при $T=10$ К. Комплекси SeO_3 не показані. Пунктирними лініями позначена елементарна комірка.

Примітним фактом є те, що тетраедри навколо O1 стиснуті уздовж осі 3-го порядку, що проходить через Cu1. Відстані між вершинами в них складають: $l_1(\text{Cu1-Cu2}) = 3.057$, $l_1(\text{Cu2-Cu2}) = 3.220$ Å. Тетраедри ж навколо O2, навпаки, витягнуті: $l_2(\text{Cu1-Cu2}) = 3.300$, $l_2(\text{Cu2-Cu2}) = 3.039$ Å. Настільки сильні спотворення, причому різного знака, повинні істотно впливати на константи обмінної взаємодії між відповідними сусідніми парами парамагнітних іонів [271, 272].

Магнітні властивості Cu_2OSeO_3 вперше досліджувалися в роботі [273], де була встановлена температура переходу в магнітовпорядкований стан $T_C = 58.8 \pm 0.5$ К. Там же було показано, що сполука, найімовірніше, належить до колінеарного феримагнетика. Значення намагніченості насичення при низьких температурах в $1.0 \mu_B$ на формульну одиницю дає відношення феромагнітно і антиферомагнітного упорядкованих атомних моментів 3/1. Така ж модель була підтверджена в роботі [271]. За даними нейтронографічних досліджень розміри магнітної комірки збігаються з кристалографічними. Передбачувані магнітні групи: $R3$ або $P2_12'_12'_1$ з напрямком вектора спонтанної намагніченості вздовж осей $[1,1,1]$ або $[1,0,0]$, відповідно [271].

Найбільш цікавим фактом виявилось те, що кристал залишається кубічним метрично, принаймні, до температури 10 К [271]. Дослідження, проведені останнім часом різними експериментальними методами такими як: згадана вище раманівська спектроскопія [272], ІЧ Фур'є спектроскопія [274], феромагнітний резонанс [275], мюонний резонанс [276] та ^{77}Se ядерний магнітний резонанс [277], не змогли встановити ніяких слідів структурної деформації, пов'язаної з магнітним упорядкуванням. Незважаючи на те, що вже в кубічному магнітному класі 23 дозволений п'єзомагнетизм, немає спостережуваного стрікціонного спотворення ґратки, пов'язаного з появою спонтанної намагніченості. Крім того, для всіх передбачуваних класів магнітної симетрії Cu_2OSeO_3 (23, 3, 22'2') дозволений лінійний магнітоелектричний ефект, п'єзоелектрику, а в класі 3 – можлива ще й спонтанна електрична поляризація [278].

5.2.1. Експеримент.

Методика приготування монокристалів Cu_2OSeO_3 і раманівський експеримент описано в роботі [272].

Вимірювання ІЧ спектрів відбиття проводилися на пластині, отриманої механічним шліфуванням і наступним поліруванням монокристала. Площа поверхні, що відбиває, складала $\sim 6.2 \text{ мм}^2$. Спектри реєструвалися в діапазоні 20–

600 cm^{-1} за допомогою Фур'є спектрометра ЛАФС 1000. Виміри проводилися в кріостаті, обладнаному надпровідним соленоїдом Гельмгольца з поперечною до світлового потоку геометрією поля. Зразок монтувався в вакуумі на холодопроводі з системою термостабілізації і термометрії, що дозволяє підтримувати постійну температуру з точністю не гірше 0.5 К.

5.2.2. Деталі розрахунків спектрів та поляризаційні правила відбору.

Спектри відбиття $R(\omega)$ розраховувалися зі спектральної залежності комплексної діелектричної функції $\varepsilon(\omega)$, яка, в свою чергу, апроксимувалася набором осциляторів в моделі Друде-Лоренца

$$R(\omega) = |r(\omega)|^2 = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 = \frac{(\eta - 1)^2 + \kappa^2}{(\eta + 1)^2 + \kappa^2},$$

$$\varepsilon(\omega) = \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} + \varepsilon(\infty),$$

де S_j – сила осцилятора дипольного коливального переходу (ІЧ-активного фонона), ω_j , γ_j – частота і параметр загасання для цього переходу; η і κ – дійсна та уявна частини комплексного показника заломлення, а $\varepsilon(\infty)$ – асимптотичне значення діелектричної константи на частотах, що перевищують максимальну, з тих, що враховуються в розрахунку частот переходів. Раманівські спектри апроксимувалися набором лоренціанів, форма котрих була приблизно виправлена на апаратну функцію спектрального прибору згорткою з гаусіаном.

Склад коливальних спектрів Cu_2OSeO_3 вже обговорювався в роботах [272, 274]. Коливальне представлення в рамках кристалічного класу 23 має вигляд:

$$\Gamma_{\text{optic}} = 14A + 14(E1 + E2) + 41F, \quad \Gamma_{\text{acoustic}} = F.$$

Всі представлення є активними в розсіянні світла, і тільки моди F -симетрії – ще і в ІЧ поглинанні. Відповідно, тільки для F -мод можна очікувати так званого LO-TO розщеплення, пов'язаного з полярної природою коливань. Оскільки раманівський експеримент проводився в геометрії «зворотного» 180° -

го розсіяння (back scattering), квазіімпульс фонона, що породжується в акті розсіяння, практично вдвічі більше імпульсів падаючої і розсіяної світлових хвиль. В області таких великих хвильових векторів мова буде йти про різницю в частотному положенні нижньої поляритонної ТО-гілки (Т) і в першому наближенні недиспергуючої LO-гілки (L) такого коливання [279, 280]. Великої величини розщеплення можна очікувати тільки для найбільш потужних полярних мод, оскільки зі співвідношення Ліддейна-Сакса-Теллера для одиночного осцилятора безпосередньо слідує:

$$\omega_L^2 - \omega_T^2 = \omega_T^2 \frac{S}{\varepsilon(\infty)},$$

де S – сила осцилятора дипольного переходу.

В експериментах по розсіянню світла використовувалась природна грань (1,1,1) кристала [272]. Для такої геометрії експерименту декартову лабораторну систему координат, в котрій задаються напрямки хвильових векторів і поляризацій падаючої та розсіяної світлових хвиль, доцільно зв'язати з кристалографічними напрямками зразка наступним чином: $Z \parallel [1,1,1]$, $X \perp (\bar{1},1,0)$. В такій установці тензори поляризованостей для E - і F -мод набудуть вигляд:

$$\alpha_{E1} = \begin{pmatrix} b + \sqrt{3}c & \cdot & \cdot \\ \cdot & b - \sqrt{3}c & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2b \end{pmatrix} \rightarrow \alpha'_{E1} = \begin{pmatrix} c & -b & -b - c \\ -b & -c & -b + c \\ -b - c & -b + c & \cdot \end{pmatrix},$$

$$\alpha_{E2} = \begin{pmatrix} c - \sqrt{3}b & \cdot & \cdot \\ \cdot & c + \sqrt{3}b & \cdot \\ \cdot & \cdot & -2c \end{pmatrix} \rightarrow \alpha'_{E2} = \begin{pmatrix} -b & -c & b - c \\ -c & b & -b - c \\ b - c & -b - c & \cdot \end{pmatrix},$$

$$\alpha_{F,z} = d \begin{pmatrix} \cdot & 1 & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \rightarrow \alpha'_{F,z} = \frac{d}{3} \begin{pmatrix} -1 & 2 & -1 \\ 2 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_{F,y} = d \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \rightarrow \alpha'_{F,y} = \frac{d}{3} \begin{pmatrix} \sqrt{3}+1 & 1 & \frac{\sqrt{3}-1}{2} \\ 1 & -\sqrt{3}+1 & \frac{-\sqrt{3}-1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}-1}{2} & \frac{-\sqrt{3}-1}{2} & -2 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_{F,x} = d \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \\ \cdot & 1 & \cdot \end{pmatrix} \rightarrow \alpha'_{F,x} = \frac{d}{3} \begin{pmatrix} -\sqrt{3}+1 & 1 & \frac{-\sqrt{3}-1}{2} \\ 1 & \sqrt{3}+1 & \frac{\sqrt{3}-1}{2} \\ \frac{-\sqrt{3}-1}{2} & \frac{\sqrt{3}-1}{2} & -2 \end{pmatrix}.$$

Ізотропний тензор для A -мод не залежить від вибору ортогональної системи координат:

$$\alpha_A = \alpha'_A = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & a \end{pmatrix}.$$

Легко показати, що в даному випадку (back scattering) спостерігається ізотропія інтенсивності розсіяння світла як в паралельній* (I_{\parallel}), так і в схрещеній (I_{\perp}) поляризаціях відносно обертання навколо осі Z для всіх типів мод. А саме:

$$I_{\parallel}(A) \propto a^2, \quad I_{\perp}(A) \equiv 0, \quad I_{\parallel}(E) = I_{\perp}(E) \propto (b^2 + c^2), \quad I_{\parallel}(F) = \frac{3}{2} I_{\perp}(F) \propto d^2.$$

З останніх виразів безпосередньо випливає, що смуги в раманівських спектрах можуть бути легко розділені по типу симетрії відповідних мод складанням диференціальної комбінації $I_{\Delta} = I_{\parallel} - \gamma \frac{3}{2} I_{\perp}$. У такій комбінації,

* В даному параграфі терміни *паралельна* і *схрещена* (перпендикулярна) поляризації використовуються у відношенні взаємної орієнтації електричних векторів падаючої та розсіяної світлових хвиль.

теоретично, при значенні параметра $\gamma = 1$, інтенсивність смуг, що відповідають модам симетрії F , повинна обнулитися. Смуги A -симетрії зостануться незмінними, а смуги E -симетрії набудуть негативного знака $I_{\Delta}(E) = -\frac{1}{2}I_{\parallel}(E)$. В реальності значення параметру γ для одержання повного «загасання» F -смуг в диференційному спектрі потребує підбору, оскільки в експерименті важко дотримати умови ідентичності освітлення зразка при зміні поляризації падаючого світлового пучка. Крім того, невелике відхилення геометрії експерименту від строгого 180° -го розсіювання також призводить до відхилення значення цього параметра від 1. Отримане розрахункове значення, використане тут, склало величину ~ 1.3 .

Для LO-TO компонент поляричних F -мод наведені вище міркування також застосовні, оскільки добавка до тензора поляризованості для поздовжньої (LO) компоненти за рахунок ефекту Покельса має той же вигляд, що і самі тензори [280]. Ця добавка призводить лише до перенормування відносних інтенсивностей в компонентах LO-TO «дублетів» для кожного типу поляризації.

5.2.3. Аналіз експериментальних спектрів.

Як було підкреслено в роботі [272], можливе структурне спотворення кристалічної ґратки, пов'язане з переходом в феримагнітну фазу без зміни об'єму елементарної комірки може слабо позначитися на загальному вигляді спектрів раманівського розсіювання. У будь-якій з передбачуваних низькотемпературних фаз, будь те ромбоєдрична $R3$ або орторомбічна $P2_12_12_1$, всі коливальні представлення відповідних груп зостануться активними в розсіянні. Тому ефект зниження симетрії повинен спостерігатися лише в розщепленні трикратно вироджених F -мод на E - та A -моди, в разі реалізації симетрії $R3$, або в розщепленні E -мод на дві A -моди і F -мод на три синглети з симетрією $B_1+B_2+B_3$, у разі $P2_12_12_1$. У разі реалізації симетрії $R3$ всі моди формально стають активними в ІЧ, в той час як у випадку $P2_12_12_1$, тільки B -моди активні в ІЧ, як спадкоємці активних же мод F -симетрії кубічної групи. Зокрема, в разі реалізації

орторомбічного слабкого спотворення ґратки в ІЧ спектрах нові, раніше заборонені лінії не з'являться, а розщеплення трикратно вироджених коливань може виявитися експериментально невиявним. Встановлення найбільш повного набору мод, експериментально спостережуваного фононного спектра, в зв'язку з цим, досить актуально.

Експериментальні спектри ІЧ відбиття в діапазоні температур 10-80 К приведено на рис. 5.15. Приклад апроксимації спектра відбиття в моделі Друде-Лоренца для найнижчої температури 10 К представлено на рис. 5.16.

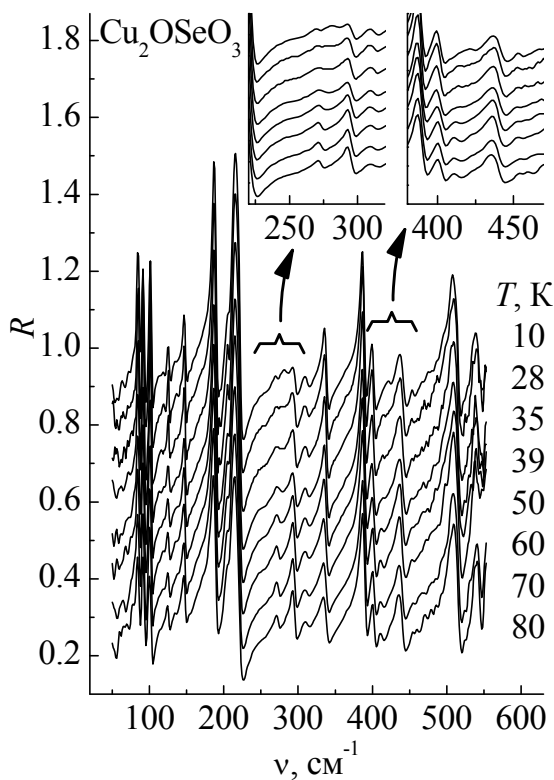


Рис. 5.15. Температурна залежність спектрів відбиття кристала Cu_2OSeO_3 . Спектри зміщені в область збільшення коефіцієнта відбиття з кроком 0.1.

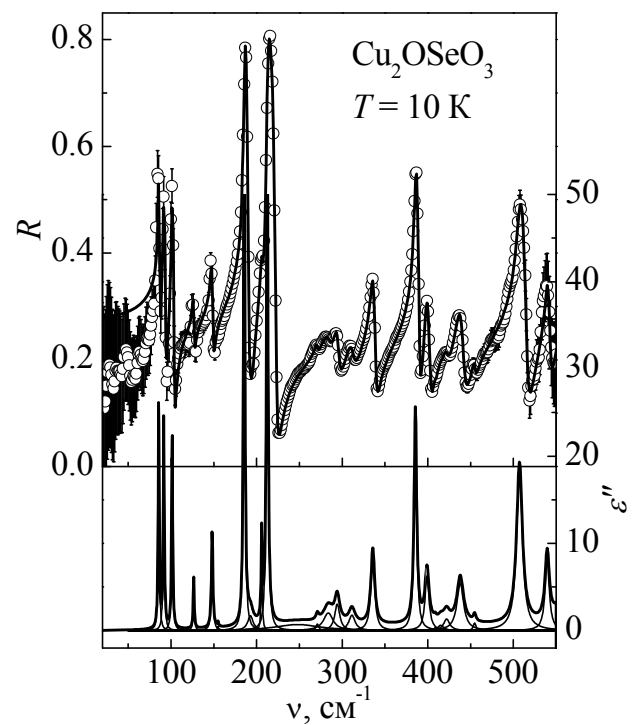


Рис. 5.16. Апроксимація спектра відбиття Cu_2OSeO_3 при температурі 10 К. Експериментальні значення показані кружками, суцільна лінія – розрахунок.

Аналіз коливальних спектрів раманівського розсіяння та ІЧ відбиття проводився із застосуванням апроксимації, описаної в параграфі 5.2.2. Отримані в результаті розрахунку спектральні лінії аналізувалися з точки зору їх

належності до тієї чи іншої симетрії, ґрунтуючись на положеннях, описаних там же. Так, лінії, які присутні тільки в паралельній поляризації раманівських спектрів, відразу можуть бути віднесені до мод *A*-симетрії. Лінії ж в схрещеній поляризації можуть відноситися до збуджень як *E*, так і *F* симетрії. Останні ідентифікуються по частотному збігу з відповідними лініями поглинання, які визначаються з ІЧ спектрів відбиття. В аналізі використовуються як дані власних експериментів [264], так і дані, наведені в роботі [274]. Для ідентифікації ліній, відповідних модам симетрії *E*, була застосована схема розподілу спектральних смуг по ступеню поляризації. Аналіз проводився для спектрів, отриманих при температурі, що перевищує точку магнітного впорядкування. З розгляду, таким чином, виключалися збудження магнітної природи, для яких поляризаційні правила відбору можуть істотно відрізнитися від вище описаних.

При зниженні температури від 80 до 10 К раманівські і ІЧ спектри Cu_2OSeO_3 в основному не зазнають істотних модифікацій ні в частотних положеннях, ні в величинах параметрів затухання фононних смуг. Лише деякі спектральні смуги, звані «аномальними», і про які йтиметься нижче, виявляють істотну реакцію з переходом кристала в магнітовпорядкований стан.

Частоти і симетрія мод, отриманих в результаті аналізу спектрів раманівського розсіяння та ІЧ поглинання, перелічені нижче в таблиці 5-7. У коливальному спектрі Cu_2OSeO_3 були спостережені все 14 мод *A*-симетрії. З 14 мод *E*-типу, обумовлених симетрією $P2_13$ кристала, однозначно ідентифікується тільки 6, з 41-ї моди *F*-симетрії встановлено 39. Можливе розщеплення TO і LO компонент оцінювалося за інтенсивністю відповідної смуги в ІЧ спектрах (див. параграф 5.2.3). Загальна кількість виявлених коливальних смуг, включаючи малоінтенсивні лінії раманівського спектра, становить 68 з 69-ти, що допускається симетрією.

До «аномальних» (див. табл. 5-7) були віднесені смуги, які виникають в діапазоні температур поблизу і нижче точки магнітного впорядкування (рис. 5.17). Деякі з них проявляють таку поведінку тільки в раманівській «частині»

спектра кристала (моди з частотами 84, 204, 269 cm^{-1}). Інші, моди з частотами 280 і 421 cm^{-1} , поведуться подібно, як в раманівських, так і в ІЧ спектрах. Аномальні моди з частотами 201, 255 і 260 cm^{-1} спостерігаються тільки в спектрах розсіяння світла.

5.2.4. Інтерпретація результатів.

Відсутність операції інверсії в групі симетрії кристала Cu_2OSeO_3 і, відповідно, відсутність «альтернативної заборони» [280], робить раманівський експеримент самодостатнім для повного дослідження коливального і низькоенергетичного магнетонного спектрів. Однак при порівнянні раманівських і ІЧ спектрів ситуація виявляється дещо складнішою. Зокрема, багато інтенсивних ліній ІЧ спектра дуже слабкі в раманівському розсіянні (див., наприклад, лінії з частотами 84, 212, 385 cm^{-1} на рис. 5.17). Спостерігається і зворотна картина, коли раманівські лінії F спектра не видні в ІЧ відбитті (дипольний момент відповідної моди виявляється зникаюче малим). У таблиці 5-7 ці ситуації відзначені стилем відображення частот відповідних коливальних мод.

Пояснення такого феномену впливає з особливості структури кристала Cu_2OSeO_3 . На початку розділу вже згадувався той факт, що кристал складається з двох сортів тетраєдрів, побудованих з іонів міді, з різним знаком спотворення уздовж осі 3-го порядку. Макроскопічна поляризованість, відповідальна за інтенсивність раманівського розсіяння, так само як і дипольний момент коливального переходу в ІЧ поглинанні, формуються з мікроскопічних (локальних) поляризованостей та дипольних моментів, пов'язаних з одними і тими ж відносними зсувами іонів в нормальній моді.

Таблиця. 5-7. Симетрія і частоти коливальних мод, які спостерігаються в спектрах раманівського розсіяння і ІЧ відбиття, при температурі 10 К. Жирним шрифтом виділені частоти мод, які спостерігаються в ІЧ спектрах, підкреслені спостерігаються тільки в ІЧ. У дужках вказані найбільш ймовірні ТО-ЛО «дублети» *F*-мод.

симетрія/ опис	число мод	частоти мод, см ⁻¹
<i>A</i>	14	73, 113, 138, 189, 279, 332, 340, 403, 485, 565, 584, 602, 818, 828.
<i>E</i>	6	100, 122, 229, 536, 538, 550 68* , 84 , 91 , 103 , 120, 125 , 140, 148 , 155 , 165, 176, 184 , 190, 193 , (205-206), 212 , 269 , 294 ,
<i>F</i>	39	311 , 315, 336 , (385-389), 399 , 416 , (438-439), 443, 453 , 483, 507 , <u>540</u> , <u>550*</u> , (577*-578), 590* , (714*-726), 739, 754* , 778* , 814* , 831* .
слабі смуги	9	52, 93, 171, 172, 199, 326, 544, 635, 693
«аномальні»	8	84, 201, 205, 255, 260, 269, 280, 421.

* Значення частот ІЧ полос з роботи [274].

2

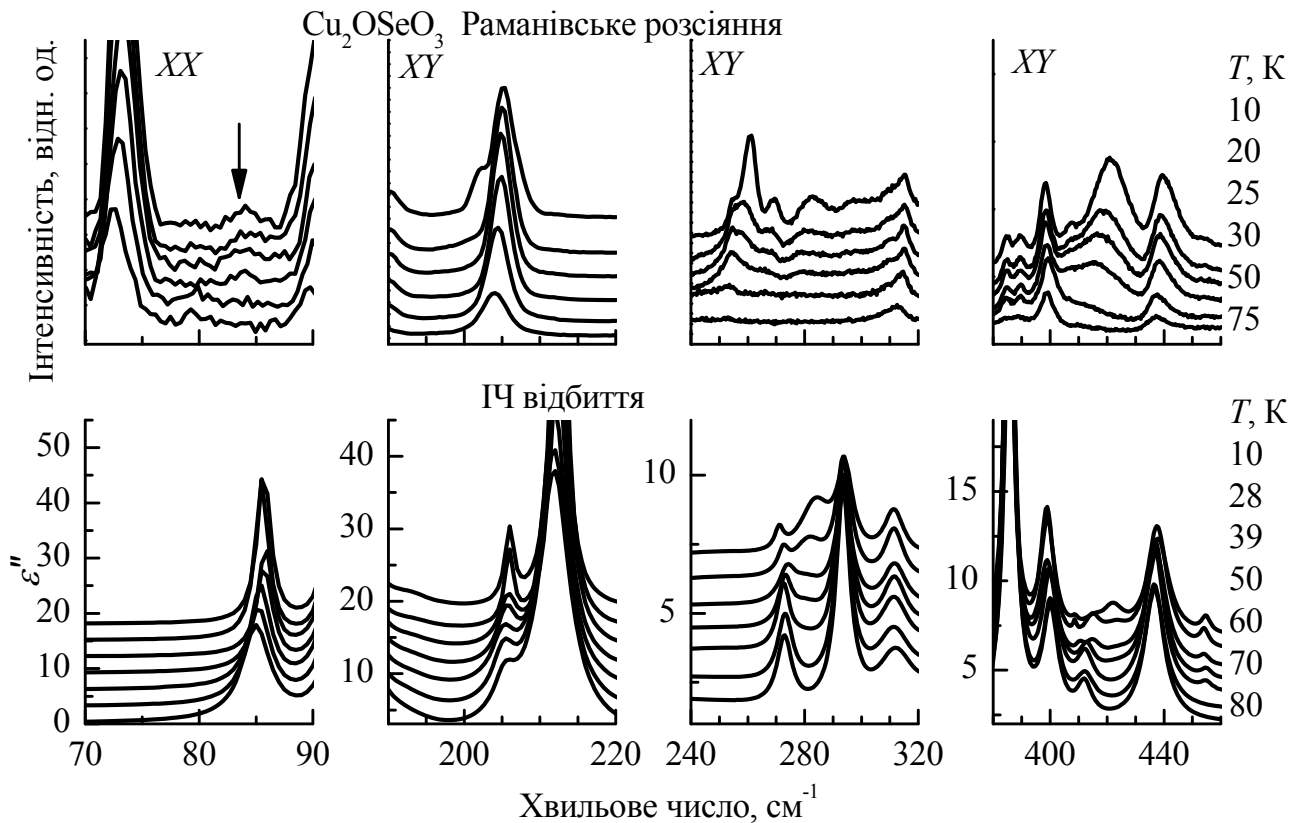


Рис. 5.17. Порівняння температурної еволюції ділянок раманівських спектрів (верхні панелі) і частотної залежності уявної частини діелектричної функції ϵ'' , отриманої з апроксимації спектрів ІЧ відбиття (нижні панелі) в областях «аномальних» мод.

При цьому для двох тетраедрів, зв'язаних загальною вершиною (рис. 5.14), синфазні та протифазні зсуви «затиснутих всередині них» іонів кисню, наприклад, будуть давати вклади в локальні складові поляризовостей і дипольних моментів по-різному. Для синфазних зсувів варіації дипольних моментів мають однаковий знак, а варіації тензорів поляризованості – протилежний. Протифазні зміщення, навпаки, створюють прирощення дипольних моментів протилежного знаку, а компоненти тензорів поляризованості – одного. Відсутність повної компенсації варіацій дипольних моментів і поляризованостей впливає з неконгруентності тетраедрів. Якби геометричні параметри останніх в подвійній піраміді виявилися ідентичними, це було б

еквівалентно появі локального центра симетрії в позиції загальної вершини, і строгому поділі спектральної активності таких коливань на «чисті» раманівські (протифазні) і «чисті» ІЧ (синфазні).

Для нормальних мод, що формуються за подібним принципом, можна вважати, що «розподіл» інтенсивності пов'язаних з ними смуг по спектрах ІЧ поглинання і раманівського розсіяння залежить від величини нееквівалентності. Якщо сама нееквівалентність є функцією будь-якого зовнішнього параметра, від нього ж будуть залежати інтенсивності ІЧ і раманівських смуг, що відповідають одному й тому ж полярному фону.

Такий сценарій, мабуть, реалізується у формуванні спектроскопічного відгуку для трьох з перерахованих в табл. 5-7 «аномальних» мод, а саме, збуджень з частотами 84, 205 і 269 см^{-1} (рис. 5.17).

5.2.4.1. Аномалії в фононних спектрах.

Дуже малоінтенсивна в раманівському спектрі лінія 84 см^{-1} , яка за даними [272] зникає при температурах вище 20 К, і була спочатку асоційована з обмінної магнетонною модою, насправді є фононною і зберігається до кімнатних температур в спектрі ІЧ відбиття (рис. 5.15, 5.17). Виникнення її в раманівському спектрі при низьких температурах (в магнітовпорядкованій фазі) можна пояснити включенням додаткового каналу раманівської поляризованості.

Лінія раманівського спектра 205 см^{-1} демонструє нелінійне зростання інтенсивності при зниженні температури в області T_C . При цьому в ІЧ спектрі, навпаки, її інтенсивність зменшується, створюючи ефект «взаємності». Аналогічно поводиться і смуга 269 см^{-1} (рис. 5.17, 5.18).

Ще цілий ряд фононних смуг симетрії F , які до «аномальних» віднесені не були, але демонструють подібні варіації інтенсивності в раманівських і ІЧ спектрах в більшій чи меншій мірі. Це, наприклад, лінії з частотами 294, 416 та 438 см^{-1} (рис. 5.17, 5.19).

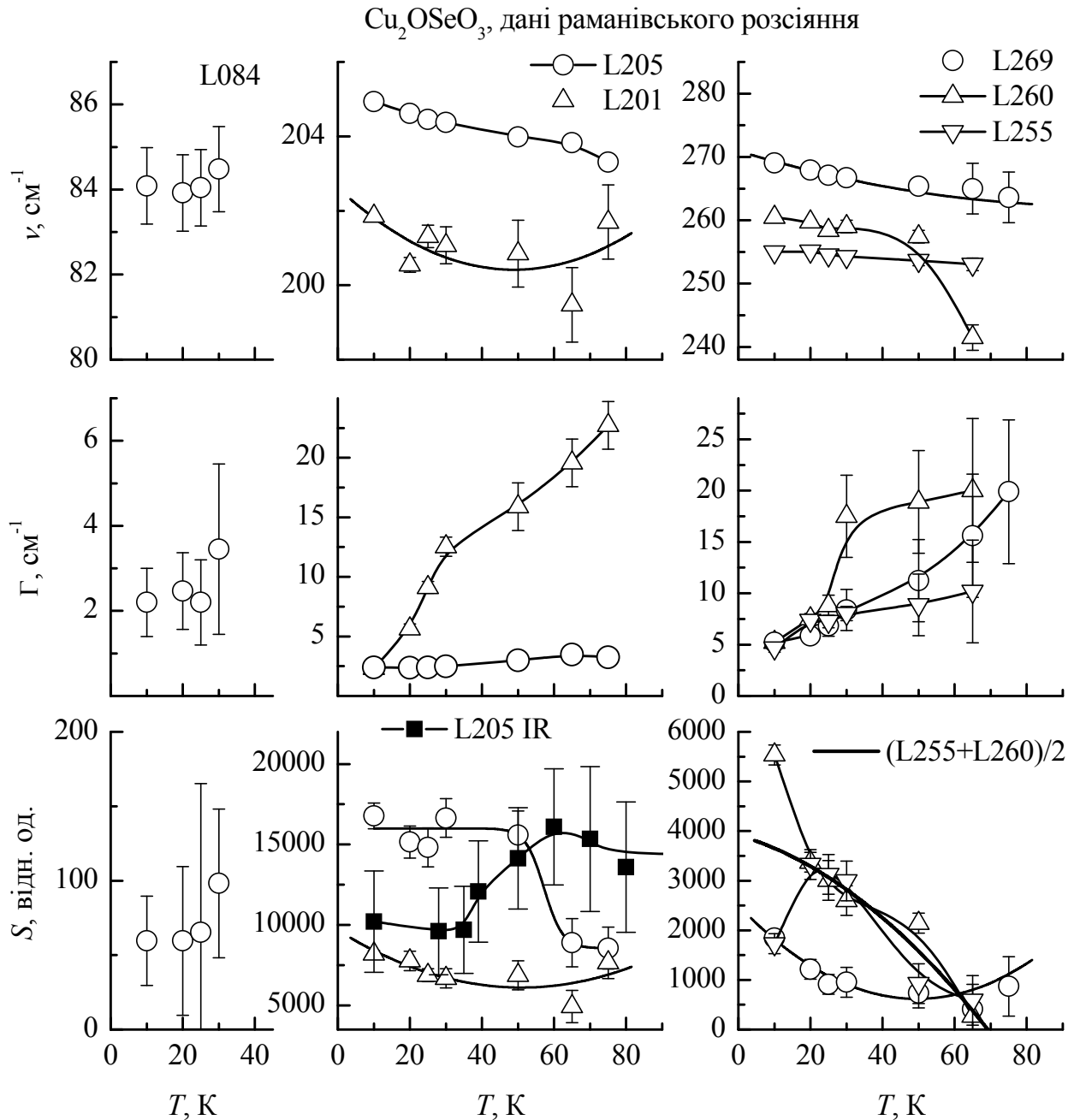


Рис. 5.18. Температурна поведінка частот ν (верхні панелі), повних ширин на половині висоти Γ (середні панелі) і площ S (нижні панелі) «аномальних» ліній в раманівських спектрах Cu_2OSeO_3 . Суцільні лінії проведені для зручності сприйняття. Чорними квадратами показано поведінку площі лінії 205 cm^{-1} в спектрі ІЧ поглинання у відносних одиницях. На правій нижній панелі суцільною жирною лінією показано поведінку напівсуми площ ліній з частотами 255 і 260 cm^{-1} .

Безсумнівно, що варіації інтенсивностей перерахованих вище смуг пов'язані з T_C , температурою магнітного впорядкування. Всі ці моди мають фононне походження, так що варіації їх спектроскопічного прояву можна віднести до ефектів спин-фононної взаємодії. Це по-перше, може бути спин-обумовлена поляризованість обмінної природи [259], а по-друге – порушення умови інтерференційного придушення раманівської поляризованості під впливом локального магнітострикційного спотворення кристалічної ґратки, за описаною вище схемою.

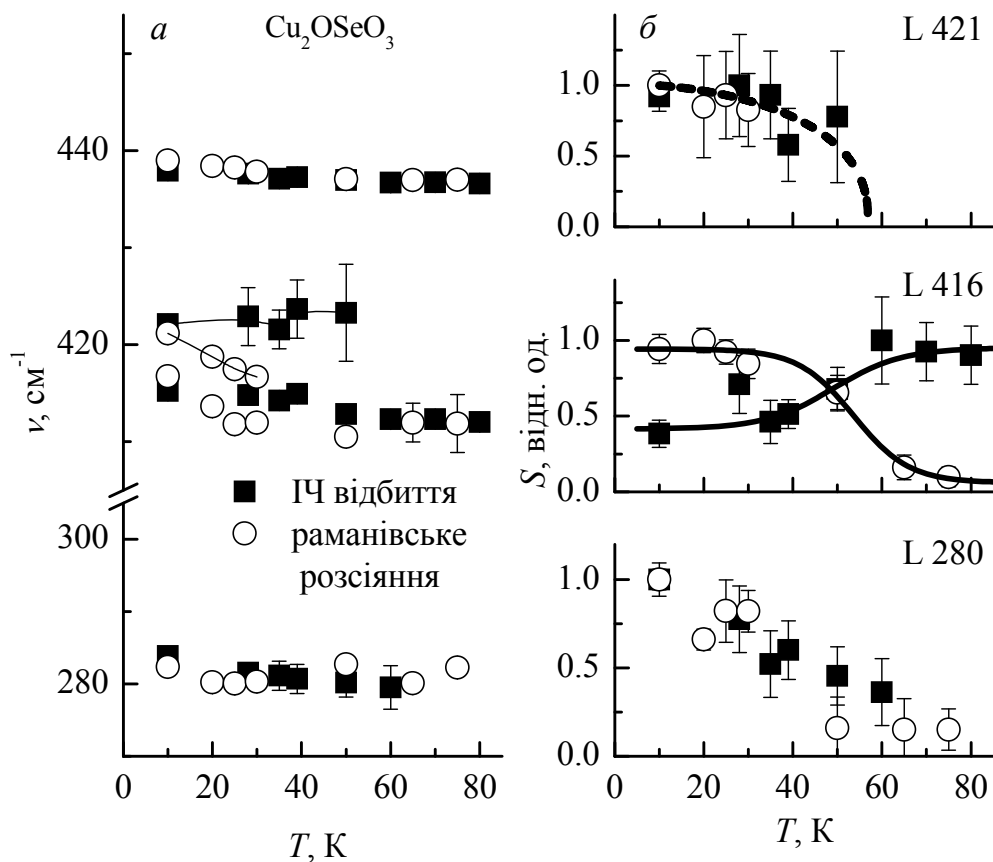


Рис. 5.19. Температурна поведінка частот ν (а) і приведених площ S (б) ліній в раманівському (кола) і ІЧ (чорні квадрати) спектрах Cu_2OSeO_3 . На верхній панелі (б) штрихова крива відповідає поведінці параметра порядку [276], на інших графіках суцільні криві проведені для зручності сприйняття.

Який же з механізмів в основному визначає спостережувані ефекти? Відповідь на це питання залишається дискусійним. З одного боку ефект

«взаємності» температурної варіації раманівської і ІЧ інтенсивностей перерахованих смуг схиляє вибір на користь магнітострикційного механізму. З іншого боку, незалежні експерименти [271, 276, 277] стверджують про відсутність структурних змін як локального, так і глобального характеру при переході Cu_2OSeO_3 в магнітовпорядкований стан.

Варіації інтенсивностей деяких фононних ліній в раманівському розсіянні цілком адекватно описуються включенням обмінного вкладу в поляризованість. Для того, щоб ця ж взаємодія призводила до змін в фононному спектрі ІЧ поглинання потрібно, щоб спінові кореляції індукували електричний дипольний момент. У нецентросиметричному Cu_2OSeO_3 такий канал існує. В роботі [272] було показано, що лінійний магнітоелектричний ефект виникає в цьому кристалі вже в обмінному наближенні. Отже, можна очікувати і спін-обумовлені вклади в сили осциляторів полярних коливальних мод, що можуть модулювати обмінні зв'язки між парамагнітними іонами структури. Для підтвердження або спростування цієї гіпотези є потреба у додаткових розрахунках.

5.2.4.2. Магнітні збудження.

До аномалій іншого сорту відносяться смуги з частотами 280 і 421 cm^{-1} . Вони спостерігаються як збудження F симетрії, оскільки присутні і в раманівських, і в ІЧ спектрах. Смуга 421 cm^{-1} в роботі [272] була ототожнена з двомагнетонним збудженням.

На відміну від описаних вище аномалій смуг фононного походження ці два збудження демонструють ідентичну температурну поведінку інтенсивності в ІЧ і раманівському спектрах (рис. 5.17, 5.19). Ці залежності, однак, для двох смуг істотно розрізняються між собою. Смуга 280 cm^{-1} зменшується за інтенсивністю практично лінійно до температури магнітного впорядкування (рис. 5.19), в той час як інтенсивність смуги 421 cm^{-1} в достатній мірі слідує температурній залежності магнітного параметра порядку [276]. На рис. 5.19(б) в якості апроксимуючої залежності використана функція з роботи [276]:

$$B_1(T) = B_1(0) \left(1 - (T/T_C)^\alpha\right)^\beta,$$

зі значеннями параметрів: температура переходу $T_C = 57.0(1)$ К, критичні індекси $\alpha = 2.00(9)$, $\beta = 0.39(1)$, $B_1(T)$ – індукція внутрішнього поля в одній з позицій локалізації мюонів.

Мода з частотою 201 см^{-1} спостерігається тільки в раманівському спектрі. Температурні залежності параметрів спектральної смуги, що відповідає цій моді, приведені на рис. 5.18. До особливостей температурної еволюції цієї смуги можна віднести її швидке розширення з ростом температури. Фактично, при температурах вище 40 К, говорити про присутність цієї смуги в спектрі розсіяння важко, оскільки вона маскується у крилах сусідніх досить інтенсивних ліній 193 і 205 см^{-1} , що збільшуються, по мірі підвищення температури

Лінії з близькими частотами 255 і 260 см^{-1} , які також присутні тільки в раманівському спектрі, зазнають складну температурну еволюцію інтенсивностей в інтервалі температур нижче точки магнітного впорядкування (рис. 5.17, 5.18). Однак сума площ цих двох ліній (жирна крива на рис. 5.18) демонструє цілком гладку залежність, спадаючу до T_C , на зразок залежності для смуги 280 см^{-1} (рис. 5.19). Така поведінка інтенсивностей двох мод однакової симетрії і близькими частотами говорить про взаємодію між ними, величина якої змінюється в залежності від температури.

Всі перелічені моди 201 , 280 , 255 , 260 і 421 см^{-1} мають магнітну природу, оскільки всі вони виникають в магнітовпорядкованій фазі Cu_2OSeO_3 . Різні види температурних залежностей їх спектральних параметрів (частот, ширини і інтенсивностей) залишаються відкритим питанням, що вимагає більш детального аналізу можливих механізмів їх прояву в розсіянні і поглинанні світла.

Магнітна природа збуджень в області 280 , 421 см^{-1} перевірялася реакцією на зовнішнє магнітне поле в спектрах ІЧ відбиття (рис. 5.20). Польова залежність частот і площ спектральних ліній в областях «аномальних» ділянок спектра

наведені на рис. 5.21. Як видно з рисунка, ніяких істотних частотних зсувів ліній не спостерігається.

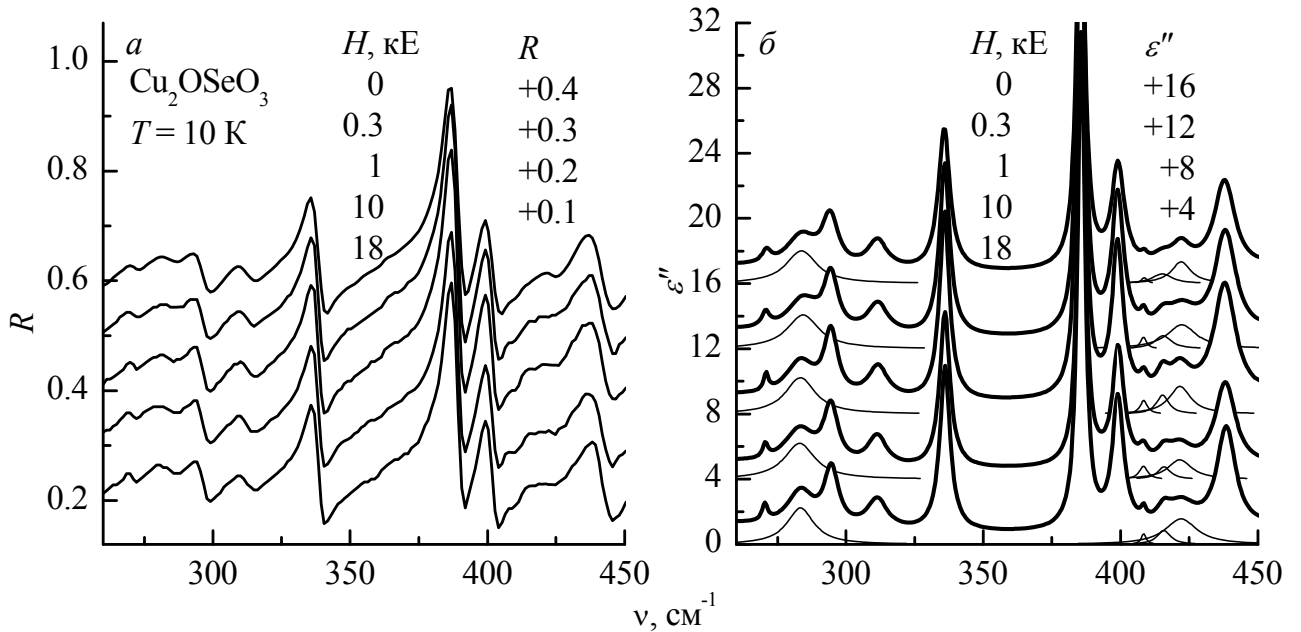


Рис. 5.20. Польова залежність ділянки спектра ІЧ відбиття (а) і розрахункової уявної частини діелектричної функції ϵ'' (б) кристала Cu_2OSeO_3 . Спектри зсунуті за шкалою ординат на зазначені інтервали.

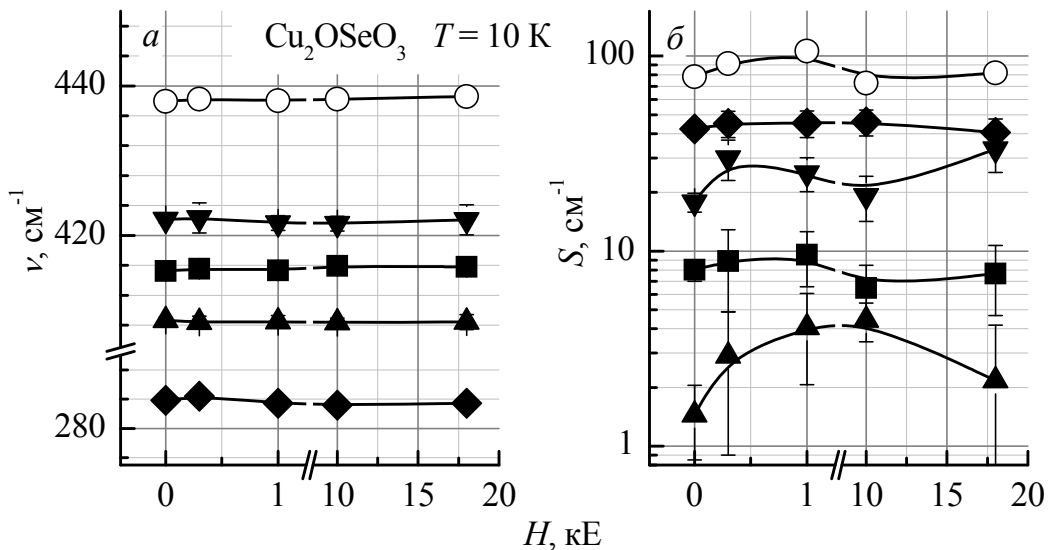


Рис. 5.21 Залежність від зовнішнього магнітного поля частот ν (а) і площ S (б) лоренціанів, апроксимуючих уявну частину діелектричної функції в областях «аномальних» мод. Суцільні лінії проведені для зручності сприйняття.

Залежність площ ліній в області 420 см^{-1} , що частково перекриваються, немонотонна і слабка. Можливо вона лише відображає зміни параметрів взаємодії, близьких по частотному положенню збуджень, які відбуваються при орієнтаційних магнітних переходах, що спостерігаються в цій сполуці в малих полях [271, 274, 281]. Відсутність реакції на магнітне поле для збуджень, які попередньо були асоційовані з магнонами, характерно для двочасткових переходів з сумарним магнітним моментом рівним нулю [48].

В роботі [277] в наближенні середнього поля був проведений розрахунок температурної залежності намагніченості підґраток в моделі з урахуванням всього двох констант обмінної взаємодії між найближчій парамагнітним іонами* (пор. схему обмінних шляхів в роботі [272]). Найкраща підгонка експериментальних даних була отримана при значеннях обмінних інтегралів: $J_{\text{afm}}(\text{Cu1-Cu2}) \cong 68 \text{ K}$, $J_{\text{fm}}(\text{Cu2-Cu2}) \cong -50 \text{ K}$. В магнітній структурі Cu_2OSeO_3 присутні обмінно-взаємодіючі комплекси двох типів: кожен Cu1 пов'язаний з 6-ма Cu2 сусідами, а кожен Cu2 пов'язаний з 4-ма Cu2 і 2-ма Cu1. Ці дані дозволяють оцінити енергії станів з «переверненим» спіном в таких комплексах як: $E_1 = S(6J_{\text{afm}}) = 204 \text{ K} = 145 \text{ см}^{-1}$, $E_2 = S(2J_{\text{afm}} + 4|J_{\text{fm}}|) = 168 \text{ K} = 120 \text{ см}^{-1}$. Якщо ці оцінки вірні, то одночастинкові обмінні спін-хвильові збудження [272] не можуть спостерігатися в спектрі з енергіями вище, ніж E_1 . З цієї позиції збудження 280 і 421 см^{-1} вже можна віднести до двомагنونних. Енергія збудження 421 см^{-1} , однак, виявляється набагато вище, ніж верхня границя двомагنونного спектра $2E_1 = 290 \text{ см}^{-1}$! Можливо, що оцінки обмінних констант, отримані в [277], все ж досить орієнтовні, внаслідок використання сильно спрощеної схеми обмінних взаємодій між найближчими сусідніми парамагнітними іонами.

* Це спрощення структури фактично означає зрівнювання геометрії Cu-тетраєдрів двох типів, про що йшла мова вище.

Для спіна $\frac{1}{2}$, яким володіє іон Cu^{2+} , нехарактерна мала ширина двомагنونної смуги, яку в нашому кристалі демонструють лінії 280 і 421 cm^{-1} . Відомо, що двомагنونна смуга розсіяння або поглинання не описується просто функцією двочасткової густини станів, зваженою структурним фактором [51]. Ефект «взаємодії» магنونів тим більше, чим менше значення спіна (в класичній границі $S = \infty$ взаємодія не виявляється зовсім). В результаті, двомагنونна смуга купратних магнетиків повинна мати досить велику ширину, близько 30% верхньої граничної енергії двомагنونних станів [51]. Такі смуги насправді присутні в спектрі Cu_2OSeO_3 (рис. 5.22) в складі багаточастинкового континууму, який завжди існує в раманівських спектрах.

Він формується, зокрема, багатофононними процесами розсіяння. Однак фононний механізм передбачає зростання загальної площі континууму в спектрі розсіяння світла з ростом температури, оскільки з'являється більше каналів формування таких переходів у міру термічного заселення коливальних станів.

В даному випадку ситуація зворотна: широкі піки з максимумами близько 540 і 310 cm^{-1} (рис. 5.22) зменшують свою інтенсивність і зливаються з багатофононним континуумом при підвищенні температури до і вище T_C . Можливо, що саме ці широкі смуги і є «основною» частиною спектра розсіяння світла за участю двох і більше магنونів. Двопікова форма може мати відношення до процесів за участю різного числа магنونів, одночасно збуджуваних в одному акті розсіяння, а також зі складною магнітною структурою, що включає до свого складу 16 магнітних підґраток [272].

Наявність, принаймні, 14-ти обмінних магنونних гілок створює велику кількість максимумів в магنونній густині станів, з якими, можливо, і пов'язані досить вузькі спектральні смуги 280 і 421 cm^{-1} . Фактично їх потрібно розглядати в сукупності з широкими смугами 540 і 310 cm^{-1} для представлення експериментального виду мультимагنونного спектра. Остаточне роз'яснення природи обговорюваних аномалій може дати тільки порівняння з теоретичним розрахунком такого спектра, за умови надійних оцінок значень обмінних інтегралів.

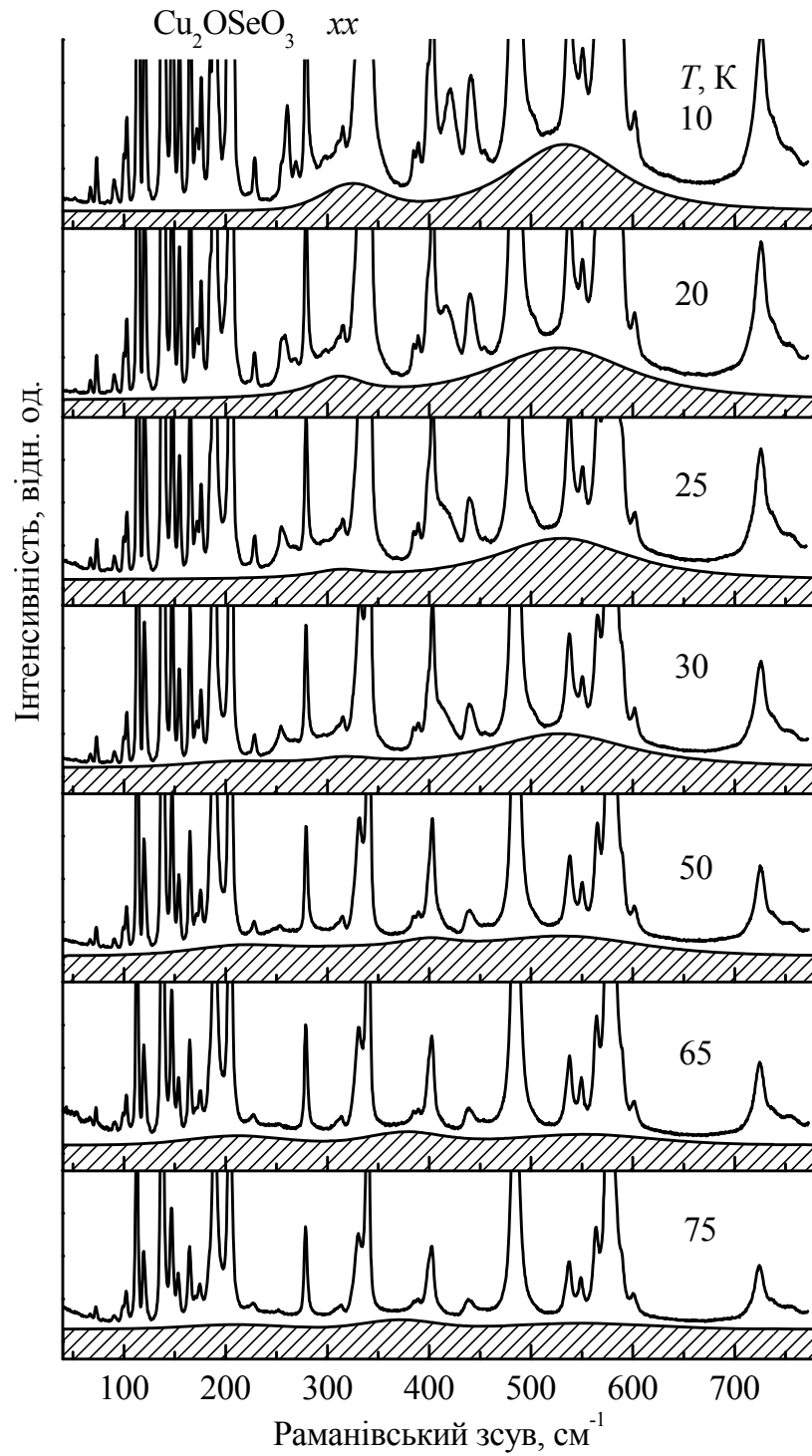


Рис. 5.22. Температурна залежність багаточастинкового континууму (заштрихована область) в спектрах раманівське розсіяння Cu_2OSeO_3 в паралельній поляризації.

Висновки

У широкому діапазоні температур 2 - 300 К експериментально досліджені: теплоємність C , теплопровідність κ , діелектрична проникність ϵ , електрична поляризація P і раманівські спектри монокристалів $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$). Cl-вмісна сполука демонструє всі ознаки СФП при температурі $T^* \sim 115$ К, який проявляється у вигляді особливостей в температурній поведінці $C(T)$, $\epsilon(T)$ і $\kappa(T)$ і супроводжується появою нових фононних ліній в раманівському спектрі низькотемпературної фази. У Br-вмісній сполуці ніяких свідочств СФП в дослідженому діапазоні температур не виявляється. Крім того, в Cl-вмісній сполуці при $T < T^*$ виявлена спонтанна електрична поляризація $P \parallel c$ осі, яка проявляється у вигляді дуже слабкої петлі гістерезиса. Обидві сполуки упорядковуються антиферромагнітно при близьких температурах $T_N \sim 25$ К, що відбивається на температурній залежності їх теплоємності у вигляді λ -подібного сплеску.

В спектрі фононів магнітне впорядкування проявляється в частотному зсуві і зміні інтенсивності деяких мод, для яких спин-фононна взаємодія найбільш сильна.

При $T < T_N$, крім того, в раманівських спектрах обох сполук виникає і еволюціонує в міру зниження температури досить інтенсивний пік магнітного розсіяння, який можна порівняти за інтенсивністю з фононними лініями основного спектра. При низьких температурах частотне положення цього піку добре відповідає енергії однієї з магнетонних гілок в центрі ЗБ, визначеної раніше за даними ІЧ вимірювань і недавніх експериментів по непружному розсіянню нейтронів в Cl-вмісній сполуці. Частотно-польові залежності цього піку в полях, прикладених уздовж легкої і проміжної осей намагнічування, характерні для антиферромагнетика з великою одноосьовою анізотропією. Обґрунтування ж аномально малого g -фактора 0.44 ± 0.01 цього збудження вимагає додаткового теоретичного аналізу.

На підставі аналізу спектрів раманівського розсіяння світла, опублікованих в роботі [272], в комплексі з оригінальними даними ІЧ відбиття встановлена природа більшості низькоенергетичних збуджень нецентросиметричного феримагнетика Cu_2OSeO_3 ($T_C \approx 60$ K).

В спектрі фононів виявлено 68 з 69-ти допустимих $P2_13$ симетрією кристала фундаментальних мод. Визначено їх частоти, а для 59-ти мод встановлена симетрія.

Виявлено прояв динамічного магнітоелектричного ефекту [272, 274], в перерозподілі інтенсивностей деяких фононних смуг F симетрії між спектрами ІЧ поглинання і розсіяння світла при переході кристала в магнітовпорядкований стан (моди 84, 205 і 269 cm^{-1}).

Обґрунтовано аргументи віднесення спостережуваних в спектрах раманівського розсіяння та ІЧ відбиття смуг з частотами 280 і 421 cm^{-1} до особливостей в густині магнетонних станів, що проявляються в спектрах мультимагнетонного розсіяння та поглинання світла в кристалі Cu_2OSeO_3 .

РОЗДІЛ 6

ФЕРОБОРАТИ Tb, Gd, Sm та Nd. ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ ГРАТКИ, ЕЛЕКТРОННІ СТАНИ РІДКІНОЗЕМЕЛЬНИХ ІОНІВ

Вивчення рідкісноземельних фероборатів із загальною формулою $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm-Ho}$) становить інтерес завдяки великій різноманітності магнітних властивостей цих кристалів, що обумовлено присутністю двох типів магнітних іонів [282]. Всі представники цього сімейства мають кристалічну структуру хантиту [283] і є антиферомагнетиками з температурами впорядкування від 22 до 41 К [284, 285]. Магнітне впорядкування в них обумовлюється обмінною взаємодією в підсистемі іонів заліза; в результаті $f-d$ взаємодії з ними рідкісноземельна підсистема також набуває відмінний від нуля магнітний момент. Основний стан ${}^6S_{5/2}$ іонів Fe^{3+} передбачає, в першому наближенні, відсутність одноіонної анізотропії. Відповідно, в підсистемі заліза магнітна анізотропія формується диполь-дипольною взаємодією і для ромбоєдричної структури фероборатів, «стислій» уздовж осі c , має легкоплощинний характер. Обмінна взаємодія з рідкісноземельними іонами, що як правило володіють помітною кристалографічною анізотропією, може істотно змінювати ситуацію [286]. Серед фероборатів зустрічаються як легкоосьові (Pr, Tb і Dy), так і легкоплощинні (La, Nd, Sm, Eu і Y) антиферомагнетики. Існують також представники сімейства фероборатів (Gd і Ho), тип магнітної анізотропії яких змінюється при зниженні температури [286]. Низька симетрія кристалів (зокрема, відсутність центра симетрії) допускає взаємодію Дзялошінського-Морія, наслідком якої, можливо, є спостереження неспівмірних спіральних магнітних структур в деяких легкоплощинних фероборатах [287].

Для лантанодів характерно зменшення іонного радіусу в міру збільшення порядкового номера. З цим в фероборатах пов'язують нестійкість високотемпературної ромбоєдричної фази $R32$, симетрія якої знижується до $P3_121$ слабопервородним структурним фазовим переходом (СФП) починаючи з Eu [284, 285, 286, 288]. Зростаючий інтерес до дослідження рідкісноземельних фероборатів продиктований також їх електричними властивостями [286]. Виникнення спон-

танної поляризації в легкоплощинному магнітному стані, дає підставу віднести кристали цього сімейства до класу мультифероїків [282]. Магнітоелектричні і п'єзоелектричні характеристики кристалів цього сімейства також створюють цілий спектр прямих і непрямих механізмів взаємодій пружної (фононої) магнітної і електричної підсистем [289, 290].

У цьому розділі будуть розглянуті результати досліджень низькочастотної (30-550 cm^{-1}) ІЧ спектроскопії кристалів рідкісноземельних фероборатів Tb, Gd і Sm. А також «незвичайної» польової еволюції лінійного дихроїзму поглинання на одному з оптичних переходів іона Nd^{3+} в кристалі $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в умовах поперечного ефекту Зеемана.

6.1. ІЧ спектроскопія низькочастотних збуджень в монокристалах

$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Велика кількість досліджень, як видно з приведеного вище короткого огляду, присвячене магнітним і електричним властивостям фероборатів. Значно меншу частину становлять дослідження динаміки кристалічної ґратки, хоча саме низькочастотні полярні коливальні збудження вносять істотний внесок у формування діелектричних властивостей середовища. На момент проведення досліджень були відомі лише дані нечисленних раманівських вимірювань [291, 292, 293]. Раманівське розсіяння в наближенні ґраткової поляризованості заборонено на полярних фононах, що перетворюються по незвідному представленню A_2 факторгрупи 32 (D_3). Дані про них безпосередньо можуть бути отримані зі спектроскопії ІЧ відбиття.

До теперішнього часу даних спектроскопічних досліджень істотно додалося. Детальні дослідження спектрів ІЧ відбиття були проведені авторами [294] для Tb та Gd фероборатів. В роботі [295] досліджувався низькочастотний спектр ІЧ відбиття Pr представника сімейства. Для Pr, Nd і Sm фероборатів були досліджені спектри ІЧ відбиття при кімнатній температурі [296].

6.1.1. Методика експерименту та зразки.

Монокристали $RFe_3(BO_3)_4$, використані для приготування зразків, були вирощені з розчину-розплаву на основі тримолібдату вісмуту за технологією, описаної в роботі [297].

Вимірювання інфрачервоних (ІЧ) спектрів відбиття $TbFe_3(BO_3)_4$ і $GdFe_3(BO_3)_4$ були проведені на парі зразків, вирізаних з монокристалів у вигляді пластин. Один із зразків мав поверхню відбиття перпендикулярно тригональній осі c (зразок № 1). В іншому вісь c лежала в площині пластини (зразок № 2). Спектри відбиття зразка № 1 містять смуги тільки двократно вироджених полярних мод симетрії E . Спектри відбиття зразка № 2 в неполяризованому світлі представляє собою суперпозицію двох складових, що формуються полярними модами E і A_2 симетрії.

6.1.2. Аналіз експериментальних спектрів.

Для аналізу експериментальних спектрів відбиття застосовувався розрахунок відбивної здатності кристалічної плоскопаралельної пластинки, оптичні властивості якої описуються комплексними діелектричними функціями $\epsilon_{\parallel}(\omega)$ і $\epsilon_{\perp}(\omega)$ одноосьового кристала на частоті ω . Коефіцієнт відбиття R при нормальному падінні для пластини, яка знаходиться над поверхнею металевого дзеркала, саме така ситуація у вимірювальній комірці, описується виразом:

$$R = \frac{R_d (1 + R_d R_m) + \lambda^4 (R_d + R_m)}{(1 + R_d R_m) + R_d \lambda^4 (R_d + R_m)}, \quad (6.1)$$

де R_d – коефіцієнт відбиття від напівнескінченного діелектричного середовища, R_m – коефіцієнт відбиття від металевого дзеркала, λ – параметр загасання електромагнітної хвилі в діелектричному шарі. Вираз (6.1) отримано шляхом розв'язання рівнянь Максвелла для плоских хвиль, що поширюються перпендикулярно плоскопаралельним границям розділу середовищ [298]. У чисельнику і знаменнику виключені осцилюючі складові, що виникають в результаті інтерференції. Формула найбільш близька до точного рішення при

відбивної здатності дзеркала $R_m \approx 1$, або $R_m \equiv 0$ – випадок відбиття від поодинокого діелектричного шару. Параметри, що входять в вираз (6.1), виражаються через діелектричну функцію наступним чином:

$$r_d = -\frac{\eta - 1 + i\kappa}{\eta + 1 + i\kappa}, \quad R_d = |r_d|^2 = \frac{\eta^2 + \kappa^2 + 1 - 2\eta}{\eta^2 + \kappa^2 + 1 + 2\eta}, \quad (\eta + i\kappa)^2 = \varepsilon(\omega), \quad \lambda = \exp(-\kappa d\omega/c),$$

де r_d – амплітудний коефіцієнт відбиття від напівнескінченного середовища, η і κ – дійсна та уявна частини показника заломлення на частоті ω , d – товщина шару середовища, c – швидкість світла в вакуумі.

Самі функції $\varepsilon_\alpha(\omega)$ ($\alpha = \perp, \parallel$) виражалися чотирипараметричною факторизованою моделлю Ліддена-Сакса-Теллера (LST) [299, 300]. Подібне представлення діелектричної функції витікає з ранніх робіт [301, 302, 303], в яких вивчалися оптичні властивості простих іонних кристалів. На відміну від моделі Друде-Лоренца, де діелектрична функція є результатом підсумовування незалежних осциляторів, LST має мультиплікативне представлення:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Lj}\omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Tj}\omega} = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \left(\frac{\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2 - i2(\gamma_{Lj} - \gamma_{Tj})\omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Tj}\omega} + 1 \right), \quad (6.2)$$

де ω_{Tj} і ω_{Lj} – поперечні (T) та повздовжні (L) частоти полярної коливальної моди j , γ_{Tj} і γ_{Lj} – параметри їх загасання, ε_∞ – діелектрична константа, що обумовлюється електронною поляризованістю, так звана високочастотна складова проникності. Вираз (6.2) може бути розкладено в ряд:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_\infty \sum_{j=1}^N f_j(\omega) + \varepsilon_\infty \frac{1}{2} \sum_{k \neq l}^N f_k(\omega) f_l(\omega) + \dots, \quad (6.3)$$

$$f_j(\omega) = \frac{S_j \omega_{Tj}^2 / \varepsilon_\infty - i2(\gamma_{Lj} - \gamma_{Tj})\omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Tj}\omega},$$

де $S_j = \varepsilon_\infty (\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2) / \omega_{Tj}^2$ – сила осцилятора в моделі Друде-Лоренца. У нехтуванні загасанням або за умови, що різниця частот сусідніх осциляторів набагато більше їх параметрів загасання, суми зі степенями вище першого в виразі (6.3) можна опустити, і він прийме стандартний вид багатоосциляторної

моделі. Для зручності графічного представлення вкладів окремих осциляторів в уявну частину діелектричної функції використовується форма запису $f_j(\omega)$ у вигляді:

$$f_j(\omega) = 2 \frac{A_j \omega_{Tj} \gamma_{Tj} - i(\gamma_{Lj} - \gamma_{Tj}) \omega}{\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - i2\gamma_{Tj} \omega}. \quad (6.4)$$

На резонансній частоті, як неважко бачити, $\text{Im} f_j(\omega_{Tj}) = A_j$, а сила осцилятора пов'язана з цим параметром співвідношенням $S_j = 2\varepsilon_\infty A_j \gamma_{Tj} / \omega_{Tj}$. Зручною властивістю подання діелектричної функції в формі (6.2) є те, що з розрахованих параметрів кожного окремого осцилятора $f_j(\omega)$ безпосередньо можна отримати розщеплення частот LO і TO мод:

$$\omega_{Lj}^2 - \omega_{Tj}^2 = 2A_j \omega_{Tj} \gamma_{Tj}. \quad (6.5)$$

6.1.3. Кристалічна структура і коливальні моди фероборатів.

Із запропонованих в даному розділі представників сімейства фероборатів кристали $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ зазнають СФП з пониженням симетрії від ромбоєдричної (просторова група $R32$ (D_3^7 , №155), $z = 1$ формульна одиниця в примітивній комірці) до тригональної ($P3_121$ (D_3^4 , №152), $z = 3$) [288, 304]. Пізніші дослідження кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ із застосуванням чутливої техніки синхротронної рентгенівської дифракції дозволили встановити слабке відхилення від загальноприйнятої низькотемпературної структури [305]. Відхилення дуже малі, інтенсивність заборонених (в моделі $P3_121$, $z = 3$) рефлексів на 4 порядки слабкіші дозволених, тому у подальшому аналізі спектрів це слабке спотворення в розрахунок прийматися не буде. Навіть при спрощеній схемі СФП зсув атомів при переході від структури $R32$ до $P3_121$ дуже малий [288, 304], що має в першу чергу позначитися на малій інтенсивності ІЧ і раманівських спектральних ліній, пов'язаних з фононами, що походять із границь ЗБ ромбоєдричної фази.

У структурі кристалів даного сімейства виділяються два типи структурних елементів. Це іони металів Re^{3+} , Fe^{3+} і трикутні пласкі молекули $(\text{BO}_3)^{3-}$ [304,

288], які можна вважати «жорсткими» при розгляді низькочастотного «ґраткового» діапазону коливального спектра. Вільний іон $(\text{BO}_3)^{3-}$ володіє симетрією D_{3h} ($\bar{6}m2$). Склад його шести внутрішніх коливальних мод, згідно [306, 307]:

№	НП в D_{3h}	частота, cm^{-1}	характер коливань
ν_1	A'	900-940	валентне симетричне
ν_2	A''	690-790	деформаційне позаплощинне
ν_3	E'	1020-1280	валентне асиметричне
ν_4	E'	560-670	деформаційне площинне

Як видно, представлення структури спектра з розділенням на діапазони зовнішніх (ґраткових) і внутрішніх коливань молекул BO_3 цілком правомірно, оскільки низькочастотний діапазон обмежується зверху частотою $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ [292, 308, 309, 310].

Теоретико-груповий аналіз складу коливальних мод в фероборатах було дано в роботі [292]. Оскільки в подальшому викладенні основну увагу буде приділено тільки ґратковим коливанням, що включають трансляції іонів Fe^{3+} , Tb^{3+} , трансляції і обертання «жорстких» трикутних «пласких» молекул $(\text{BO}_3)^{3-}$, в табл. 6.1 наведено склад коливальних мод високотемпературної фази $R32$ в рамках такої інтерпретації. Для низькотемпературної потроєної $P3_121$ комірки склад коливань ґраткового діапазону частот наведено в табл. 6.2.

У структурі фероборатів добре проглядається переміжне пошарове розташування тривалентних іонів металів Re^{3+} , Fe^{3+} і молекул $(\text{BO}_3)^{3-}$ (рис. 6.1). Причому, в кожному такому «прошарку» (BO_3) і метали утворюють трикутну ґратку з тією лише різницею, що параметри молекул (BO_3) , маси і моменти інерції, практично однакові, а у металів має місце суттєва різниця в масах. На рис. 6.2 наведена схема розташування молекул (BO_3) в одному з таких «шарів» структури кристала (ромбодрична фаза).

Молекула $(\text{BO}_3)_1$ займає високосиметричну позицію в ґратці і являє собою правильний трикутник з іонів кисню, центрований іоном бору. Вона зовсім не володіє власним дипольним моментом. Молекули $(\text{BO}_3)_2$ займають позиції з

локальної симетріїю 2 і можуть володіти дипольним моментом, на відміну від $(\text{VO}_3)_1$. Розрахунок для кімнатної температури для Tb ферробората за даними [304] показує, що в $(\text{VO}_3)_2$ іон V^{3+} зміщено з центра ваги рівнобедреного кисневого трикутника на $\sim 0.05 \text{ \AA}$, що по порядку величини відповідає середньоквадратичному тепловому зсуву атомів в багатьох кристалах хімічних елементів при кімнатній температурі [311].

На рис. 6.2 показані всі 8 мод, які можуть породжуватися лібраціями (VO_3) (див. табл. 6.1). У подальшому аналізі для позначення мод буде застосовуватися нумерація, показана на цьому малюнку. З табл. 6.1 випливає, що обертання (VO_3) навколо тригональної осі породжують $2A_2 \oplus E$ мод, а обертання навколо осей, що лежать в базисній площині, – $A_1 \oplus A_2 \oplus 3E$.

Мода $A_1(a)$ не володіє дипольним моментом. У модах типу A_2 дипольний момент колінеарний тригональній осі, він не може бути породженим чистим обертанням (VO_3) відносно неї. Відповідно, дві з трьох мод цього типу, а саме $A_2(b)$ і $A_2(\gamma)$ очікуються більш слабкими за інтенсивністю, ніж мода $A_2(\delta)$, в якій синфазні лібрації $(\text{VO}_3)_2$ навколо осей базисної площини можуть створювати відчутний дипольний момент. Зворотний сценарій реалізується для мод симетрії E , дипольний момент яких є перпендикулярним до тригональної осі. З цих мод «слабкими» очікуються $E(d)$, $E(e)$ і $E(\zeta)$, породжувані лібраціями (VO_3) відносно осей в базисній площині. Тільки мода $E(\eta)$, в якій $(\text{VO}_3)_2$ обертаються у протифазі, володіє незникаючим дипольним моментом.

Особливістю точкової групи 32, якій ізоморфні факторгрупи як високо-температурної, так і низькотемпературної фаз $\text{ReFe}_3(\text{VO}_3)_4$, є те, що її представлення для аксіальних і полярних векторів (обертання і зсуву) збігаються. З цієї причини, скетч, наведений на рис. 6.2 для лібраційних мод (VO_3) , у рівної мірі застосовний і до зсувів цих же молекул. Це означає, зокрема, що будь-яке обертання молекули (VO_3) відбувається одночасно зі зміщенням в напрямку, колінеарному вектору обертання. Трансляційні моди в «металевому» шарі влаштовані таким же чином, якщо $(\text{VO}_3)_1$ замінити іоном тербія, а $(\text{VO}_3)_2$ – заліза.

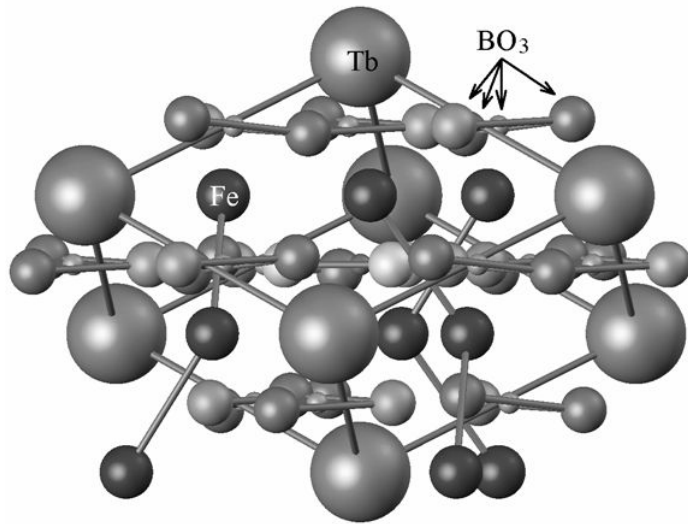


Рис. 6.1. Структура $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі (симетрія $R\bar{3}2$) по даним [304]. Тригональна вісь c_3 лежить в площині рисунку.

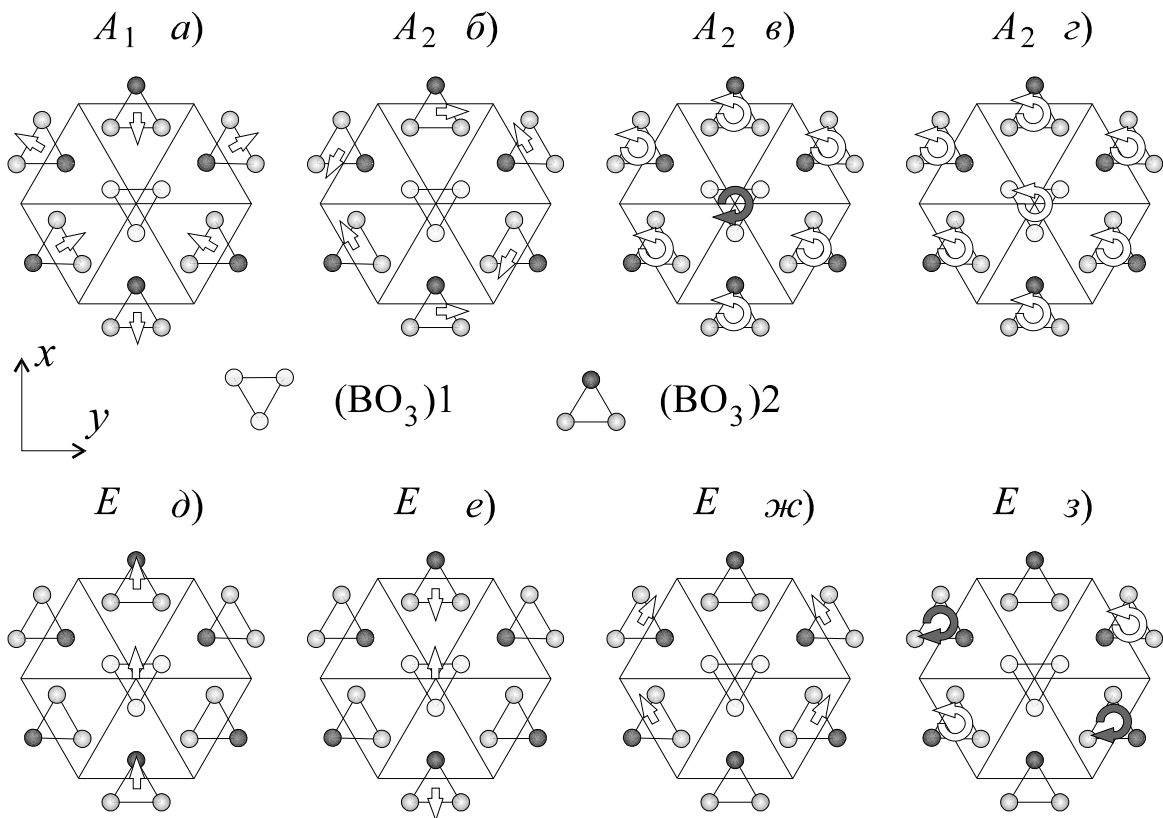


Рис. 6.2. Схема розташування молекул (BO_3) в структурі кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при кімнатній температурі [304]. Іони B^{3+} не показані. Зображені комбінації лібрацій (BO_3) , які беруть участь в ґраткових модах кристала. Прямі стрілки відповідають напрямкам векторів обертань (BO_3) щодо осей, що лежать в площині $xу$. Викривлені стрілки зображують напрямки обертань щодо тригональної осі c_3 , перпендикулярній площині малюнка. Вісь x колінеарна однієї з осей c_2 .

Таблиця 6.1. Склад коливального представлення кристалів $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (група $R32$) в центі ЗБ (точка Γ). Локальний базис для зсувів t_i і обертань s_i структурних одиниць обрано як: $z||c_3, x||c_2, y\perp(x, z)$. Для позицій 32 вісь x колінеарна будь-який з осей 2-го порядку, для позицій 2 – вісь x відповідає локальній осі.

атом, молекула	позиція	кратність	тип руху в локальному базісі	НП факторгрупи
Re	a (32)	1	t_z	A_2
			t_x, t_y	E
$(\text{BO}_3)1$	b (32)	1	t_z	A_2
			t_x, t_y	E
			s_z	A_2
			s_x, s_y	E
Fe	d (2)	3	t_x	$A_1\oplus E$
			t_y, t_z	$2A_2\oplus 2E$
$(\text{BO}_3)2$	e (2)	3	t_x	$A_1\oplus E$
			t_y, t_z	$2A_2\oplus 2E$
			s_x	$A_1\oplus E$
			s_y, s_z	$2A_2\oplus 2E$
$\Gamma_{\text{optical}} = 3A_1\oplus 8A_2\oplus 11E, \Gamma_{\text{acoustic}} = A_2\oplus E$				

Таблиця 6.2. Склад коливального представлення кристалів $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (група $R3_121$) в центі ЗБ (точка Γ). Локальний базис для зсувів t_i і обертань s_i структурних одиниць обрано як: $z||c_3, x||c_2, y\perp(x, z)$. Для позицій 32 вісь x колінеарна будь-який з осей 2-го порядку, для позицій 2 – вісь x колінеарна осі 2-го порядку позиції.

атом, молекула	позиція	кратність	тип руху в локальному базісі	НП факторгрупи
Re	a (2)	3	t_x	$A_1\oplus E$
			t_y, t_z	$2A_2\oplus 2E$
$(\text{BO}_3)1$ $(\text{BO}_3)2$	b (2)	3	t_x	$A_1\oplus E$
			t_y, t_z	$2A_2\oplus 2E$
			s_x	$A_1\oplus E$
			s_y, s_z	$2A_2\oplus 2E$
Fe	a (2)	3	t_x	$A_1\oplus E$
			t_y, t_z	$2A_2\oplus 2E$
$(\text{BO}_3)2'$	c (1)	6	t_x, t_y, t_z	$3A_1\oplus 3A_2\oplus 6E$
			s_x, s_y, s_z	$3A_1\oplus 3A_2\oplus 6E$
Fe'	c (1)	6	t_x, t_y, t_z	$3A_1\oplus 3A_2\oplus 6E$
$\Gamma_{\text{optical}} = 15A_1\oplus 20A_2\oplus 35E, \Gamma_{\text{acoustic}} = A_2\oplus E$				

Єдність кристалічного класу 32 високо- і низькотемпературної фаз призводить і до того, що всі моди високотемпературної структури $R32$ зберігаються в низькотемпературній $P3_121$ без зміни симетрії і перетворюються за тими ж НП факторгрупи. Тому зберігаються їх поляризаційні правила відбору в раманівських та ІЧ спектрах. Не буде частотного розщеплення дворазово вироджених мод E . Всі «виникаючі» в низькотемпературній фазі моди, потрапляють в спектр довгохвильових збуджень в результаті потроєння об'єму примітивної комірки, тобто з границі високотемпературної ЗБ.

6.1.4. Експериментальні спектри $TbFe_3(BO_3)_4$ та їх інтерпретація.

Спектри ІЧ відбиття кристалів $TbFe_3(BO_3)_4$ в діапазоні ґраткових коливань [312, 313] представлені на рис. 6.3. Реєстрація проводилася в неполяризованому світлі. Тому спектр, що формується тільки двократно виродженими полярними модами E , було отримано від зразка №1, для якого падаюче світло спрямовано вздовж тригональної осі кристала (рис. 6.3(а)). Функція $\epsilon_{\perp}(\nu)$ і відповідний спектр низькочастотних збуджень були розраховані з використанням цих експериментальних даних. Далі, при апроксимації спектрів відбиття зразка №2 (рис. 6.3(б)) дані для $\epsilon_{\perp}(\nu)$ при відповідних температурах використовувалися для відновлення діелектричної функції $\epsilon_{\parallel}(\nu)$ і спектра пов'язаних з нею мод симетрії A_2 . Уявні компоненти отриманих таким чином функцій ϵ_{\perp} і ϵ_{\parallel} представлені на рис. 6.4. Приклад розрахунку для спектрів відбиття зразка №2 при кімнатній температурі проілюстровано на рис. 6.5.

Для отримання найкращої апроксимації експериментальних спектрів відбиття доводилося вводити додаткові осцилятори, що не укладаються в теоретико-груповий розрахунок коливальних мод. Це не дивно, оскільки ніяка теоретична модель не може повністю описати фізичні явища, які спостерігаються в експерименті. На рис. 6.5(в) і 6.5(г) можна розрізнити широкі смуги в областях частот 200 і 250 cm^{-1} . Їх природу важко ідентифікувати. Це можуть бути смуги,

пов'язані, наприклад, з багатогононними процесами поглинання, які можна досить грубо моделювати тими ж лоренціанами.

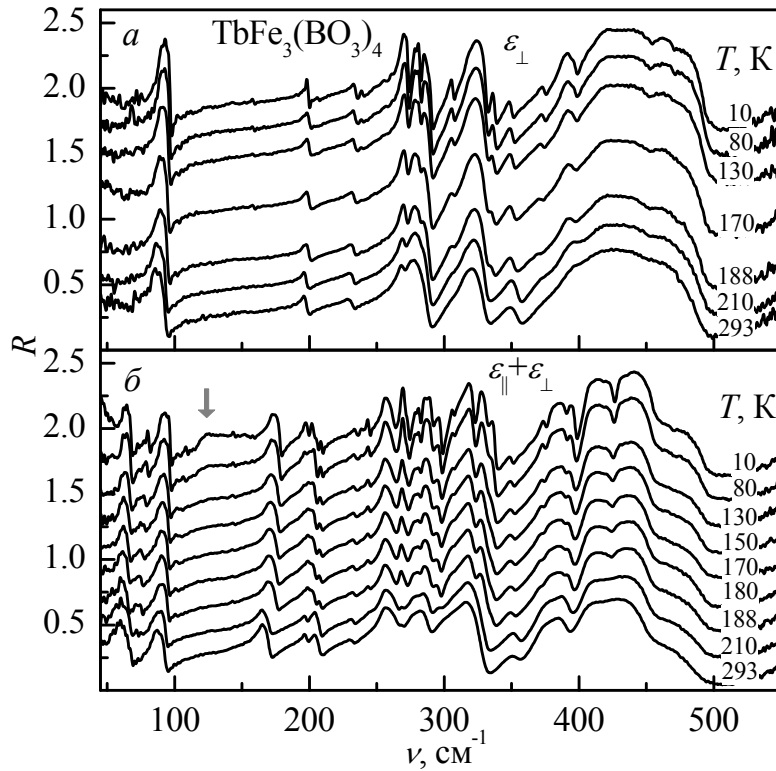


Рис. 6.3. Температурна еволюція неполяризованих спектрів відбиття $R(\nu)$ кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Зразок №1 (а), спектр формується тільки діелектричної функцією $\varepsilon_{\perp}(\nu)$ або модами симетрії E . Зразок №2 (б), спектр є суперпозицією спектрів відбиття, що формуються $\varepsilon_{\perp}(\nu)$ і $\varepsilon_{\parallel}(\nu)$ (A_2). Сіра стрілка на панелі (б) вказує на особливість, пов'язану з прозорістю зразка в цьому діапазоні частот (див. текст).

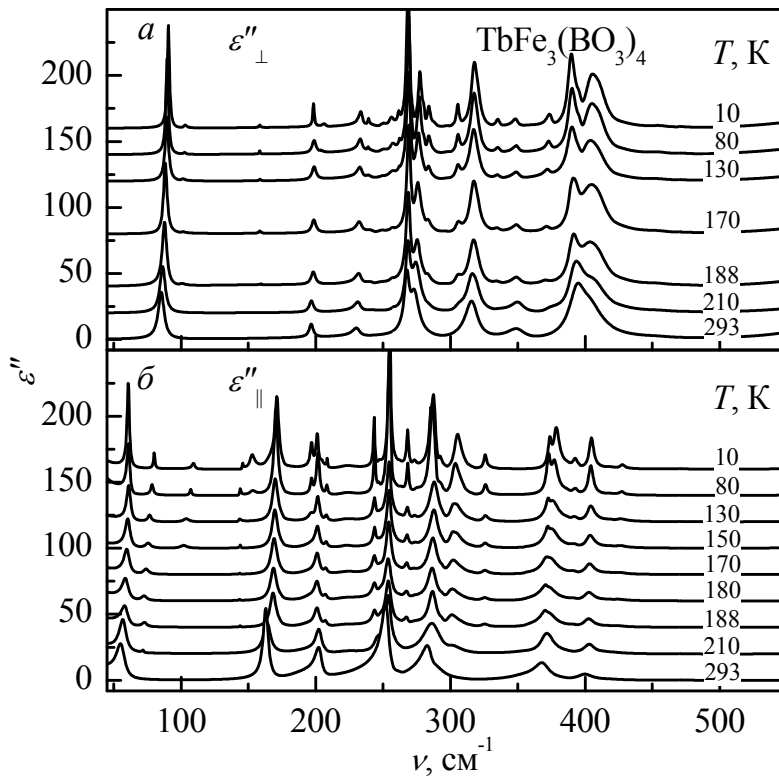


Рис. 6.4. Температурна еволюція уявних компонент діелектричних функцій $\varepsilon_{\perp}(\nu)$ (а) і $\varepsilon_{\parallel}(\nu)$ (б) кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в частотному діапазоні, відповідному ґратковим коливанням

Іншою причиною появи в підгінних спектрах широких «надлишкових» смуг при високих температурах можуть бути переходи між електронними рівнями основного мультиплету рідкісноземельного іона, розщепленого в кристалічному полі.

В спектрах відбиття зразка №2 при низьких температурах спостерігається широка особливість з максимумом в районі 120 см^{-1} (рис. 6.3). Її поява зв'язана з тим, що при низьких температурах в цій області частот уявна частина діелектричної функції відповідна за дисипацію стає настільки малою, що падаюча електромагнітна хвиля досягає протилежного поверхні тонкого (0.9 мм) зразка і може відбитися від неї і металевій поверхні утримувача. Цю умову враховано при розрахунку коефіцієнта відбиття у формулі (6.1).

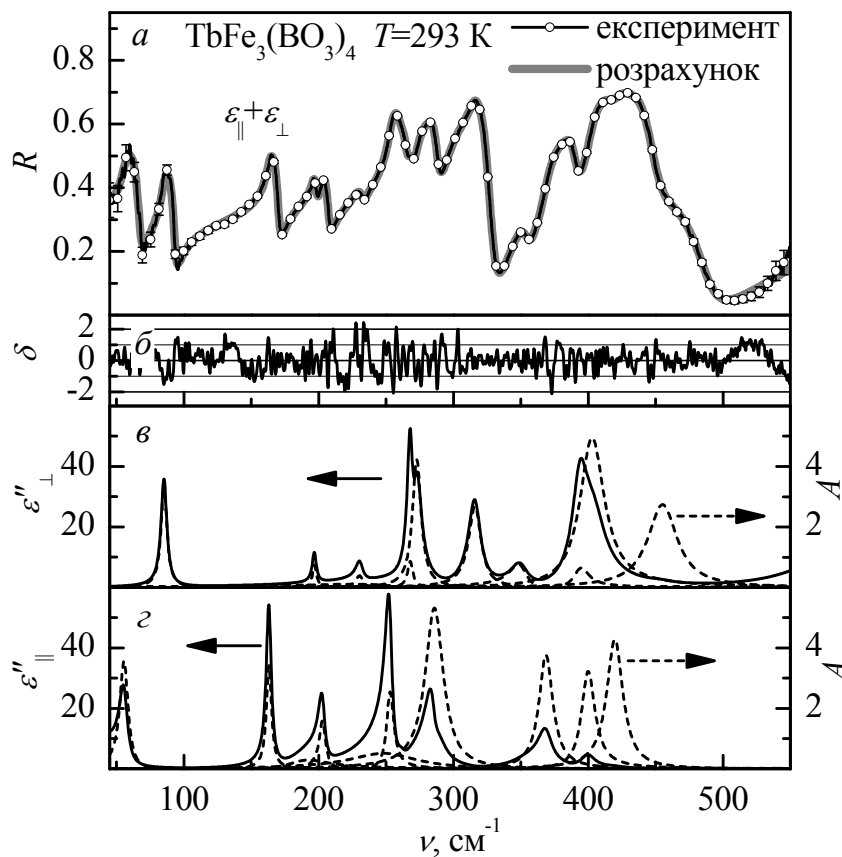


Рис. 6.5. Експериментальний і розрахунковий спектри відбиття R кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (зразок №2) при кімнатній температурі в частотному діапазоні ґраткових коливань (а). Нормована різниця δ експериментальних і теоретичних значень коефіцієнта відбиття (б). Уявні компоненти діелектричних функцій $\epsilon_{\perp}(\nu)$ і $\epsilon_{\parallel}(\nu)$ (суцільні криві) і уявні компоненти окремих осциляторів (див. вирази (6.2), (6.4)) моделі LST (пунктирні криві) (в, г).

6.1.4.1. Коливальний спектр високотемпературної фази.

Спектр коливальних збуджень до 500 см^{-1} , отриманий за даними ІЧ відбиття, при кімнатній температурі містить $10E \oplus 8A_2$ мод. Тобто спостерігаються всі граткових моди симетрії A_2 , і 10 з 11-ти допустимих E мод. Бракуюча мода з частотою 160 см^{-1} відсутня в ІЧ спектрах відбиття через її зникаюче малу силу осцилятора. Вона починає спостерігатися лише нижче СФП. У раманівських спектрах ця мода спостерігається впевнено [291, 292] при всіх температурах.

Згідно з наведеними вище аргументами, близькість дипольного моменту цієї моди до нуля може свідчити на користь її віднесення до лібрації (VO_3). У низькочастотній частині спектра E мод ще як мінімум дві полярні лінії мають малу, на тлі інших, інтенсивність. Це лінії з частотами 231 і 268 см^{-1} . В спектрі коливань симетрії A_2 в цьому ж частотному діапазоні спостерігається три лінії 163 , 203 і 253 см^{-1} (рис. 6.5). Їх важко назвати «слабкими» в порівнянні з E модами, проте сама низькочастотна з них (163 см^{-1}) володіє силою осцилятора як мінімум удвічі більшою, ніж у двох інших. В рамках такого якісного аналізу ця спектральна лінія може бути асоційована з модою $A_2(\text{б})$ (рис. 6.2). Комплементарної до неї модою симетрії E , в сенсі характеру обертань (VO_3), є мода $E(\text{ж})$ 160 см^{-1} . Дипольний момент цієї моди в базисній площині дійсно може бути зникаюче малим. Додатковим аргументом на користь подібної інтерпретації є близькість власних частот цих мод. Відповідно, лінії в спектрі ϵ_{\parallel} з частотами 203 і 253 см^{-1} можуть бути віднесені до мод $A_2(\text{г})$ і $A_2(\text{в})$. Лінії 231 і 268 см^{-1} в спектрі ϵ_{\perp} будуть відповідати модам $E(\text{д})$ і $E(\text{е})$. Наступна за частотою і досить інтенсивна лінія 273 см^{-1} в спектрі цілком може відповідати моді $E(\text{з})$. Комплементарною до неї є мода $A_2(\text{в})$, знову спостерігається близькість частот. Найнижча по частоті мода $A_1(181 \text{ см}^{-1})$ практично не залежить від заміни рідкісноземельного іона в сімействі фероборатів [291, 292]. В рамках даної класифікації ця мода має власний вектор зсувів типу $A_1(\text{а})$ (рис. 6.2). Комплементарної до неї може бути мода типу $E(\text{д})$ з частотою 231 см^{-1} .

Найбільш низькочастотними в спектрах ε_{\parallel} і ε_{\perp} є лінії 56 і 85.5 cm^{-1} , відповідно. Їм, скоріш за все, відповідають моди, які в основному породжуються коливаннями рідкісноземельного іона. Аргументом на користь такого віднесення може слугувати значна залежність частоти E -моди в фероборатах від маси рідкісноземельного іона [291, 292].

Коливання такого типу можна грубо уявляти як зсувів рідкісноземельного іона маси M щодо решти ґратки. Маса формульного залишку $\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ $m = 403$ а.о.м. Коефіцієнт квазіпружної сили k виражається через приведену масу і квадрат частоти відомим образом

$$k_i = \frac{(M_i + \Delta m)(m - \Delta m)}{M_i + m} v_i^2. \quad (6-6)$$

Тут також введена поправка до маси Δm , яка дозволяє врахувати і оцінити ступінь «захоплення» частини маси формульного залишку рідкісноземельним іоном в цій моді. Вважаючи однаковим коефіцієнт пружності, можна оцінити середнє значення поправки $\Delta m \approx 10.1$ а.о.м., тобто величину досить малу щодо M і m . У табл. 6.3 наведені відносні значення коефіцієнта пружності для фероборатів з різними рідкісноземельними іонами. В якості контрольного значення використовувалися дані для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Для фероборатів Er і Y , не були чисто виміряні частоти TO мод [292]. Порівняння даних цієї роботи щодо $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ з даними автора і [291], дає завищення наведених частот ν_T цієї моди на $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$.

6.1.4.2. Спектр збуджень низькотемпературної фази.

У $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ СФП носить характер переходу I роду і має невеликий температурний гістерезис 200 – 203 К [314]. За різними літературними даними, проте, нижні і верхні границі температури переходу T_s розмиваються до діапазону 192–241 К [284, 285, 304, 305, 315, 316]. У теперішніх дослідженнях верхньою орієнтовною границею температури СФП було вибрано значення $T_s \approx 203$ К, тому найближчої до СФП точкою у високотемпературній фазі була температура 210 К, а з боку низьких температур – 188 К. Однак, незважаючи на

те, що в експерименті наближення до температури 210 К здійснювалося з боку високих температур, в спектрі ІЧ відбиття вже була присутня домішка спектра низькотемпературної фази (рис. 6.3, 6.4, 6.6).

Таблиця 6.3. Відносні зміни коефіцієнта квазіпружної сили k низькочастотної E -моди в моделі, де вона формується коливаннями рідкісноземельного іона Re щодо решти ґратки кристала. M – маса рідкісноземельного іона, ν_T – частота поперечної моди, в дужках дані частоти, наведені в оригінальній роботі. Див. формулу (6-6) і її обговорення.

Re	M , а.о.м.	ν_T , см^{-1}	k / k_Y	Δm , а.о.м.	джерело
Y	89	102 (107)	1	0	[292]
Nd	144	89	1.06	30.5	[292]
Sm	150	83	0.95	-1.5	оригінальні дані
Sm	150	83.5	0.96	1.1	[310]
Er	152	79 (84)	0.87	-17.5	[292]
Gd	157	85.4	1.03	20.0	оригінальні дані
Gd	157	84	1.00	11.3	[292]
Tb	159	85.5	1.04	22.9	оригінальні дані
Tb	159	84	1.01	13.3	[291]

При проведенні експериментів зразок для здійснення надійного теплового контакту кріпився до холодопроводу кріостату теплопровідним клеєм. Це могло викликати значне напруження в зразку при охолодженні в силу відмінності коефіцієнтів теплового розширення міді і кристала і, можливо, переходу частини зразка в низькотемпературну фазу.

Температурна залежність частот осциляторів, якими апроксимувались експериментальні спектри відбиття (6.4) наведені на рис. 6.6. Як уже згадувалося, при СФП об'єм примітивної комірки потроюється і «нові» моди низькотемпературної фази приходять з границь ЗБ високотемпературної фази. При цьому можливі два сценарії виникнення таких «нових» мод.

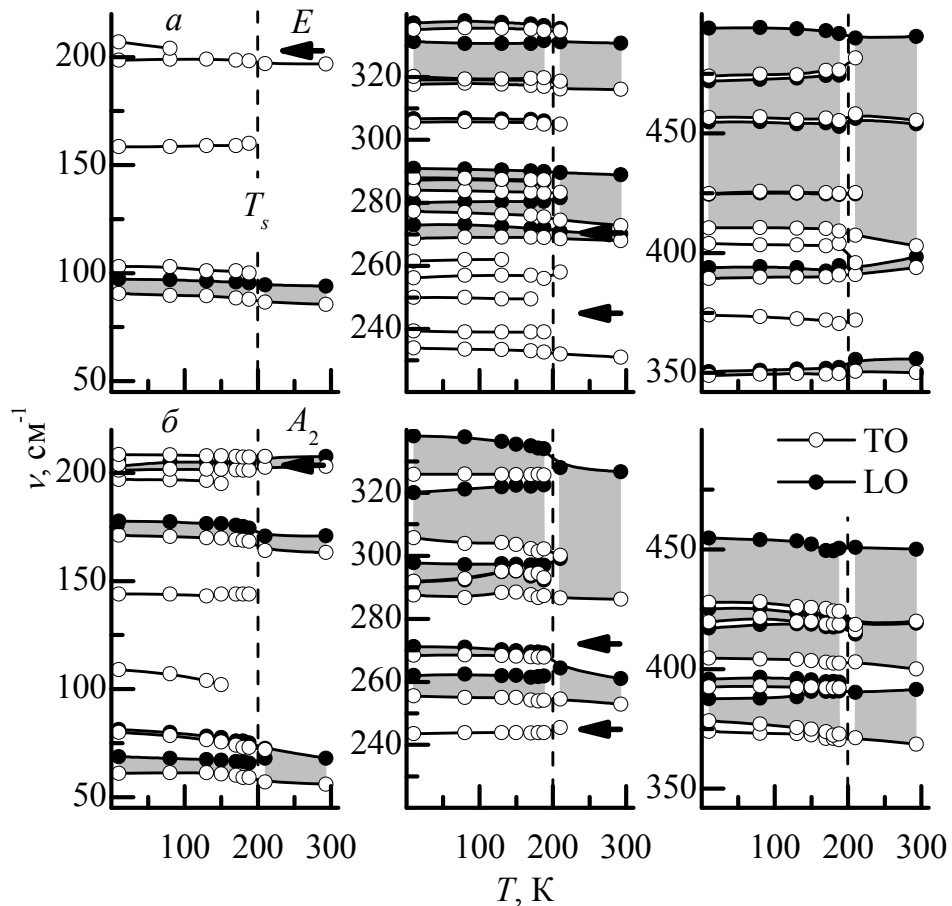


Рис. 6.6. Температурна залежність частот TO (○) і LO (●) мод симетрії E (а) і A_2 (б) кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Сірі області зображують LO-TO розщеплення для мод, у яких цей параметр перевищує 1 cm^{-1} . Горизонтальними стрілками вказані частоти, на яких спостерігається залежність спектрів відбиття при 10 К від зовнішнього магнітного поля. Пунктирні лінії відповідають температурі СФП.

У першому випадку їх частоти знаходяться в областях «прозорості» високотемпературного спектра, тобто поза смугами відбиття між ν_T і ν_L полярних мод. «Нові» моди в силу слабого спотворення структури кристала при СФП не можуть очікуватися інтенсивними. Це і спостерігається в областях прозорості, див., наприклад, діапазон $105 - 265 \text{ cm}^{-1}$ рис. 6.6.

Зовсім інша ситуація виникає в другому випадку, якому відповідає потрапляння частоти «нової» моди в смугу відбиття, тобто в область частот, де поширення електромагнітних хвиль в кристалі заборонено. В забороненій смузі начебто виникають вузькі смуги «дозволу». Яку інтерпретацію цього явища

застосувати? Можна говорити про те, що в результаті перебудови коливального спектра колишня заборонена смуга розбилася на дві (можливо і більше) нові смуги з меншими LO-TO розщепленням. В цьому випадку втрачається універсальність тези про малість сили осцилятора «нової» моди, оскільки, формально її сила осцилятора або LO-TO розщеплення залежить від того, в якій пропорції її частота поділила діапазон LO-TO розщеплення колишньої моди. З іншого боку, в умовах резонансу, а розглянута ситуація якраз і є такою, навіть мала збуджуюча дія здатна надати велику амплітуду відгуку.

Існує ще одна точка зору [294, 300, 317], згідно з якою «слабкі» моди з границі ЗБ високосиметричної фази, що потрапляють в заборонену смугу частот, мають інвертований порядок проходження частот ν_L і ν_T . Тобто з точки зору моделювання діелектричної функції мають начебто негативну! силу осцилятора.

Модель LST, що використовується, з цієї точки зору є універсальною, оскільки у виразі (6.2) абсолютно байдужа нумерація полюсів (ν_T) і нулів (ν_L), і вони можуть бути об'єднані для вираження параметрів окремих лоренціанів (6.4) довільним чином. Отримувані осцилятори можуть мати як негативні, так і позитивні сили осциляторів, а модельна діелектрична функція при цьому залишиться незмінною. Автор дотримується точки зору, що найбільш фізично виправданим обмеженням на відповідність між полюсами і нулями діелектричної функції (параметрами окремих осциляторів) є те, що було запропоновано Т. Куросава [301]. Це обмеження не допускає перетину області заборонених частот однієї моди з іншою.

Описана вище ситуація реалізується при переході $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в низькотемпературну фазу в широких смугах відбиття мод симетрії A_2 з частотами 286, 400, 420 cm^{-1} та симетрії E – 273, 403, 456 cm^{-1} (рис. 6.6).

Частоти мод, активних в ІЧ поглинанні, високотемпературної та низькотемпературної фаз $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ приведено в табл. 6.4 і 6-5. Звертає на себе увагу, що по мірі зниження температури в діапазоні відбиття проявляються слабкі лінії, які важко або неможливо виділити при температурі 188 К,

безпосередньо нижче за T_s . До них можна віднести збудження симетрії E з частотами 207, 250 і 261 см^{-1} та симетрії A_2 – 109, 153, 197 і 204 см^{-1} .

Моди A_2 109, 197 і E 250, 261 см^{-1} вельми малоінтенсивні, але вони достатньо впевнено фіксуються в спектрі відбиття при температурах нижче 150 К (рис. 6.3, 6.4, 6.6), по мірі зменшення їх параметрів затухання. Моди ж A_2 153, 204 і E 207 см^{-1} видно тільки при низьких температурах. При цьому лінія поглинання 153 см^{-1} має ширину, що набагато перевищує ширини прилеглих ліній фононного походження. Природа цього збудження (або піку в уявній частині діелектричної функції), що спостерігається в спектрі A_2 мод, залишається нез'ясованою.

Моди 204 і 207 см^{-1} , можуть бути пов'язані з електронними переходами між рівнями основного мультиплету Tb^{3+} (7F_6). Підставою для такого висновку може бути реакція спектра відбиття на прикладення зовнішнього магнітного поля (рис. 6.7). Спектр відбиття проявляє реакцію на магнітне поле, хоча і в значно меншій мірі, також на частотах 245 і 271 см^{-1} (рис. 6.7). Поблизу цих частот знаходяться моди 250, 269 см^{-1} симетрії E і моди 244, 268 см^{-1} симетрії A_2 . З них найбільш вірогідним кандидатом на електронне походження може бути мода 250 см^{-1} , оскільки відповідна спектральна смуга демонструє досить швидкий ріст ширини з підвищенням температури.

У феробораті тербія енергії рівнів основного мультиплету були встановлені по термостимульованим смугам в спектрах поглинання на переходах ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_3$ [318]. Розрахунок параметрів кристалічного поля, проведений в цій роботі, дозволяє оцінити частоти можливих переходів при низьких температурах в обговорюваних діапазонах як: 200 і 206 см^{-1} (Γ_3), 218 см^{-1} (Γ_1 або Γ_2), 236 і 259 см^{-1} (Γ_3).

Таблиця 6.4. Продовження.

2 [291]		10		188		293		293 [291]	
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO
318.4		317.6	319.0	317.0	319.1	316	330.7	315.4	330.4
	332.1	320.1	331.2	319.7	331.5				
338.6		335	337.1	334.6	336.3				
349.3	351.5	348.8	350.5	349.7	352.2	350	355.8	350.7	355.8
	368.5								
375.1		374.1	375.0	370.5	371.0				
396.1		389.4	394	390.8	394.7	394	398.4		394.2
	398.9								
403.5		404	406.6	404	406.4				
		410.5	424.6	409.2	424.5	403.0	454.0		445.0
450.3		424.9	454.8	424.9	453.0				
470.0		456.7	471.9	455.4	474.3	455.5	490.5		489.0
492.0		474.0	494.0	476.5	491.8				

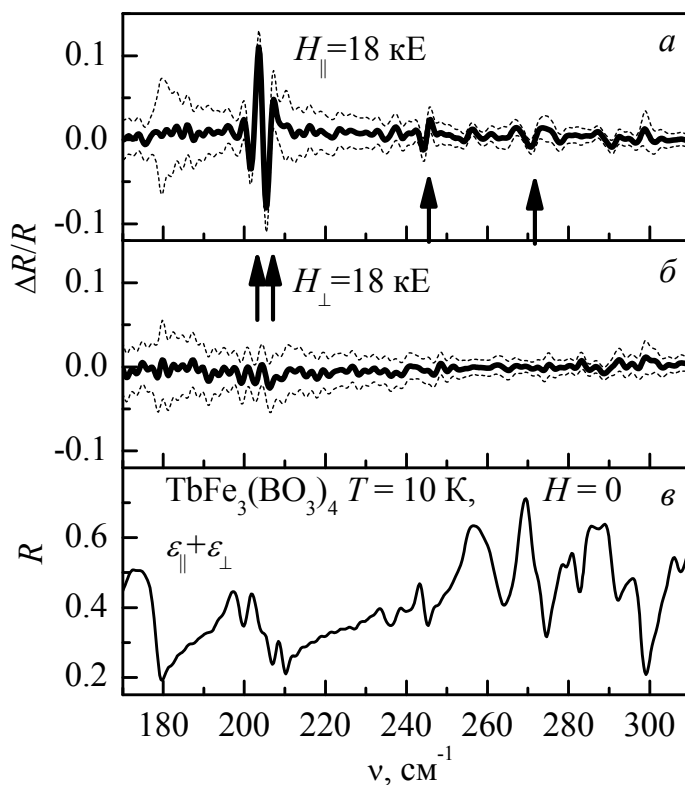


Рис. 6.7. Ділянка відносного диференційного спектра відбиття зразка №2 кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при прикладанні зовнішнього магнітного поля напруженістю 18 кЕ уздовж (а) і перпендикулярно (б) тригональній осі при температурі 10 К. Спектр відбиття в нульовому полі (в). Пунктирними лініями показана область довірчого інтервалу, пов'язаного зі статистичними помилками вимірювань. Вертикальними стрілками позначені частоти, на яких спостерігається польова залежність спектра відбиття.

Таблиця. 6-5. Частоти мод симетрії A_2 по даним раманівських [291] та дійсних досліджень, що спостерігаються в кристалі $TbFe_3(BO_3)_4$. Позначення, як в табл. 6.4.

10		188		293		293 [291]
TO	LO	TO	LO	TO	LO	
61.0	68.7	59.0	65.7	56.0	68.0	60.5
80.0	81.3	73.0	75.0			
109.0	109.4					
144.0	144.3	144.0	144.1			
153.0	154.4					
171.2	177.8	168.4	174.4	163.2	170.9	
197.0	198.0					
201.3	203.2	201.3	204.7	203.0	207.6	205.4
204.0	206.3					
208.6	209.2	207.4	208.6			
243.5	244.5	243.9	244.7			
255.5	262.0	254.1	261.8	252.9	261.0	258.5
268.4	271.2	267.8	269.2			
						277.2
287.5	291.7	287.3	292.3	286.2	326.7	301.4
291.9	297.8	293.0	297.0			
305.7	320.1	302.2	322.5			
325.9	338.0	325.6	334.0			
374.0	375.2	370.5	371.1			
378.4	387.6	372.9	390.8	368.6	391.4	372.6
392.6	395.8	392.2	394.5			
404.6	417.1	402.4	417.9	400.0	419.1	
419.7	425.2	418.8	422.0			
427.8	454.8	424.1	450.4	419.9	450.1	
						470.0

Експериментально при 100 К в [318] спостерігалися переходи, відповідні енергіям збуджених електронних рівнів 196, 225 і 247 см^{-1} . Симетрія переходів, наведена вище, дана в наближенні тригонального кристалічного поля. У низькотемпературній фазі локальне поле в позиції рідкісноземельного іона знижується до моноклінного, що повинно призводити до порушення правил відбору по поляризації. Подібне ж розщеплення основного мультиплету іона Tb^{3+} з близькими енергіями електронних рівнів спостерігається і в ізоструктурному алюмобораті $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [319, 320]. Крім того, в електродіпольному наближенні переходи між рівнями, які належать одному мультиплету, заборонені по парності і тому мають зникаюче малу силу осцилятора. Спостереження їх в кристалі насамперед може бути пов'язано з гібридизацією екситонів з близькими по енергіям полярними фононами такої ж симетрії. При досить інтенсивному електрон-фононному зв'язку ці переходи можуть ставати спостережуваними.

6.1.4.3. Порівняння з раманівськими даними.

Як впливає з табл. 6.4 і 6-5 в високотемпературній фазі кристала $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ між даними про частоти коливальних мод, що одержано з ІЧ експериментів, і раманівськими [291] спостерігається досить гарний збіг. В області спектра до 400 см^{-1} , де сусідні моди мають велике рознесення по частотах (в порівнянні з їх LO-TO розщепленням) відповідність практично повна як для E мод, так і для A_2 , які в раманівських спектрах можуть спостерігатися завдяки ефекту Поккельса. Специфічно, що моди A_2 в раманівських спектрах з'являються тільки в «змішаному» становищі, тобто для таких напрямків хвильових векторів, при яких вони не є ні чисто поздовжними, ні чисто поперечними [321]. У цих напрямках частота, на якій мода спостерігається в спектрі, набуває проміжне між ν_T і ν_L значення. Ця умова виконується для всіх A_2 мод з [291], крім ліній з частотами 277 і 470 см^{-1} (див. табл. 6-5).

Нерідкі випадки, коли одна і та ж мода може бути інтенсивної в раманівському спектрі, але не проявляється в ІЧ (або навпаки). Як приклад

можна привести E -моду 160 см^{-1} (табл. 6.4). Але в разі A_2 мод така ситуація неможлива, оскільки їх раманівська інтенсивність за своїм походженням пропорційна квадрату дипольного моменту, отже, може спостерігатися тільки для спектральних ліній, досить інтенсивних в ІЧ поглинанні (що володіють великою силою осцилятора). Крім того, для тих же напрямків хвильового вектора, в яких A_2 моди можуть спостерігатися в раманівському спектрі, одна з компонент дворазово вироджених мод E симетрії також носить «змішаний» характер і може взаємодіяти з A_2 , якщо вони потрапляють в один і той же інтервал частот [321]. У зв'язку з цим, на думку автора, вищезгадані моди 277 і 470 см^{-1} швидше відносяться до мод симетрії E . Перша з них потрапляє в діапазон LO-TO розщеплення моди 273 см^{-1} , а високочастотна – моди 456 см^{-1} (див. табл. 6.4).

Подібна картина з взаємодіючими A_2 і E модами спостерігається, мабуть, і для раманівської лінії 445 см^{-1} [291]. З одного боку, її частота потрапляє в область LO-TO розщеплення E -моди ($403\text{-}454 \text{ см}^{-1}$). З іншого, в раманівських спектрах положення цієї лінії практично не залежить від напрямку хвильового вектора, як якщо б відповідна їй мода не мала дипольного моменту. Якщо ще врахувати той факт, що лінія знаходиться також в діапазоні LO-TO розщеплення A_2 -моди ($420\text{-}450 \text{ см}^{-1}$), при тих довжинах хвильових векторів, які реалізовані в раманівському експерименті [291], може виникнути ситуація з практичною відсутністю кутової дисперсії частоти. Такий сценарій спостерігається, наприклад, для деяких полярних мод в раманівських спектрах кристалічного кварцу [321].

6.1.5. Температурна еволюція спектрів відбиття $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Спектри кристалів ферроборатів Gd і Sm при високих температурах мало чим відрізняються від спектрів $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 6.8). В цьому проявляється близька подібність кристалічних структур всього сімейства.

У всіх представників ферроборатов, в яких спостерігається СФП, він відбувається за схемою $R32 \rightarrow P3_121$, розрізняються лише T_c . Спостерігається строга кореляція між іонним радіусом рідкісноземельного іона і цією величиною. Так само з радіусом рідкісноземельного іона корелюють параметри елементарної комірки всього сімейства [284]. «Стиснення» комірки (9.62 \rightarrow 9.52 по a і 7.67 \rightarrow 7.55 по c), у міру просування вздовж ряду рідкісних земель від La до Ho, призводить в середньому і до збільшення температури антиферомагнітного упорядкування T_N [284]. Залежність останньої, однак, не носить вже строго монотонного характеру, оскільки рідкісноземельні іони самі можуть бути носіями магнітного моменту, включеного в схему обмінних взаємодій основної магнітної підсистеми іонів заліза. Самарієвий фероборат вже не зазнає СФП, межуючи в рідкісноземельному ряді з фероборатом європію, T_c якого мінімальна, 88 К [284].

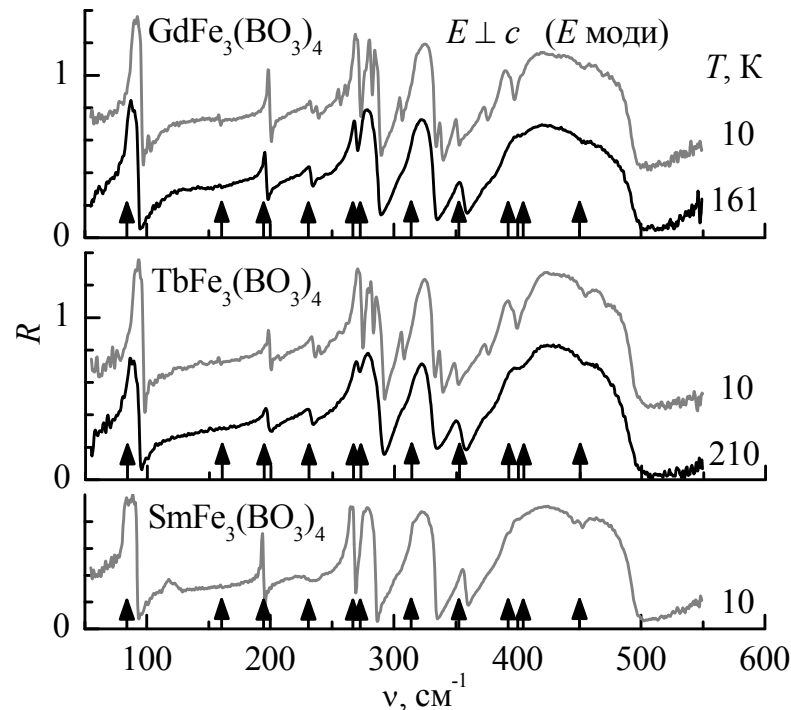


Рис. 6.8. Спектри ІЧ відбиття від площини (001) кристалів Gd, Tb і Sm фероборатів. Для Gd і Tb кристалів високотемпературна фаза представлена при температурах близьких до T_c . Низькотемпературні спектри наведені при 10 К. Стрілками показані частоти фундаментальних мод E симетрії високотемпературної фази $R32$.

6.1.5.1. Спектр ІЧ-активних фононів $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ і його трансформація при СФП.

Структурний фазовий перехід в $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ відбувається за тим самим сценарієм, що і в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Нижче СФП в спектрі виникає ряд нових збуджень, що походять з границі ромбоєдричної ЗБ. Температурна еволюція спектрів відбиття від (001) і (010) площин кристала представлена на рис. 6.9. Поведінку частот фононних мод E симетрії показано на рис. 6.10, а мод симетрії A_2 – на рис. 6.11. Частоти спостережуваних фононів в $P3_121$ і $R32$ фазах $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в порівнянні з аналогічними модами в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ зведені в таблиці 6.6 і 6.7.

Спостерігається добра кореляція між фононними спектрами. З якої, зокрема, випливає, що збудження E симетрії з частотою 207 cm^{-1} в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ дійсно є низькочастотним електронним переходом між рівнями основного мультиплету Tb^{3+} , оскільки воно відсутнє в спектрі Gd кристала. Такий же висновок стосується і моди 250 cm^{-1} в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$.

Порівняно малоінтенсивна E мода 288 cm^{-1} , яка спостерігається в $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$, в Gd кристалі не ідентифікується. Навпаки, мода 389.4 cm^{-1} з розщепленням LO-TO компонент $\sim 4.6 \text{ cm}^{-1}$ в Tb феробораті в Gd кристалі при низьких температурах (10 К) ідентифікується як дві близько розташовані смуги 389.0 і 394.5 cm^{-1} з однаковим LO-TO розщепленням $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$. Спостерігається і зворотна картина. Смуги 284 і 288 cm^{-1} , обидві з LO-TO розщепленням $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$, в Tb кристалі не розділяються і спостерігаються у вигляді однієї смуги 283.1 cm^{-1} з розщепленням LO, TO компонент на $\sim 5.5 \text{ cm}^{-1}$.

Аналогічна картина властива і спектру A_2 фононів. Моди 109 , 144 і 374 cm^{-1} в Tb кристалі, що володіють малим дипольним моментом, в спектрах відбиття Gd ферробората були ідентифіковані. Смуга 204 cm^{-1} в Gd кристалі не спостерігається, що також свідчить на користь її віднесення до електронного переходу. У Tb кристалі смуга 291.9 cm^{-1} з LO-TO розщепленням $\sim 6 \text{ cm}^{-1}$, для Gd аналога спостерігається у вигляді двох смуг 294.8 і 297 cm^{-1} з розщепленням 1.8 і 1.3 cm^{-1} , відповідно.

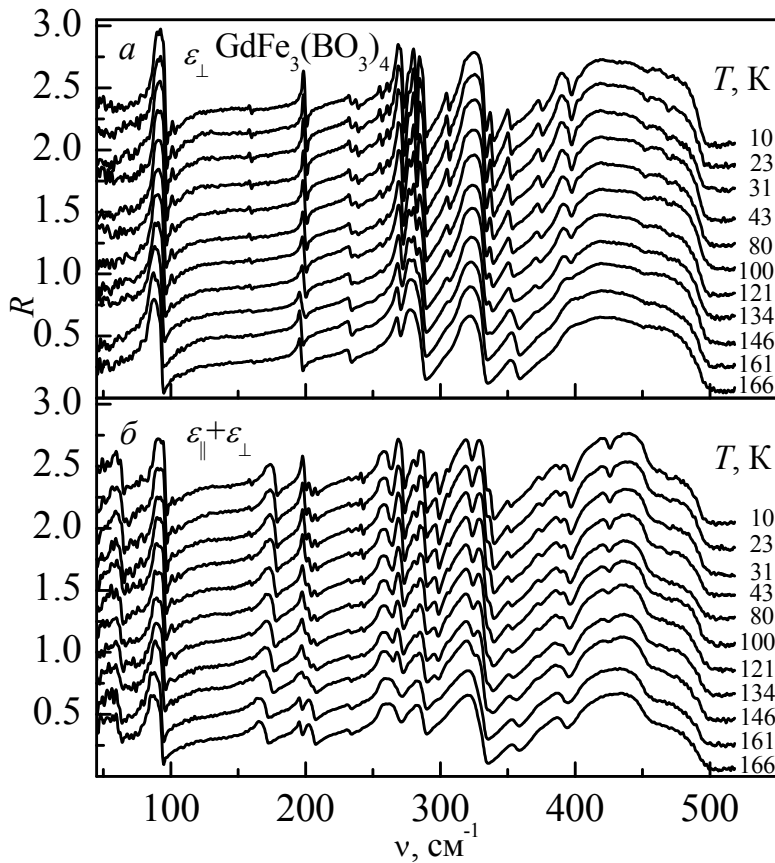


Рис. 6.9. Температурна еволюція неполяризованих спектрів відбиття кристала $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Зразок №1 (а), спектр формується тільки діелектричною функцією $\varepsilon_{\perp}(\nu)$ або двократно виродженими полярними модами симетрії E . Зразок №2 (б), спектр є суперпозицією спектрів відбиття, що формуються $\varepsilon_{\perp}(\nu)$ і $\varepsilon_{\parallel}(\nu)$. Остання визначається полярними модами симетрії A_2 . Спектри зображені зміщеними по осі ординат з кроком 0.2 у міру зниження температури.

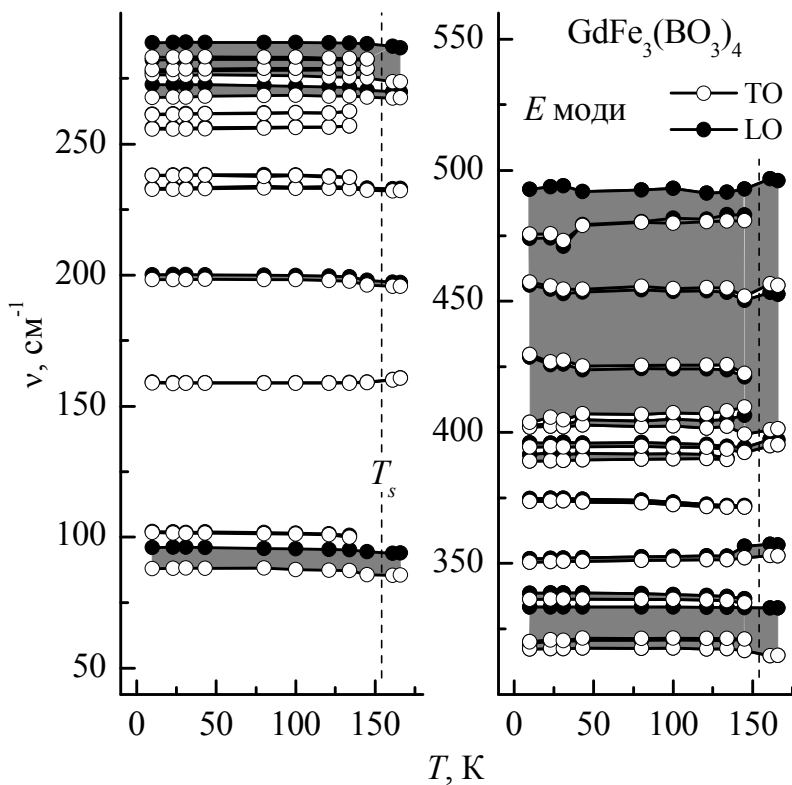


Рис. 6.10. Температурна залежність частот ТО (○) і ЛО (●) мод симетрії E кристала $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Сірі області показують ЛО-ТО розщеплення для мод, у яких цей параметр перевищує 1 cm^{-1} . Пунктирні лінії позначають температуру СФП.

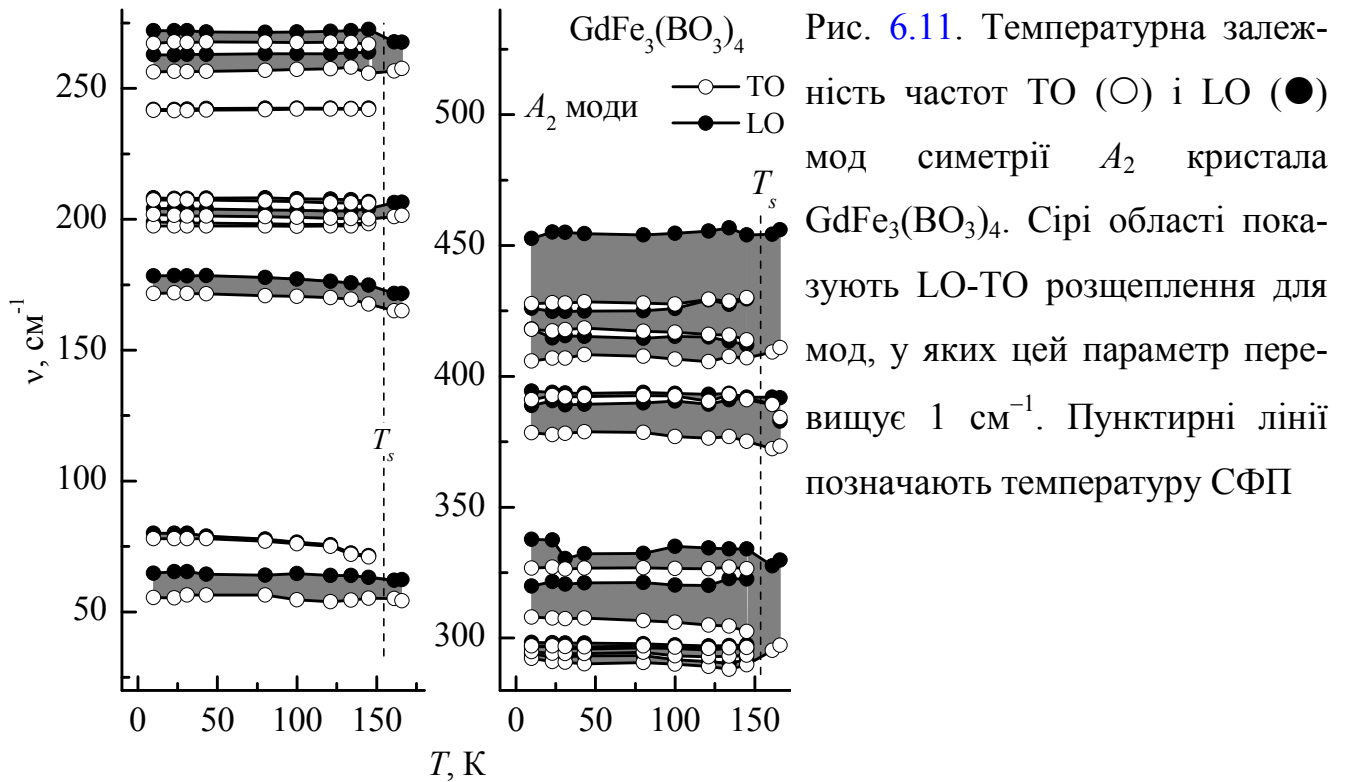


Рис. 6.11. Температурна залежність частот TO (○) і LO (●) мод симетрії A_2 кристала $GdFe_3(BO_3)_4$. Сірі області показують LO-TO розщеплення для мод, у яких цей параметр перевищує 1 cm^{-1} . Пунктирні лінії позначають температуру СФП

В цілому для Tb і Gd фероборатів в низькотемпературній фазі, відповідно до апроксимації спектрів відбиття, налічується 22 смуги симетрії A_2 (смуга електронної природи 204 cm^{-1} в розрахунок не береться). Ця кількість смуг перевищує теоретико-групове передбачення – 20 A_2 мод (див. табл. 6.1). Причиною цього може бути складність виділення діелектричної функції $\epsilon_{||}$ з неполяризованих спектрів відбиття. Така процедура може призводити до артефактів, коли для найкращої апроксимації потрібне введення додаткових осциляторів. Наприклад, ділянку спектра відбиття, який описується смугами $373.3\text{-}382.9$ та $384.2\text{-}391.8 \text{ cm}^{-1}$ (LO-TO) може бути цілком описаний однією смугою з розщепленням $373.3\text{-}391.8 \text{ cm}^{-1}$, принаймні про це свідчать результати чисельного моделювання [322]. Подібним чином можуть виникати «зайві» осцилятори і в описаних вище випадках перекривних сусідніх смуг. Експериментальні спектри часто містять в собі тонкі деталі, які не завжди можуть бути описані фізичними моделями, що використовуються для їх апроксимації. Тому дані про коливальні частоти, отримані різними методами, тим важливіші для надійної їх ідентифікації.

Таблиця 6.6. Частоти мод симетрії E в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в порівнянні з Tb представником сімейства. У верхньому рядку вказані температури в К, в дужках – рідкісноземельні іони кристалів. Символи TO і LO позначають частоти (в см^{-1}) поперечної і поздовжньої хвиль, відповідно.

10 (Tb)		10 (Gd)		146 (Gd)		166 (Gd)	
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO
90.6	97.2	88.0	96.0	85.6	94.4	85.5	93.9
103.0	103.1	101.7	102.1				
158.5	158.6	158.8	159.1	159.0	159.2	160.6	160.75
198.5	199.4	198.3	200.0	196.2	198.0	195.7	197.17
207.0	207.1						
233.9	234.8	232.7	233.0	232.4	233.2	232.2	233.1
239.3	239.4	238.0	238.2				
250.0	250.1						
256.2	256.3	255.7	256.1				
261.5	261.6	261.1	261.4				
268.7	273.0	267.7	272.6	267.8	270.5	267.5	269.8
277.3	280.1	276.3	277.5	275.1	278.4	273.7	286.7
280.7	282.3	278.4	282.1	278.8	282.1		
284.0	287.2	283.1	288.6	282.4	288.2		
288.0	290.9						
305.6	306.7	304.9	305.7	305.1	305.4		
317.6	319.0	317.4	319.3	316.7	320.9	314.9	332.91
320.1	331.2	320.1	333.2	321.1	333.0		
335.0	337.1	336.2	338.6	334.8	336.4		
348.8	350.5	350.4	351.7	352.1	356.4	352.8	357.03
374.1	375.0	373.6	374.8	371.4	372.0		
389.4	394.0	389.0	391.5	–	–		
		394.5	396.0	392.4	394.2	395.3	397.1
404.0	406.6	402.0	402.6	399.3	406.5	401.4	452.6
410.5	424.6	403.8	428.6	409.6	421.1		
424.9	454.8	429.7	456.2	422.4	450.3		
456.7	471.9	457.3	474.0	451.9	483.0	456.1	496.0
474.0	494.0	475.6	492.7	480.7	492.8		

Таблиця 6.7. Частоти мод симетрії A_2 в $GdFe_3(BO_3)_4$ в порівнянні з Tb представником сімейства. Позначення, як в табл. 6.6.

10 (Tb)		10 (Gd)		146 (Gd)		166 (Gd)	
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO
61.0	68.7	55.5	64.8	55.2	63.2	54.3	62.3
80.0	81.3	78.0	80.0	71.0	71.5		
109.0	109.4						
144.0	144.3						
171.2	177.8	171.6	178.4	167.6	174.8	165.0	171.7
197.0	198.0	197.4	198.9	198.3	198.8		
201.3	203.2	201.8	204.1	200.2	204.1	201.5	206.5
204.0	206.3						
208.6	209.2	207.4	208.2	206.1	206.8		
243.5	244.5	241.6	242.0	242.0	242.4		
255.5	262.0	256.3	262.9	255.8	263.9	257.6	267.7
268.4	271.2	267.2	272	266.9	272.5		
287.5	291.7	292.2	294	289.8	291.8		
291.9	297.8	294.8	296.6	293.5	295.7		
		297.0	298.3	296.4	297.5		
305.7	320.1	308.0	319.9	302.5	322.6	297.2	329.8
325.9	338.0	326.7	337.7	326.5	334.1		
374.0	375.2						
378.4	387.6	378.4	388.8	375.1	391.1	373.3	382.9
392.6	395.8	391.1	394.3	391.1	392.0	384.2	391.8
404.6	417.1	405.8	418.1	407.1	412.0	411.0	456
419.7	425.2	417.9	426.0	413.9	429.6		
427.8	454.8	427.7	452.7	430.0	454.0		

6.1.5.2. Спектр ІЧ-активних фононів $SmFe_3(BO_3)_4$

Слід зазначити перш за все, що іон Sm^{3+} володіє багатим набором електронних рівнів в низькочастотному діапазоні. Терм 6H породжує серію мультиплетов ${}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$... ${}^6H_{15/2}$ з характерним розщепленням між їх центрами тяжіння $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ [323]. Таким чином в область коливального спектра, який простягається до 1300 см^{-1} , потрапляє два найнижчих мультиплета ${}^6H_{5/2}$ і ${}^6H_{7/2}$. В

область же ґраткових коливань, яка досліджується тут – тільки основний. Як згадувалося вище $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ не зазнає СФП, зберігаючи в усьому діапазоні температур симетрію ґратки $R32$. Основний мультиплет $\text{Sm}^{3+} \ ^6H_{5/2}$ розщеплюється кристалічним полем симетрії D_3 на три крамерсови дублети, що перетворюються по двозначним представленням Γ_4 і $\Gamma_{5,6}$ відповідної точкової ґрупи. Енергія і симетрія цих станів була визначена за даними спектроскопії поглинання у видимому і ближньому ІЧ діапазонах [323, 324], а також розраховувалась в роботі [325]. Теоретичні енергії мультиплетів виявилися злегка завищеними 194 і 247 см^{-1} в порівнянні з експериментально спостережуваними 135 і 220 см^{-1} . Дублет основного стану перетворюється за представленням Γ_4 , наступний за енергією – $\Gamma_{5,6}$, а самий високоенергетичний – знову по Γ_4 . Переходи з основного в збуджені стани підрівня $\ ^6H_{5/2}$, відповідно, мають симетрію:

$$\begin{aligned} \Gamma_4 &\rightarrow \Gamma_{5,6} \quad (135 \text{ см}^{-1}) & \Gamma_4 \times \Gamma_{5,6}^* &= \Gamma_3 = E, \\ \Gamma_4 &\rightarrow \Gamma_4 \quad (220 \text{ см}^{-1}) & \Gamma_4 \times \Gamma_4^* &= \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 = A_1 + A_2 + E. \end{aligned}$$

Як видно, всі вони містять дипольні представлення, і всі переходи можуть спостерігатися з поляризацією світла в базисної площини кристала. Незважаючи на формально електродипольний характер переходів інтенсивність відповідних ліній поглинання повинна бути надзвичайно малою, внаслідок заборони по парності для переходів в межах однієї оболонки. У кристалічному полі ця заборона знімається за рахунок примішування станів з відмінним орбітальним числом, проте ступінь їх впливу зменшується зі збільшенням різниці в енергіях. Найближчі мультиплети $\ ^4G_{7/2}$ і $\ ^4I_{9/2}$ відстоять досить далеко ($\sim 20000 \text{ см}^{-1}$) [323], щоб породити інтенсивні дипольні переходи. На відміну від ІЧ поглинання, для раманівського процесу, парного по відношенню до електричного поля, парні переходи дозволені. Вони і спостерігалися в раманівських спектрах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [310].

В цілому спектри ІЧ відбиття $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ проявляють звичайну температурну еволюцію. При зниженні температури практично для всіх

фононних мод спостерігається невелике зростання частот і зменшення параметрів загасання (звуження відповідних спектральних ліній) (рис. 6.12, 6.13). У таблиці 6.8 дано порівняння частот і LO-TO розщеплення аналогічних фононних мод E симетрії $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ і інших досліджених фероборатів.

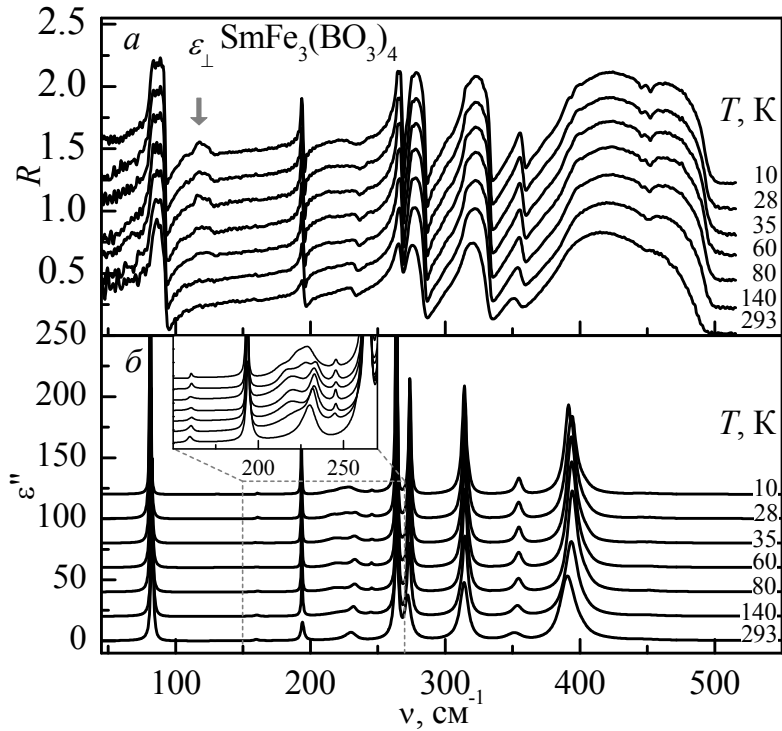


Рис. 6.12. Температурна еволюція спектрів відбиття (а) і розрахованої по ним уявної частини діелектричної функції ϵ_{\perp} (б) кристала $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. На вставці показано ділянку спектра ϵ_{\perp} в області електронного переходу між рівнями розщепленого кристалічним полем основного мультиплету ${}^6H_{5/2}$ іона Sm^{3+} . Стрілкою відзначена особливість, пов'язана з прозорістю зразка.

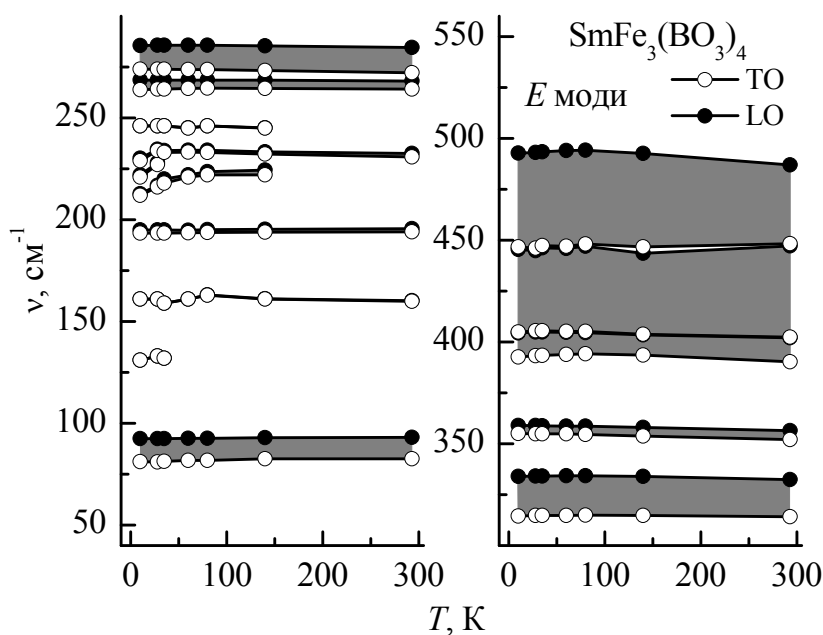


Рис. 6.13. Температурна залежність частот TO (○) і LO (●) мод симетрії E кристала $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Сірі області показують LO-TO розщеплення для мод, у яких цей параметр перевищує 1 cm^{-1} .

Таблиця 6.8. Частоти мод симетрії E в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в порівнянні з фононними модами високотемпературних $R32$ фаз Tb і Gd представників сімейства. У верхньому рядку вказані температури в К, в дужках – рідкісноземельні іони кристалів. Символи TO і LO позначають частоти (в см^{-1}) поперечної і поздовжньої хвиль, відповідно. Підкреслені значення для Sm ферробората пов'язані з переходами електронної природи.

10 (Sm) [310]		10 (Sm)		293 (Sm)		166 (Gd)		295 (Tb)	
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO
81.8	92.3	81.2	92.5	82.6	93.1	85.5	93.9	85.5	94.0
		<u>131.0</u>	<u>131.0</u>						
160.7	160.7	161.0	161.1	160.0	160.2	160.6	160.8	–	–
193.4	194.4	193.4	195.1	194.1	195.6	195.7	197.2	196.8	198.1
		<u>212.0</u>	<u>212.7</u>						
		<u>221.0</u>	<u>222.0</u>						
237.0	237.0	229.0	230.2	230.8	232.6	232.2	233.1	231.0	232.2
		<u>246.0</u>	<u>246.1</u>						
264.1	268.5	263.8	268.6	264.1	268.1	267.5	269.8	268.0	270.1
274.4	285.5	273.9	285.6	272.1	284.5	273.7	286.7	272.8	288.9
315.2	334.0	314.4	333.9	314.2	332.3	314.9	332.9	316.0	330.7
355.4	358.5	355.0	358.9	352.1	356.4	352.8	357.0	350.0	355.8
394.4	394.4	392.6	404.3	390.3	402.0	395.3	397.1	394.0	398.4
		404.9	445.4	402.4	447.1	401.4	452.6	403.0	454.0
445.4	491.2	446.7	492.7	448.2	486.9	456.1	496.0	455.5	490.5

Крім фононів в низькотемпературних спектрах відбиття $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ спостерігається аномальна поведінка смуги з частотою 230 см^{-1} (див. вставку до рис. 6.12(б)). Саме в цьому діапазоні енергій знаходиться електронний перехід $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ в межах штарківських підрівнів основного мультиплету ${}^6\text{H}_{5/2}$ іона Sm^{3+} .

Цій та іншим аномаліям, які спостерігаються в спектрах відбиття обговорюваного кристала, присвячено наступний параграф.

Спостережувані в спектрах 11 фононних мод E симетрії відповідають $R32$ симетрії елементарної комірки кристала (див. таблицю 6.1). Можна відзначити також, що в кристалі Sm фероборату низькочастотна мода 161 см^{-1} проявляється в ІЧ спектрах відбиття значно інтенсивніше, ніж в Tb аналогу, де вона практично неспостережувана в $R32$ фазі.

6.1.6. Аномалії спектра ІЧ відбиття в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та їх можливі інтерпретації.

До аномалій спектрів відбиття відносяться дві особливості в частотних діапазонах 130 та 220 см^{-1} , що пов'язані з електронними переходами в межах основного мультиплету $\text{Sm}^{3+} {}^6H_{5/2}$.

6.1.6.1. Електронний перехід 220 см^{-1} .

Як згадувалося в попередньому параграфі в ІЧ відбитті слабкі електронні смуги зазвичай практично не спостерігаються. Перехід 220 см^{-1} впливає на спектр відбиття, мабуть в результаті резонансної взаємодії з полярним фононом відповідної симетрії в області 230 см^{-1} . Ситуація дуже схожа на описану в параграфі 6.1.4.2. Смуга відбиття, пов'язана з даним фононом має звичайну форму при кімнатній температурі, але демонструє складну еволюцію при зниженні температури, як це ілюструє рис. 6.14(a). Вже при температурах $\sim 140\text{ К}$ для апроксимації спектра відбиття в цій області частот крім осцилятора 230 см^{-1} , відповідного фонону E симетрії, потрібне введення двох додаткових – з частотами 222 і 245 см^{-1} . Нижче температури магнітного впорядкування ($T_N \approx 33\text{ К}$ [324]) число додаткових осциляторів зростає до трьох. (див. рис. 6.13 і табл. 6.8).

Якщо осцилятор 222 см^{-1} відповідає електронному переходу $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$, спостерігається за рахунок гібридизації з полярним фононом 230 см^{-1} , то збудження

з високочастотного від нього боку (осцилятор 245 см^{-1}) є «зайвим». Нагадаємо, що до складу елементарної комірки $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ входить один рідкісноземельний іон, що займає найбільш високосиметричну позицію D_3 , тому в парамагнітній фазі, де крамерсово виродження дублетів основного мультиплету не знято, може спостерігатися тільки один перехід в даному діапазоні енергій. Поява в розрахунку діелектричної функції «зайвого» осцилятора пов'язана з обмеженістю використовуваної для апроксимації моделі. Мабуть тут ми маємо справу з резонансом між модами з параметрами загасання, що істотно розрізняються, і нетривіальним, в достатній мірі нелінійним, характером взаємодії. В цьому випадку можлива поява різного роду аномалій у функції відгуку, які, в свою чергу, можуть бути сприйняті як додаткові піки.

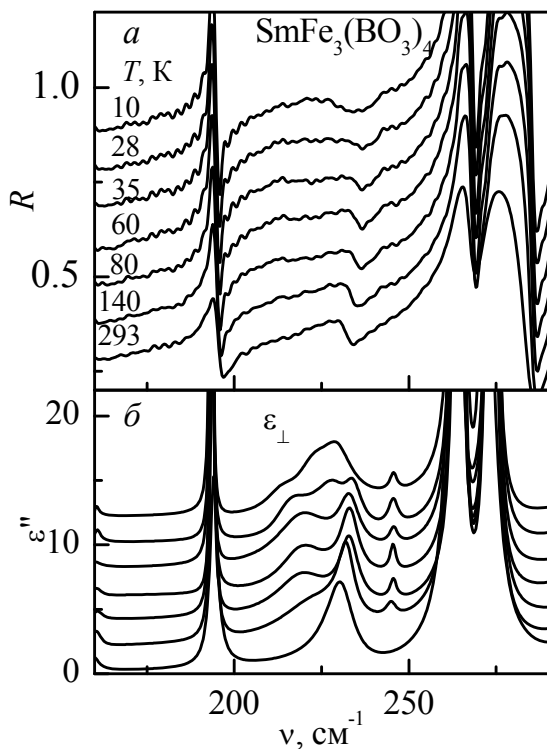


Рис. 6.14. Температурна еволюція ділянки спектра ІЧ відбиття (а) і розрахованої по ним уявної частини діелектричної функції ϵ_{\perp} (б) кристала $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в областях аномалій, пов'язаних з присутністю електронного переходу

На незвичайну Фано-подібну форму лінії раманівського розсіяння в цій області частот вказують і автори [310]. Можливо також, що складна форма смуги відбиття обумовлена ще й взаємодією з досить інтенсивною сусідньою коливальною модою 264 см^{-1} . Ідеологічно подібна картина складного резонансу

електронних переходів з двома фононними збудженнями спостерігалася в спектрі раманівського розсіяння LiCoPO_4 (див. параграф 4.1.3).

У магнітовпорядкованій фазі основний дублет розщеплюється в обмінному полі, взаємодіючи із залізною підсистемою, на 13 см^{-1} . При цьому два найнижчих збуджених дублети 135 і 220 см^{-1} розщеплення, в межах 1 см^{-1} , не відчужають [323]. За іншими даними [326] поблизу основного стану є три моди з енергіями ~ 9 , ~ 13 і $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ при 10 К . Сама високоенергетична, на думку авторів [326], відноситься до умовно електронного переходу Sm^{3+} в межах основного дублету, що розщеплюється в обмінному полі впорядкованої залізної підсистеми. Дві інші – моди АФМР. Близькість енергій і обмінна взаємодія між залізною і рідкісноземельною підсистемами зміщує всі ці стани. Саме тому переходи з термічно заселених станів 9 і 15 см^{-1} на штарківські підрівні Sm^{3+} 135 і 220 см^{-1} спостерігалися в раманівському експерименті [310]. В спектрі ІЧ відбиття в обговорюваній області резонансної взаємодії електронних переходів з полярним фононом при температурі 10 К присутні смуги електронної природи з частотами 212 і 221 см^{-1} (див. рис. 6.13 і табл. 6.8). Очевидно, що це переходи з основного і першого збудженого (9 см^{-1}) станів.

6.1.6.2. Електронний перехід 130 см^{-1} в спектрі ІЧ відбиття.

Ще одна «аномалія» спектра ІЧ відбиття пов'язана з електронним переходом $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{5,6}$ 135 см^{-1} . На відміну від переходу 220 см^{-1} , що взаємодіє з полярним фононом, в цій області частот фононів з великою силою осцилятора в фероборатах немає. Навпаки, ця область характеризується відносною прозорістю кристала, про що йшла мова в параграфі 6.1.4 (див. також рис. 6.3(б) і 6.12(а)). В області прозорості кристала світло джерела багаторазово відбивається від поверхонь кристалічної пластинки, формуючи характерний вид спектра відбиття. Саме цей ефект і дозволив виявити сліди слабкого поглинання, яке було посилено інтерференцією і проявилось в порушенні форми спектра відбиття.

На рис. 6.15 наведені різні варіанти розрахункової апроксимації спектрів відбиття Sm ферробората. Суцільними чорними лініями (фіт 1) на панелях (а), (в), (д) рисунка показані найкращі апроксимації, отримані з урахуванням слабкої смуги поглинання (відзначено стрілками на спектрі на нижніх панелях рисунка). Пунктирні криві (фіт 2) відповідають апроксимації спектрів відбиття (верхні панелі) і спектральної залежності уявної частини діелектричної функції (нижні панелі) при простому вилученні електронної смуги з набору апроксимуючих осциляторів. При цьому, як видно, модельний спектр відбиття в області прозорості кристала істотно віддаляється від експериментального. Третя апроксимація (фіт 3), показана на рисунку точковими кривими виходить при розрахунку-оптимізації без осцилятора в цій області частот. Як ілюструє рис. 6.15, і в цьому випадку розрахунковий спектр незадовільно апроксимує експеримент. Таким чином, присутність малоінтенсивного осцилятора, навіть більш слабкого, ніж обговорювана вище фононна смуга 161 см^{-1} , викликає відчутний ефект на форму спектра відбиття в області прозорості кристалічної пластини, внаслідок порушення багатопроменевої інтерференції.

Розрахункова смуга 131 см^{-1} внесена в таблицю 6.8 і відзначена як електронна, виходячи з близькості до частот електронних переходів, які спостерігаються в експериментах [310, 323].

Коротко резюмуючи результати досліджень низькочастотних ІЧ спектрів ферроборатів Tb, Gd і Sm слід зазначити, що точка магнітного впорядкування не впливає істотним чином на фононні спектри. Суттєвих змін в температурній поведінці фононних смуг не помітно, що говорить про невеликий, порівняно з іншими основними взаємодіями, магнон-фононний зв'язок у ферроборатах. Принаймні для оптичних фононів.

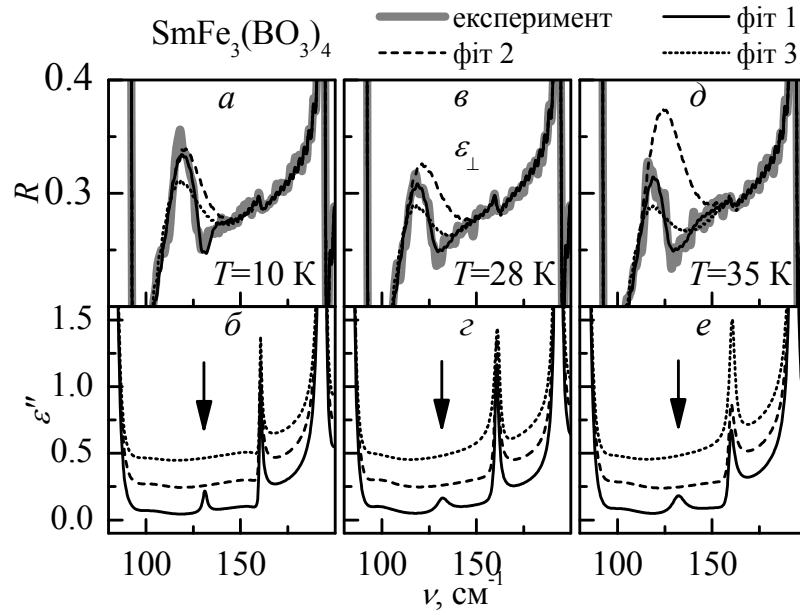


Рис. 6.15. Ділянка спектра відбиття кристала $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в геометрії ϵ_{\perp} в області аномалій, пов'язаних з присутністю електронного переходу, зазначеного стрілкою на панелях (б), (г) і (е). На експериментальних спектрах відбиття (сіра крива) для трьох температур 10 (а), 28 (в) і 35 (д) до показані теоретичні криві для різних умов апроксимації (див. текст). Розрахункові спектральні залежності уявної частини діелектричної функції ϵ'' (зсунуті за шкалою абсцис) показані на панелях (б), (г) і (е).

6.2. Особливості поперечного ефекту Зеємана в оптичних спектрах поглинання $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Інтерес до кристалу $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ насамперед пов'язаний з його мультифероїчними властивостями, зокрема, великою величиною електричної поляризації у зовнішньому магнітному полі (до 400 мкКл/м^2 в полі $H_{\perp} \approx 20 \text{ кЕ}$ або до 2500 мкКл/м^2 в полі $H_y \approx 200 \text{ кЕ}$) [327]. Ферроборат Nd, як і Sm, представник сімейства, що не зазнає структурних перетворень принаймні до температури 2 К [292, 305]. Його структура $R32$ [328] така ж, як у всіх ферроборатів в високотемпературній фазі. Нижче температури T_N , яка по різних даним [329, 330, 331, 332] знаходиться в інтервалі $30 \div 33 \text{ К}$, $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ впорядковується антиферомагнітно з орієнтацією магнітних моментів Fe^{3+} і Nd^{3+} в базисній

площині кристала [329, 330]; таким чином, виникає три типи еквівалентних магнітних доменів. Нижче температури $T_{IC} = 13.5$ К співмірна магнітна структура трансформується в довгоперіодичну антиферомагнітну спіраль, з хвильовим вектором уздовж осі C_3 [287, 333]. У магнітному полі, прикладеному в базисній площині кристала, спіральна структура руйнується, і кристал переходить в «спін-флоп» фазу з вектором антиферомагнетизму, спрямованому в базисній площині перпендикулярно до зовнішнього поля [333]. Цей спін-переорієнтаційний перехід протікає як фазовий перехід I роду [331, 334, 335].

Спектри оптичного поглинання Nd^{3+} в $NdFe_3(BO_3)_4$ в широкому спектральному діапазоні ($1500-25000$ cm^{-1}) при температурах від 4.2 до 300 К були детально вивчені в [336]; там же наведені розраховані параметри кристалічного поля і g -фактори станів Nd^{3+} . Однак дослідження спектрів оптичного поглинання неодимового фероборату в магнітних полях, які приведені в цьому розділі, проводилися вперше.

Раніше, при дослідженні спектрів змішаного фероборату $Nd_{0.5}Gd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ [337, 338] було виявлено, що у впорядкованому стані напрямок магнітного моменту рідкісноземельного іона сильно впливає на інтенсивності оптичних $f-f$ переходів між компонентами обмінно-розщеплених крамерсових дублетів. Особливо яскраво це проявлялося в різких змінах інтенсивностей деяких ліній поглинання при спін-переорієнтаційному фазовому переході в магнітному полі $\mathbf{H} \perp C_3$.

В даному розділі повідомляється про незвичайну польову еволюцію поляризаційних властивостей ліній поглинання в спектрі $NdFe_3(BO_3)_4$, що відповідають переходам на обмінно-розщеплені компоненти одного з крамерсових дублетів в складі мультиплету ${}^2H_{11/2}$. Ефект спостерігається в так званій поперечній зееманівській геометрії.

Взагалі дослідження поперечного ефекту Зеемана в нецентросиметричних одноосьових кристалах відображені в порівняно невеликій кількості експериментальних і теоретичних робіт [339, 340, 341, 342, 343, 344]. Мова зокрема йде про

геометрію експерименту, в якій спектри поглинання кристала реєструються при поширенні світла вздовж його оптичної осі, а зовнішнє магнітне поле прикладається перпендикулярно до неї. Розглядаються дві поляризації світла: уздовж і перпендикулярно напрямку поля. При обертанні кристала навколо оптичної осі в деяких випадках може спостерігатися істотна модуляція інтенсивностей зееманівських компонент ліній поглинання. Симетрійні обґрунтування цих ефектів містяться в основному в роботах [342, 343, 344]. Ефект залежить від багатьох складових, що впливають на симетрію електронних хвильових функцій основного і збудженого станів іона, оптичні переходи між якими і спостерігаються в експерименті. У нашому випадку (тригональна симетрія D_3 кристалічного поля в позиції крамерсова іона Nd^{3+}) така кутова залежність відсутня. Точніше, вона якщо і може проявлятися, то вельми слабо [342]. Слід зазначити, що описані далі ефекти залежать від орієнтації зовнішнього поля в базовій площині досліджуваного кристала $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, принаймні в межах допустимої похибки експерименту.

6.2.1. Експериментальні результати.

Для вимірювання спектрів поглинання використовувалися зразки у формі плоскопаралельних пластинок товщиною 0.2-0.7 мм, орієнтованих перпендикулярно або паралельно кристалографічній осі третього порядку.

Розглянуті у розділі матеріали опубліковані в роботах [345, 346, 347]

6.2.1.1. Температурна залежність і структура спектрів поглинання.

Основний мультиплет $^4I_{9/2}$ іона Nd^{3+} розщеплений в тригональному полі на 5 крамерсових дублетів, що перетворюються за двозначними незвідними представленнями $3\Gamma_4+2\Gamma_{5,6}$ групи локальної симетрії D_3 , енергії яких розподілені в діапазоні $\sim 320 \text{ см}^{-1}$ [332, 336]. Основним є підрівень симетрії Γ_4 . Згідно [336] найнижчий збуджений підрівень відноситься до симетрії $\Gamma_{5,6}$ і володіє енергією $\sim 65 \text{ см}^{-1}$, що при досить низьких температурах $T \leq T_N$ виключає можливість

спостерігати переходи з цього рівня в спектрах поглинання. У магнітовпорядкованих станах обмінне розщеплення основного дублету (Γ_4) Nd^{3+} становить 8.8 cm^{-1} при температурі 4.2 К. Обговорюваний далі мультиплет ${}^2H_{11/2}$ розщеплений в кристалічному полі на $4\Gamma_4 + 2\Gamma_{5,6}$ підрівні, енергії яких лежать в діапазоні $15800\text{--}16000 \text{ cm}^{-1}$ [336]. Всі переходи носять електродипольний характер (що підтверджується збігом α і σ спектрів) і повинні спостерігатися для $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ переходів як в σ , так і в π поляризаціях, а для переходів $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{5,6}$ – тільки в поляризації σ (рис. 6.16). Смуги поглинання для переходів в цій групі досить слабкі, що говорить про великий ступінь їх заборони. Експериментально спостерігаються всі 4 рівня Γ_4 і 2 рівня $\Gamma_{5,6}$.

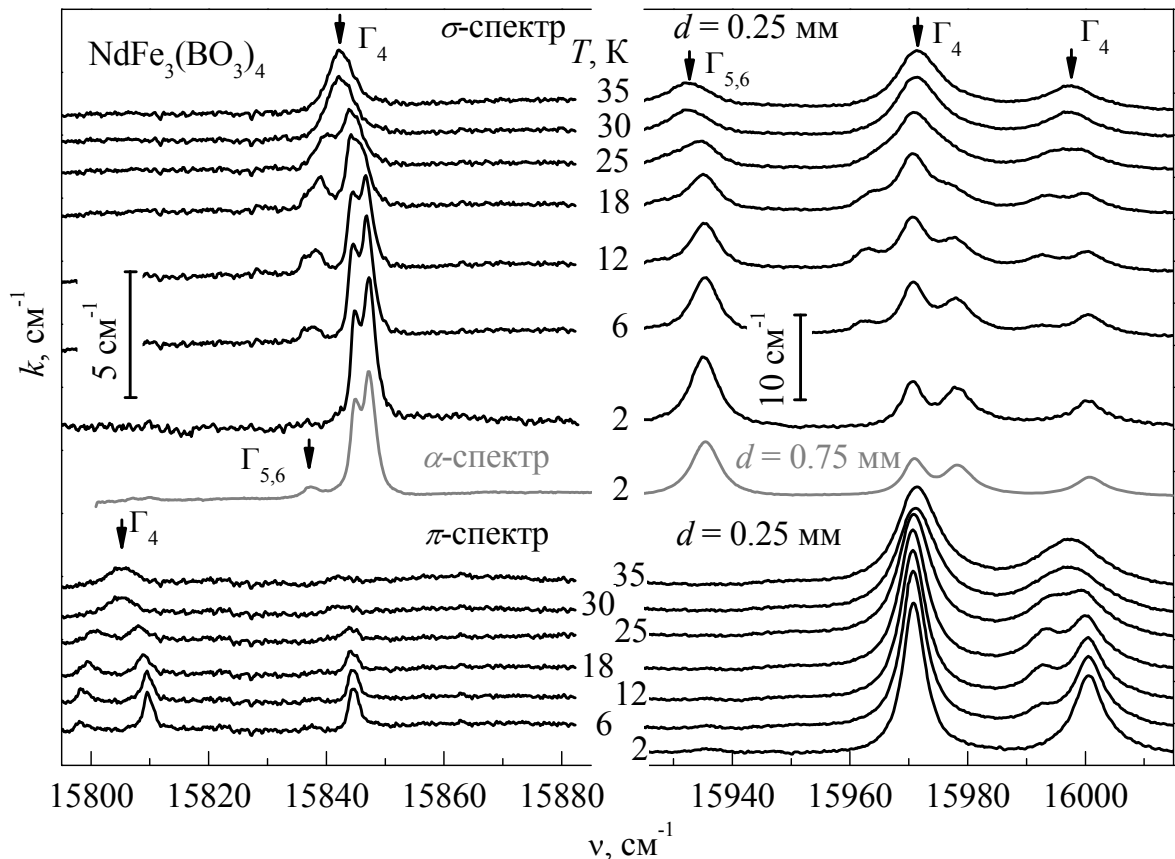


Рис. 6.16. Температурна залежність коефіцієнта поглинання кристала $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в області переходів ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Стрілками показано положення підрівнів в парамагнітній фазі. Вказано також температури, види спектрів (α , π , σ) і товщини (d) зразків.

Ділянка спектра, наведеного на рис. 6.17, містить лінії поглинання, відповідні переходам з основного на три найбільш високочастотні дублети обговорюваного мультиплету ${}^2H_{11/2}$. На рис. 6.17. вони пронумеровані в порядку зростання енергії. Відповідно до класифікації [336], і в повній відповідності з нею, виконуються поляризаційні правила спостереження переходів. Симетрія підрівня «1» відповідає представленню $\Gamma_{5,6}$, а підрівнів «2» і «3» – Γ_4 (рис. 6.16, 6.17).

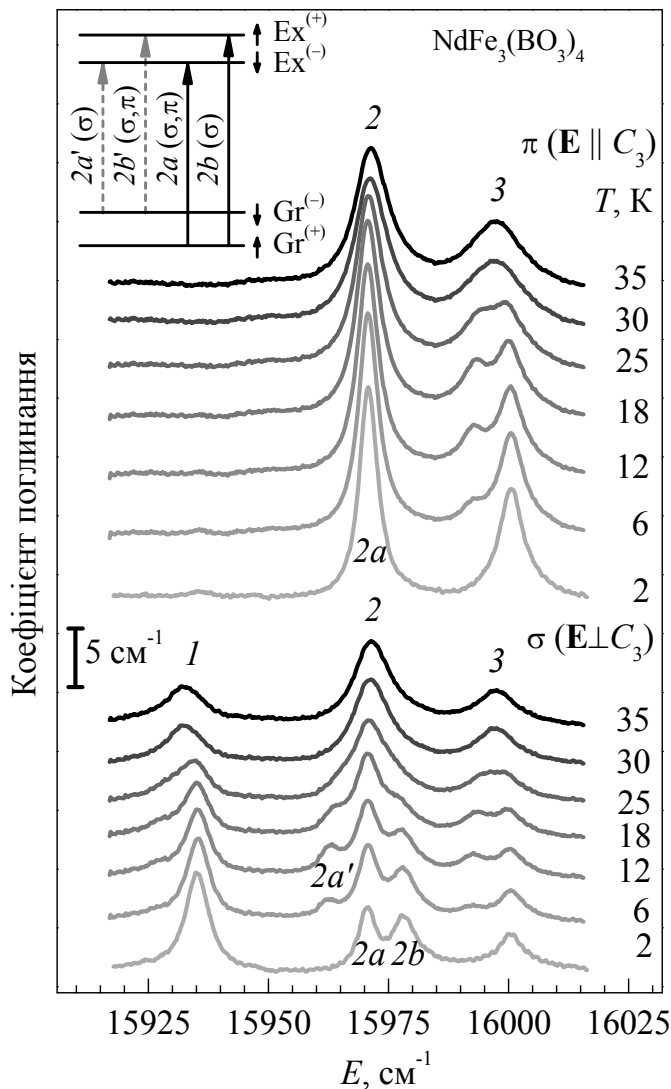


Рис. 6.17. Ділянка спектра поглинання світла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в області оптичних переходів ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ іона Nd^{3+} при різних температурах. На вставці – схема переходів між розщепленими компонентами крамерсових дублетів основного і збудженого підрівня 2.

При переході кристала в магнітовпорядкований стан (T_N 30 К) деякі з дублетів відчувають розщеплення (зняття крамерсова виродження) за рахунок обмінної взаємодії з магнітною підсистемою іонів Fe^{3+} (див. схему на вставці до

рис. 6.17). У разі ліній 1 і 3 помітного розщеплення збудженого стану не відбувається, тому нижче T_N з'являються лише переходи з високоенергетичної компоненти основного дублету, інтенсивність яких зменшується в міру пониження температури. Що стосується лінії 2, то нижче температури магнітного впорядкування вона розщеплюється на три компоненти. Відповідно до [336] і даними власного експерименту, обмінне розщеплення основного стану складає 8.8 см^{-1} , а стану «2» – 7.5 см^{-1} . Через близькість цих значень частоти переходів $2b'$ і $2a$ майже співпадають і тому не можуть бути розділені в спектрі поглинання (див. схему на рис. 6.17).

У π поляризації нижче T_N не спостерігаються переходи $2a'$ і $2b$. Це пов'язано зі специфікою розщеплення в обмінному полі основного і збудженого дублетів. У легкоплосинному антиферромагнітному стані $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ефективне обмінне поле має напрямок, паралельно базисній площині. Виберемо цей напрямок в якості вісі квантування. Звичайні для ефекту Зеемана поляризаційні правила свідчать: перехід без зміни проекції спіну матиме поляризацію вздовж напрямку магнітного поля, а зі зміною – перпендикулярно до нього. Відповідно цьому, одиночна лінія, відповідна компоненті $2a$ (і $2b'$, що збігається з нею за частотою) може спостерігатися в π поляризації тільки в тому випадку, коли обмінна взаємодія з підсистемою заліза в основному і збудженому станах має різний знак, що умовно позначено на вставці рис. 6.17 напрямком стрілок, маркованих компоненти дублетів. Такого роду «інверсія» обмінного розщеплення збуджених дублетів по відношенню до основного вже спостерігалася на інших мультиплетах Nd^{3+} в фероборатах [337, 338]. Цієї ж схемі відповідає польова залежність інтенсивностей поляризованих компонент ліній поглинання крамерсова дублету $2a-2b$ в σ поляризації (див. параграф 6.2.3).

Необхідно відзначити, що при температурі 2 К, при якій проводилися вимірювання в магнітному полі, в спектрі присутні виключно переходи з нижньої компоненти основного крамерсова дублету.

6.2.1.2. Поляризація електронних ліній поглинання.

Поляризація електродіпольного переходу між стартовим рівнем $|b\rangle$ і збудженим $|a\rangle$, визначається матричними елементами дипольного моменту для цих станів $\langle a|\mathbf{p}|b\rangle$. Симетрія цього матричного елемента визначається складом НП групи симетрії позиції в прямому добутку $\Gamma_b \times \Gamma_a^*$, де Γ_b і Γ_a – НП, за якими перетворюються хвильові функції станів $|a\rangle$ і $|b\rangle$.

Для групи D_3 список НП і відповідних базисних функцій приведено в таблиці 6.9. НП Γ_4 і $\Gamma_{5,6}$ відносяться до представлень подвійної групи, яка враховує перетворення в спіновому просторі. Саме ці представлення цікаві в зв'язку з крамерсовим характером іона Nd^{3+} . Всі можливі варіанти переходів між крамерсовими станами в симетрії D_3 перераховані в таблиці 6.10.

Таблиця 6.9. НП групи D_3 і відповідні їм базиси. НП Γ_4 вироджене двічі, НП $\Gamma_{5,6}$ – одномірні комплексно спряжені.

НП D_3	базис
$\Gamma_1 (A_1)$	m_z
$\Gamma_2 (A_2)$	p_z
$\Gamma_3 (E)$	m_x, m_y, p_x, p_y
Γ_4	$\Phi_{+1/2}, \Phi_{-1/2}$
Γ_5	$i\Phi_{+3/2} + \Phi_{-3/2}$
Γ_6	$\Phi_{+3/2} + i\Phi_{-3/2}$

При легкоплощинному впорядкуванні відбувається зниження позиційної симетрії іона. Розглянемо цей процес для симетрії C_2 –максимальної для даного типу впорядкування. Одна з осей 2-го порядку симетрії D_3 при цьому зберігається і стає єдиною віссю групи C_2 . НП групи симетрії C_2 і їх кореляція з НП групи D_3 наведені в таблиці 6.11. Симетрії переходів між крамерсовими станами в моноклінній групі наведені в таблиці 6.12. Тут, слід мати на увазі, що більш низька симетрія C_2 знімає строгу заборону на спостереження деяких

переходів з певними поляризаціями, проте основні риси спектрів продовжують успадковуватися з симетрії D_3 парамагнітної групи кристала, як це зазначено в таблиці 6.11. У магнітовпорядкованому стані (група C_2) знімається також крамерсове виродження енергій станів Γ_3 і Γ_4 , відбувається їх розщеплення. Відповідно, переходи типу $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_4$ ($\varphi_{+1/2} \rightarrow \varphi_{-1/2}$) і $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_3$ ($\varphi_{+1/2} \rightarrow \varphi_{+1/2}$) будуть спостерігатися в різних поляризаціях.

Таблиця 6.10. Поляризації переходів між крамерсовими станами в кристалічному полі D_3 для електро- (**p**) і магнітодипольних (**m**) процесів.

$\Gamma_b \times \Gamma_a^*$	p	m
$\Gamma_5 \times \Gamma_6^* = \Gamma_6 \times \Gamma_5^* = \Gamma_2$	p_z	m_z
$\Gamma_6 \times \Gamma_6^* = \Gamma_5 \times \Gamma_5^* = \Gamma_1$	—	—
$\Gamma_4 \times \Gamma_4^* = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$	p_x, p_y, p_z	m_x, m_y, m_z
$\Gamma_4 \times \Gamma_5^* = \Gamma_4 \times \Gamma_6^* = \Gamma_3$	p_x, p_y	m_x, m_y

Таблиця 6.11. НП групи C_2 і відповідні їм базиси в установці, де головна вісь співпадає з напрямком x в групі D_3 . НП $\Gamma_{3,4}$ – одномірні комплексно спряжені. Приведена кореляція з НП групи D_3 , в скобках указано базисні функції, успадковані в групі C_2 безпосередньо.

НП C_2	базис	НП D_3
$\Gamma_1 (A)$	m_x, p_x	$\Gamma_1, \Gamma_3 (m_x, p_x)$
$\Gamma_2 (B)$	m_y, p_y	$\Gamma_2, \Gamma_3 (m_y, p_y)$
	m_z, p_z	$\Gamma_2 (p_z), \Gamma_3$
Γ_3	$\varphi_{+1/2}$	Γ_4, Γ_5
Γ_4	$\varphi_{-1/2}$	Γ_4, Γ_6

Як показано в таблиці 6.12, переходи між однойменними станами ($\varphi_{+1/2} \rightarrow \varphi_{+1/2}$, $\varphi_{-1/2} \rightarrow \varphi_{-1/2}$) повинні мати поляризацію строго уздовж вектора

антиферромагнетизму – виділеної вісі 2-го порядку кристала. Переходи ж між різнойменними станами ($\varphi_{+1/2} \rightarrow \varphi_{-1/2}$) будуть поляризованими в площині, перпендикулярній осі 2-го порядку. Їх переважна поляризація в межах цієї площини буде як і раніше в основному визначатися симетрією переходу в D_3 .

Таблиця 6.12. Поляризації переходів між крамерсовими станами в рамках симетрії C_2 для електро- (\mathbf{p}) і магнітодипольних (\mathbf{m}) процесів.

$\Gamma_b \times \Gamma_a^*$	\mathbf{p}	\mathbf{m}
$\Gamma_3 \times \Gamma_4^* = \Gamma_4 \times \Gamma_3^* = \Gamma_2$	p_y, p_z	m_y, m_z
$\Gamma_3 \times \Gamma_3^* = \Gamma_4 \times \Gamma_4^* = \Gamma_1$	p_x	m_x

6.2.1.3. Спектри поглинання в зовнішньому магнітному полі.

Дослідження спектрів в магнітному полі проводилося в поперечній зеєманівській геометрії (схема представлена на вставках до рис. 6.18). Зовнішнє поле прикладалося перпендикулярно осі третього порядку кристала. Світло ж поширювалося вздовж осі C_3 і реєструвалося в двох поляризаціях в базисній площині: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$ і $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$. За відсутності магнітного поля спектри для двох напрямків \mathbf{E} в базисній площині збігалися (рис. 6.18).

Серії спектрів в двох поляризаціях в залежності від напруженості магнітного поля показані на рис. 6.18. Видно, що дублети, відповідні лініям 1 і 3, не виявляють помітного розщеплення в полі аж до напруженості 60 кЕ. Це пояснюється тим, що симетрія рівня «1» $\Gamma_{5,6}$ забороняє лінійний поперечний зеєман-ефект ($g_{\perp} \equiv 0$). А для рівня «3» поперечна компонента g -фактора виявилася малою по абсолютній величині ($g_{\perp} = 1.083$) згідно з розрахунками [336]. Експериментально ж не спостерігається не тільки розщеплення лінії 3 в зовнішньому полі, але навіть її розширення.

Розщеплення частот дублету «2» змінюється з ростом напруженості зовнішнього поля нелінійним чином (рис. 6.19). Згідно [336], цьому стану відповідає g -фактор з помітною поперечною компонентою $g_{\perp} = 5.259$.

Нелінійний характер залежності $\Delta E(H)$ дублету «2» пов'язаний з тим, що іон Nd^{3+} відчуває вплив суперпозиції двох полів: ефективного обмінного поля підсистеми заліза і зовнішнього магнітного поля. Незважаючи на низьку симетрію кристала і наявність як мінімум 6 підґраток магнітних моментів Fe^{3+} в антиферомагнітній фазі, немає експериментальних спостережень їх взаємного скосу за відсутності магнітного поля. Довгоперіодична гелікоїда, що виникає при температурах нижче $T_{IC} = 13.5$ К [336], помітним чином не повинна позначатися на локальних взаємодіях між найближчими обмінно-зв'язаними сусідніми іонами. Згідно [336] магнітні моменти Nd^{3+} в основному стані орієнтовані колінеарно магнітним моментам Fe^{3+} . Відповідно, обмінне поле \mathbf{H}_{Fe} на рідкісноземельних іонах направлено колінеарно вектору антиферомагнетизму \mathbf{L}_{Fe} залізної підсистеми, як в основному, так і в збудженому станах. При $H_{\text{sf}} \approx 9$ кЕ кристал переходить в спін-флоп фазу, при цьому \mathbf{L}_{Fe} орієнтується в базисній площині перпендикулярно зовнішньому полю [333]; з цього моменту обмінне поле, що діє на іон Nd^{3+} , $\mathbf{H}_{\text{Fe}} \perp \mathbf{H}$. Через велику константу обмінної Fe-Fe взаємодії ($H_E \sim 700$ кЕ) [304, 348] в першому наближенні можна знехтувати скосом магнітних моментів підґраток заліза. Розщеплення дублету «2», таким чином, буде описуватися виразом:

$$\Delta E = \mu_B g_{\perp} \sqrt{H_{\text{Fe}}^2 + H^2}. \quad (6.7)$$

На рис. 6.19 представлена апроксимація експериментальних даних $\Delta E(H)$ залежністю (6.7). Строго кажучи, вона може бути застосована при $H = 0$ і $H > H_{\text{sf}}$. При $H < H_{\text{sf}}$ необхідно враховувати локальні кути між моментами Fe^{3+} , Nd^{3+} і зовнішнім полем в гелікоїді, однак малість H_{sf} в порівнянні з H_{Fe} в цьому діапазоні значень полів не приводить до спостереження істотного відхилення експериментального $\Delta E(H)$ від кривої (6.7). З найкращою підгонки параметрів були визначені g -фактор і величина обмінного поля для збудженого стану «2». За цими даними $g_{\perp} = 5.65$ (що близько до значення 5.259, розрахованому в [336]) і $H_{\text{Fe}} = 28$ кЕ.

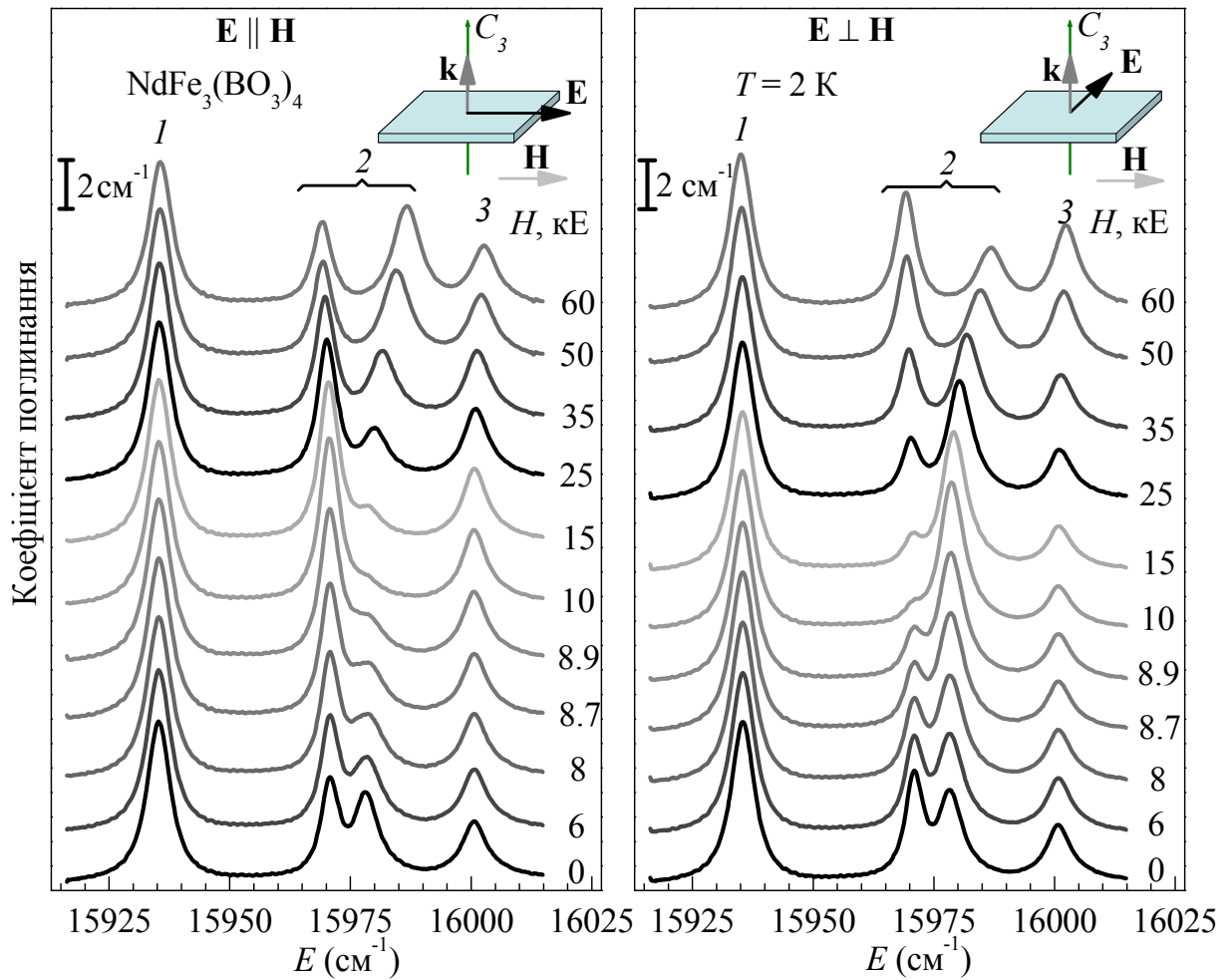


Рис. 6.18. Спектри поглинання $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ у зовнішньому магнітному полі $\mathbf{H} \perp C_3$ в двох поляризаціях в базисній площині кристала. $T = 2$ К. На вставках – геометрія експерименту.

6.2.2. Експериментальні залежності інтенсивностей поляризованих компонент від магнітного поля.

Як видно з рис. 6.18, інтенсивності ліній 1 і 3 дуже слабо змінюються з ростом напруженості зовнішнього поля. У той же час інтенсивності обмінно-розщеплених компонент дублету «2» демонструють істотні зміни. В міру наближення до спін-флоп переходу одна з компонент слабшає і при H_{sf} практично зникає, в той час як інтенсивність іншої компоненти значно збільшується. З подальшим зростанням поля (при $H > H_{sf}$) зміни відбуваються в зворотному напрямку. При цьому картини еволюції інтенсивностей, які спостерігаються в поляризаціях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$ і $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$, дзеркально симетричні по

відношенню одна до одної. Залежності інтегральних інтенсивностей поляризованих компонент ліній $2a$ і $2b$ від напруженості магнітного поля представлені на рис. 6.20.

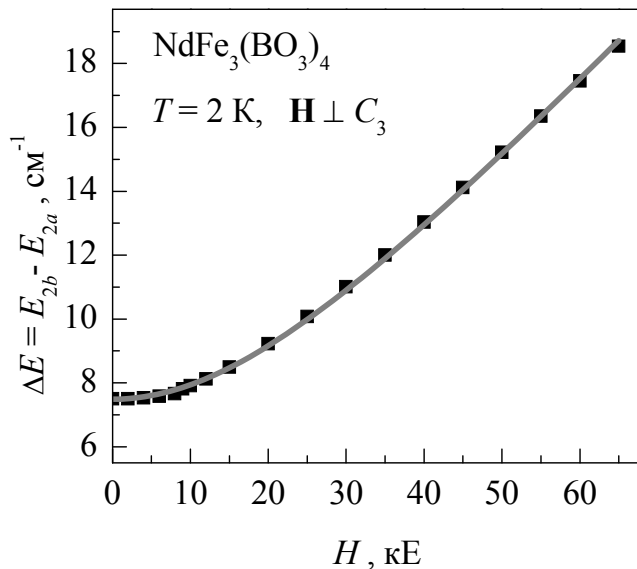


Рис. 6.19. Залежність величини розщеплення дублету 2 від напруженості зовнішнього магнітного поля. $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$, $T = 2$ К. Точки – експеримент, суцільна лінія – екстраполяція залежністю (6.7).

Характерною особливістю ефекту «перекачування» інтенсивностей є те, що сумарна інтенсивність кожної з ліній, $I(\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}) + I(\mathbf{E} \perp \mathbf{H})$, практично не змінюється в залежності від зовнішнього поля в спін-флоп фазі (рис. 6.21). Такий же результат виходить при реєстрації спектрів поглинання при $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}_3$ в неполяризованому світлі.

6.2.3. Модельний опис польових залежностей поляризованих компонент переходу 2.

Для побудови напівемпіричної моделі, яка описує експериментально спостережувану польову залежність поляризованих компонент ліній поглинання переходу 2, можна виходити з одноіонного наближення. Тобто вважається, що оптичні властивості кристала, пов'язані з обговорюваними смугами поглинання, формуються в системі невзаємодіючих між собою рідкісноземельних центрів Nd^{3+} , які в спін-флоп фазі поділяються на дві еквівалентні «антиферомагнітні» підгратки, що відрізняються антипаралельними напрямками \mathbf{H}_{Fe} . При цьому

зовнішнє поле \mathbf{H} для обох підґраток однакове. Напрямок ефективного поля $\mathbf{H}_{1,2}^{eff} = \pm \mathbf{H}_{Fe} + \mathbf{H}$ формує напрямок магнітного моменту для відповідного стану, основного або збудженого, в обох підґратках.

Під інтенсивністю лінії поглинання розуміється величина $I = \int_0^\infty k(\omega) d\omega$, де $k(\omega)$ – експериментально виміряна спектральна залежність коефіцієнта поглинання в контурі смуги (лінії). У свою чергу, I пропорційна силі осцилятора дипольного переходу, з яким пов'язана ця смуга. Спочатку необхідно визначити зв'язок «локальних» оптичних параметрів кожного з центрів з оптикою кристала в цілому.

Наявність локального ефективного магнітного поля на рідкісноземельному центрі порушує одноосьову симетрію його оптичних властивостей, приводячи до виникнення локальної осі анізотропії для поляризованості в базисній площині кристала. Природно пов'язати цю вісь з напрямком магнітного моменту. Тут, однак, криється головна складність опису, оскільки в основному і збудженому станах, як було згадано вище, величини обмінних полів виявляються різними. Мало того, їх напрямки для основного стану і обговорюваного стану «2» протилежні. Однак, формально неважливо, яким конкретним чином локальна вісь буде пов'язана з магнітними моментами в основному і збудженому станах, важливо, що цей зв'язок буде однаковим для двох підґраток рідкісноземельних іонів, виходячи з симетрії задачі. Локальні осі різних підґраток будуть відхилені від напрямку \mathbf{H} на кут $\pm\theta$. Цей кут також є функцією зовнішнього поля. Якщо характеризувати поглинання для кожної з підґраток її «парціальними» коефіцієнтами поглинання $k_p(\omega)$ і $k_s(\omega)$, де індекс p позначає поляризацію світла уздовж локальної осі підґратки, а s – перпендикулярно їй, то можна показати, що глобальні коефіцієнти поглинання для кристала в цілому виражаться через них наступним чином:

$$k_X(\omega) = 2(k_p(\omega) \cos^2 \theta + k_s(\omega) \sin^2 \theta),$$

$$k_y(\omega) = 2(k_p(\omega)\sin^2\theta + k_s(\omega)\cos^2\theta). \quad (6.8)$$

Тут прийнято, що зовнішнє поле \mathbf{H} спрямоване вздовж осі X лабораторної системи координат, вісь Y перпендикулярна \mathbf{H} і осі кристала C_3 . Поява множника 2 в правих частинах виразів (6.8) пов'язано з тим, що кожна з підґраток має вдвічі меншу густину рідкісноземельних іонів, ніж кристал в цілому. З (6.8), зокрема видно, що для обчислення інтенсивностей поляризованих компонент смуг поглинання кристала на підставі уявлень про поведінку локальних (підґраткових) дипольних моментів переходів, потрібно визначити квадрати модулів проєкцій останніх на осі лабораторної системи координат X і Y .

Вважатимемо, що в силу ізотропії g -фактора в базисній площині XU кристала, магнітні моменти колінеарні повному ефективному магнітному полю на іоні, яке складається з «обмінної» і зовнішньої складових, перпендикулярних одна до одної. Дублетна структура спектра станів крамерсова іона дозволяє описувати його псевдоспіновою змінною $\mu = 1/2$. Будемо представляти цю величину у вигляді класичного вектора фіксованої довжини, що має той же напрямок, що і магнітний момент, пов'язаний з нею. Рисунок 6.22 являє собою схему із зображенням напрямків кутових моментів основного стану μ_0 і збудженого розщепленого дублету стану «2» μ_a і μ_b для однієї з підґраток. На ньому також показані напрямки локальних осей, їх позначення і позначення кутів, які використовуються в обчисленнях.

При малій напруженості зовнішнього поля (рис. 6.22(a)) всі кутові моменти практично колінеарні, і в локальних осях рідкісноземельного іона реалізується майже непорушена зееманівська геометрія. Перехід $\mu_0 \rightarrow \mu_a$ відповідає переходу зі зміною проєкції кутового моменту, тобто зееманівській σ компоненті, поляризація якої в поперечній геометрії спостереження перпендикулярна напрямку магнітного поля. В даному випадку вона близька до напрямку осі X . Для другої компоненти $\mu_0 \rightarrow \mu_b$ зміни проєкції кутового моменту немає, і це випадок π компоненти, поляризованої вздовж осі Y . При збільшенні

напруженості зовнішнього поля між напрямками моментів в основному і збуджених станах кути змінюються істотно (рис. 6.22(б)). Для прив'язки локальної системи координат, описуваної осями u і v , до напрямків кутових моментів станів «0» і «2» використовуються бісектриси кутів між моментами μ_0 - μ_a і μ_0 - μ_b , відповідно.

Переходи $\mu_0 \rightarrow \mu_a$, $\mu_0 \rightarrow \mu_b$ будуть надалі позначатися відповідними індексами a і b . Дипольні моменти переходів, що відповідають основним (таким що слідує «зеєманівським» правилам поляризації) компонентам мають наступний вираз:

$$d_{a,u} = d_a \cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2}, \quad d_{b,v} = d_b \cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2}. \quad (6-9)$$

Відхилення від колінеарності у взаємній орієнтації моментів μ_0 і μ_a (μ_b) повинно призводити до порушення строго зеєманівських правил відбору по поляризації, тобто до появи перпендикулярної компоненти, амплітуда якої зростає в міру збільшення скосу:

$$d_{a,v} = e^{i\varphi} d_a \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2}, \quad d_{b,u} = e^{i\psi} d_b \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2}. \quad (6-10)$$

Це припущення носить емпіричний характер, пов'язаний, як буде видно надалі, з експериментально спостережуваним збереженням сумарної інтенсивності смуг поглинання в двох взаємно перпендикулярних поляризаціях. У виразах (6-9) і (6-10) відразу введені фазові зсуви між u і v поляризаціями переходів.

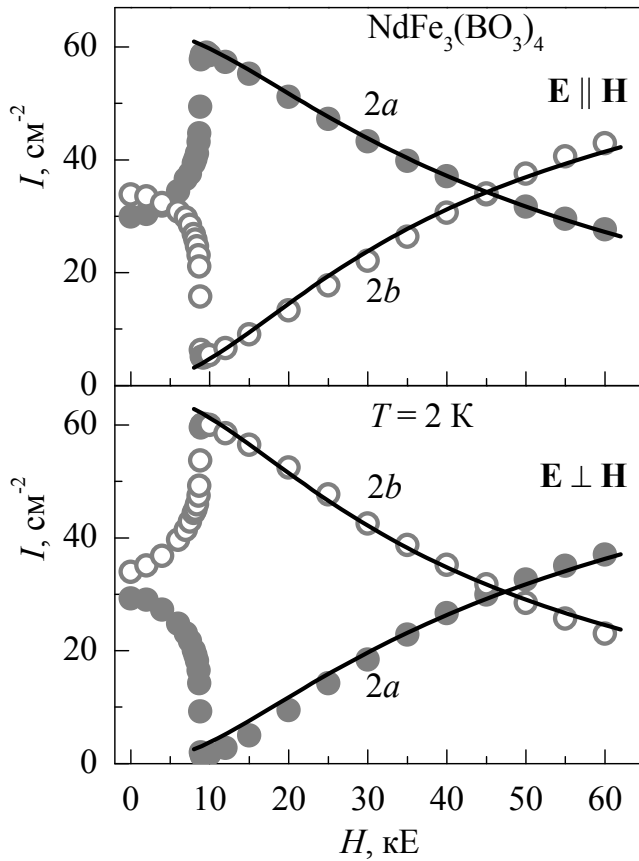


Рис. 6.20. Залежність інтенсивностей ліній 2a і 2b від напруженості магнітного поля $\mathbf{H} \perp C_3$ в двох поляризаціях. Суцільні криві – апроксимація співвідношеннями (6.12) і (6.13).

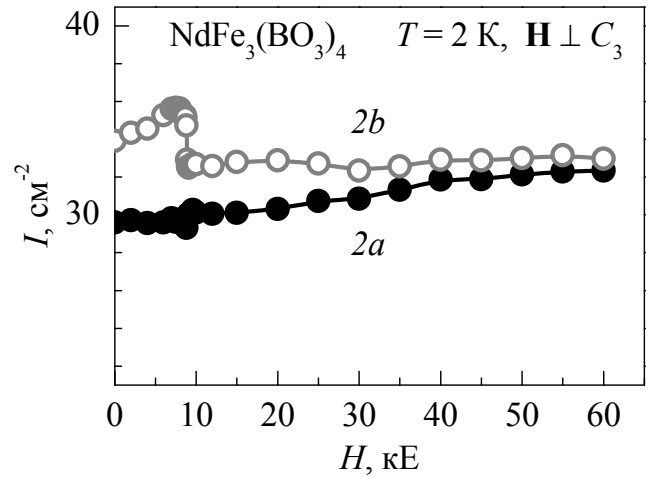


Рис. 6.21. Залежності експериментальних сумарних інтенсивностей $I(\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}) + I(\mathbf{E} \perp \mathbf{H})$ ліній 2a і 2b від напруженості магнітного поля.

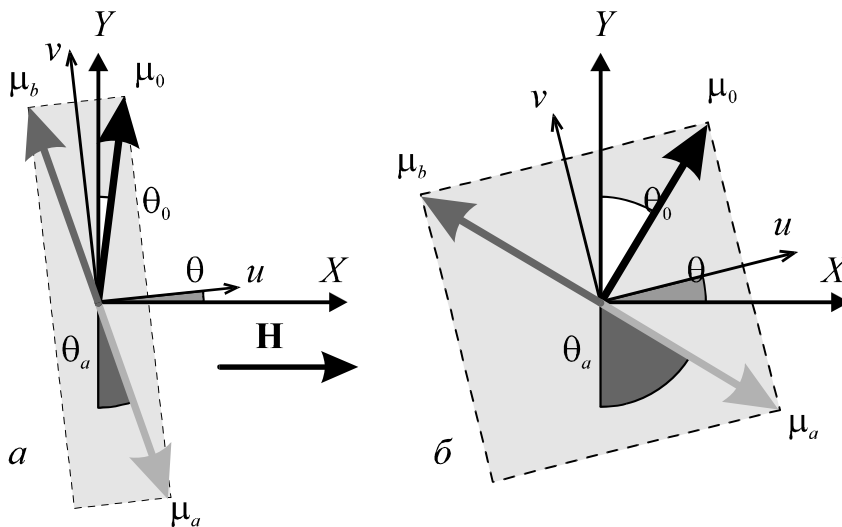


Рис. 6.22. Взаємні напрями кутових моментів основного стану (μ_0) і компонентів збудженого стану «2» (μ_a і μ_b), зовнішнього магнітного поля \mathbf{H} , осей лабораторної системи координат (X, Y) і локальних осей (u, v) .

В проєкціях на осі лабораторної системи координат дипольні моменти переходів будуть мати наступне представлення:

$$d_{a,X} = d_{a,u} \cos \theta - d_{a,v} \sin \theta = d_a \left(\cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos \theta - e^{i\varphi} \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin \theta \right),$$

$$d_{a,Y} = d_{a,u} \sin \theta + d_{a,v} \cos \theta = d_a \left(\cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin \theta + e^{i\varphi} \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos \theta \right).$$

$$d_{b,X} = d_{b,u} \cos \theta - d_{b,v} \sin \theta = d_b \left(e^{i\psi} \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos \theta - \cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin \theta \right),$$

$$d_{b,Y} = d_{b,u} \sin \theta + d_{b,v} \cos \theta = d_b \left(e^{i\psi} \sin \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin \theta + \cos \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos \theta \right).$$

Для інтенсивностей переходів одержуємо:

$$I_{a,X} = I_a \left(\cos^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos^2 \theta + \sin^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin^2 \theta - \frac{1}{2} \cos \varphi \sin(\theta_a + \theta_0) \sin 2\theta \right),$$

$$I_{a,Y} = I_a \left(\cos^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin^2 \theta + \sin^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \cos \varphi \sin(\theta_a + \theta_0) \sin 2\theta \right),$$

$$I_{b,X} = I_b \left(\cos^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin^2 \theta + \sin^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \cos \psi \sin(\theta_a + \theta_0) \sin 2\theta \right),$$

$$I_{b,Y} = I_b \left(\cos^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \cos^2 \theta + \sin^2 \frac{\theta_a + \theta_0}{2} \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \cos \psi \sin(\theta_a + \theta_0) \sin 2\theta \right). \quad (6.11)$$

З (6.11) слідує, що сума інтенсивностей X і Y компонент для кожного з переходів зберігається, що з хорошою точністю слідує з експерименту. Також видно, що поведінка X і Y компонент для двох переходів носить взаємний характер, відповідній заміні X на Y та навпаки. Подальші перетворення встановлюють зв'язок кутів і напруженості поля. Нехай ефективне поле обміну в основному стані позначається як H_{Fe0} , а поле для збудженого дублету як H_{Fe2} . Крім того, згадаємо, що кут θ у виразах вище пов'язаний з кутами θ_0 і θ_a співвідношенням

$\theta = (\theta_a - \theta_0)/2$. При цьому $\tan \theta_0 = H/H_{\text{Fe}0}$, $\tan \theta_a = H/H_{\text{Fe}2}$, що дає можливість переписати (6.11) у наступному вигляді:

$$I_{a,X} = I_a \frac{1}{2} (\cos^2 \theta_a (1 + \alpha) + \cos^2 \theta_0 (1 - \alpha)) = I_a \frac{1}{2} \left(\frac{H_{\text{Fe}2}^2 (1 + \alpha)}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H_{\text{Fe}0}^2 (1 - \alpha)}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right),$$

$$I_{a,Y} = I_a \frac{1}{2} (\sin^2 \theta_a (1 + \alpha) + \sin^2 \theta_0 (1 - \alpha)) = I_a \frac{1}{2} \left(\frac{H^2 (1 + \alpha)}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H^2 (1 - \alpha)}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right), \quad (6.12)$$

де параметр $\alpha = \cos \varphi$. Для лінії $2b$ одержуємо аналогічно:

$$I_{b,X} = I_b \frac{1}{2} \left(\frac{H^2 (1 - \beta)}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H^2 (1 + \beta)}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right), \quad I_{b,Y} = I_b \frac{1}{2} \left(\frac{H_{\text{Fe}2}^2 (1 - \beta)}{H_{\text{Fe}2}^2 + H^2} + \frac{H_{\text{Fe}0}^2 (1 + \beta)}{H_{\text{Fe}0}^2 + H^2} \right). \quad (6.13)$$

Тут $\beta = \cos \psi$.

За допомогою співвідношень (6.12) і (6.13) досягається досить коректний опис експериментальних залежностей з одним і тим же набором параметрів для двох поляризацій кожної з компонент a і b крамерсова дублету «2» (див. рис. 6.20). При цьому параметри α і β малі, або можуть взагалі бути покладеними рівними 0. Величина обмінного поля $H_{\text{Fe}2} = 28$ кЕ збудженого стану «2», що входить в (6.12) і (6.13), не є підгінним параметром, вона отримана незалежно з експериментально спостереженої залежності розщеплення дублету в магнітному полі (див. параграф 6.2.1.3). Напруженість обмінного поля в основному стані $H_{\text{Fe}0} = 78.8$ кЕ, що також входить у вирази (6.12) і (6.13), отримано в [336] зі спостереженого розщеплення основного стану та розрахункового $g_{\perp 0}$. Фактично, підгінними є тільки дві амплітуди I_a і I_b .

З формул (6.12) і (6.13) видно, що роль параметрів α і β проявляється в перенормуванні ваг доданків типу $\frac{H^2}{H_{\text{Fe}i}^2 + H^2}$, де індекс $i = 0, 2$ нумерує обмінні

поля в основному та збудженому станах, відповідно. Якщо ці параметри покласти рівними нулю, то напруженість магнітного поля, в якому порівнюються інтенсивності двох компонент ліній $2a$ і $2b$, відповідає середньгеометричному від обмінних полів в основному і збудженому станах $H_{I_x=I_y} = \sqrt{H_{Fe0} H_{Fe2}}$. При цій напруженості зовнішнього поля $\mu_0 \perp \mu_{a,b}$.

Висновки

У низькочастотних (діапазон граткових фононів) спектрах ІЧ відбиття Tb, Gd, і Sm представників сімейства рідкісноземельних фероборатів виявлені всі передбачені теоретико-груповим аналізом полярні моди $11E \oplus 8A_2$ високотемпературної фази $R32$. На підставі якісного аналізу типів руху компонент кристалічної структури в коливальних модах для 9-ти з них знайдена можлива відповідність з лініями поглинання в експериментальних спектрах кристалів.

Досліджено трансформацію фононних спектрів Tb і Gd представників сімейства при структурному переході в низькотемпературну $P3_121$ фазу, що характеризується потроєнням об'єму примітивної комірки. Виявлено більшість з передбачуваних фононів, що походять з границь високотемпературної ЗБ. Зокрема, з урахуванням раманівських даних [291] в низькотемпературному діапазоні граткових коливань $TbFe_3(VO_3)_4$ виявлено 33 з 35-ти мод симетрії E , що допускаються теоретико-груповим аналізом [292].

В спектрах ІЧ відбиття Tb і Sm представників сімейства фероборатів виявлено смуги електронної природи, пов'язані з переходами між підрівнями розщеплених кристалічним полем основних мультиплетів рідкісноземельних іонів. Сам по собі прояв цих заборонених по парності переходів в ІЧ спектрах є нетривіальним результатом. Породжувальною причиною, найімовірніше, є електрон-фононна взаємодія, що призводить до гібридизації (резонансу) екситонних і полярних фононних збуджень з близькими енергіями.

У феробораті $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ виявлена незвичайна поведінка поляризованих компонент смуг поглинання, пов'язаних з оптичним переходом ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ іона Nd^{3+} . У магнітовпорядкованому стані дублетні підрівні основного та збуджених станів Nd^{3+} розщеплені $f-d$ обмінною взаємодією з підсистемою іонів Fe^{3+} , що має впорядкування типу «легка площина». При прикладенні зовнішнього магнітного поля $H > 9$ кЕ в цій площині створюється нетривіальна структура напруженостей і напрямків ефективних магнітних полів для різних електронних станів іона Nd^{3+} . Відображенням цієї картини і є складна залежність інтенсивностей поляризованих компонент смуг поглинання від зовнішнього магнітного поля. На думку автора, це явище відноситься до особливого випадку поперечного ефекту Зеемана, в якому напрямки магнітних моментів стартового і кінцевого рівнів електронного переходу не є колінеарними між собою і напрямком зовнішнього поля. Причому величина неколінеарності може варіюватися в певних межах зміною напруженості зовнішнього поля.

Запропонована напівемпірична модель дозволила описати експериментальні польові залежності інтенсивностей поляризованих компонент ліній поглинання крамерсова дублету $15971\text{-}15978 \text{ см}^{-1}$. При цьому модельна формула не містить підгінних параметрів, крім масштабних коефіцієнтів. Параметри обмінних полів основного і збудженого станів, що входять в формулу, визначені незалежно.

РОЗДІЛ 7
МАГНЕТИЗМ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ
АНТИФЕРОМАГНЕТИКІВ З ЕЛЕМЕНТАМИ ГЕОМЕТРИЧНОЇ
ФРУСТРАЦІЇ

У цьому розділі представлені результати раманівських досліджень двох сполук, що відносяться до абсолютно різних сімейств. Кристал $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ містить у своїй структурі ланцюжки трикутних магнітних кластерів, з'єднаних по загальними вершинами (на зразок зубів пилки). Кристал же монометалічного варвікіту Mn_2OVO_3 – це сполука, в якій ланцюжки мають більш складну стрічкову структуру. Стрічки вміщують чотири напрямні, на яких іони Mn розташовуються так, що мережа обмінних шляхів між ними також є трикутною. Тобто це – геометрично фрустровані системи. Крім того, спінові моменти парамагнітних іонів, які входять до їх складу, далекі від квантових. У першому випадку це Fe^{3+} ($S = 5/2$), у другому – Mn^{3+} ($S = 2$) і Mn^{2+} ($S = 5/2$). Спільною рисою цих структур виявляється присутність в спектрах спінових хвиль мод з пласкою дисперсією (flat band). Причому і однієї й іншої системам властива характерна риса – високоенергетичні спин-хвильові гілки з малою дисперсією, що відщеплені від решти спектра енергетичною щілиною.

7.1. Спінова динаміка в умовах реалізації пласких мод і її відгук в фононних аномаліях $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ – системі з пилкоподібними ланцюжками парамагнітних іонів.

Великий інтерес представляють магнітні квантові системи з добре відомими основними станами і складними спектрами збуджень. Однією з таких систем є антиферомагнітний пилкоподібний ланцюжок, або Δ -ланцюжок – одномірна система з топологією антиферомагнітно взаємодіючих спінів в трикутниках, пов'язаних між собою загальним кутом. На відміну від багатьох інших фрустрованих систем, основний стан ідеального пилкоподібного ланцюжка $S = 1/2$ з обмінним зв'язком J_{bb} між спінами основи і J_{bv} вершинних

спінів зі спінами основи в наближенні взаємодії тільки найближчих сусідів точно відомо [349, 350, 351]. Воно являє собою дворазово вироджену суперпозицію спінових синглетів на кожній «лівій» або кожній «правій» парі спінів. Пилкоподібний ланцюжок з $J_{bb} = J_{bv} = J$ має невелику бездисперсійну щілину $\Delta = 0.215 J$ [350, 351, 352] з найнижчими збудженнями, створюваними парами «кінк-антикінк». Це топологічні дефекти зі спіном $S = 1/2$. Подальші дослідження були присвячені виявленню різних основних станів в залежності від співвідношення J_{bb} / J_{bv} [352], характеру обмінної взаємодії (ізінговської або гейзенбергівської), зв'язку з ґратковими ступенями свободи [353, 354], взаємодії Дзялошинського-Морія (ДМ) [355] або розподіли різних спінів в вершинах трикутних структур [356].

Топологія пилкоподібної ґратки передбачає наявність магнітних іонів як мінімум в двох різних позиціях (Wyckoff position). Таким чином, взаємодія між різними магнітними параметрами порядку і геометричною фрустрацією може породжувати багату магнітну фазову діаграму. Легкість переходу між різними 3D упорядкованими основними станами має визначатися складною і незвичайною спіною динамікою із залученням декількох низькоенергетичних магнонних мод. Останні можуть виникати з плоских мод з нульовою енергією, що активуються за рахунок невеликого відхилення щодо величин обмінних взаємодій в порівнянні з ідеальною пилкоподібною структурою. В класичній границі деякі модельні пилкоподібні системи містять плоскі моди з нульовою енергією, схожі на моди антиферомагнітної ґратки кагоме [357, 358]. Сильно корельовані системи з плоскими модами і локалізованими магнонними станами в сильних магнітних полях є предметом інтенсивних досліджень (див. посилання в огляді [359]), оскільки плоскі моди пропонують багатообіцяючі можливості по управлінню поширенням хвиль будь-якого походження [360, 361, 362]. Вони, тому, представляють великий інтерес для розробки пристроїв магноніки [363]. Нещодавно повідомлялося про специфічне інгібування транспорту в пристрої, заснованому на пилкоподібній фотонній ґратці, і спостереженні плоскої сильно

виродженої моди [364]. У феромагнетику з ґраткою кагоме за відсутності магнітних полів спостерігалася високоенергетична бездисперсійна пласка маґнонна мода [365].

Незважаючи на численні теоретичні розрахунки і передбачення, існує лише невелика кількість відповідних експериментальних реалізацій. Вони включають в себе: деляфосит $\text{YCuO}_{2.5}$ [366, 367], олівіни ZnL_2S_4 ($L = \text{Er, Tm, Yb}$) [368], Mn_2GeO_4 [369, 370, 371], евхроїт $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [372], CuFe_2Ge_2 [373], оксиарсенат $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ [374] і наноторн $[\text{Fe}_{10}\text{Gd}_{10}(\text{Me-tea})_{10}(\text{Me-teaH})_{10}(\text{NO}_3)_{10}]\cdot 20\text{MeCN}$ [375]. В усіх цих сполуках є пилкоподібні ланцюжки з магнітних іонів, в яких реалізуються різні випадки складної поведінки магнітної підсистеми. Дальній магнітний порядок експериментально не виявлено навіть при дуже низьких температурах в $\text{YCuO}_{2.5}$, ZnL_2S_4 і $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ велика спінова щілина $\Delta_0 = 90 \pm 5$ К виявлена по даним ЯМР, а проміжна $\Delta_M \approx 65$ К по вимірам намагніченості в сильному полі [372].

Що стосується 3D впорядкованих основних станів, то найбільш яскравим представником є Mn_2GeO_4 з $T_{N1} = 47$ К і додатковими магнітними переходами I роду при $T_{N2} = 17$ К і $T_{N3} = 5.5$ К [369, 370, 371]. В ньому магнітна структура в мультифероїчному стані може роздивлятися як 2-Q нахилена конічна спіраль. Сполука $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ з пилкоподібними ланцюжками впорядкована антиферомагнітно (АФМ) нижче $T_N = 25$ К. В ньому зовнішнє магнітне поле індукує перехід в феримагнітний стан. Дифракція нейтронів в CuFe_2Ge_2 виявила АФМ порядок нижче ≈ 175 К і неспівмірну спінову структуру нижче ≈ 125 К [373].

У даному параграфі повідомляється про раманівські дослідження нової сполуки, оксоселеніта заліза $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, що відноситься до структур з пилкоподібними ланцюжками парамагнітних іонів [376, 377]. На відміну від перерахованих вище сполук з пилкоподібними ланцюжками, його магнітна сприйнятливості вище $T_c \sim 105$ К не описується законом Кюрі-Вейсса, що свідчить про збереження низьковимірних кореляцій в парамагнітній області. На

цьому наголошує близькість $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ до квантової критичної точки. Нижче T_c сприйнятливість слідує антиферомагнітній поведінці. Спостерігається кілька фононних аномалій, пов'язаних з початком 3D магнітного впорядкування в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$. Розрахунки динаміки ґратки підтверджують магнітопружний зв'язок для деяких мод. Нижче T_c в раманівських спектрах спостерігається кілька добре поляризованих і відносно вузьких смуг з різними енергіями. Вони ототожнюються з двомагнотними процесами розсіяння світла за участю квазічастинок, в тому числі, зі слабкодисперсних (пласких) магнотних гілок. Виявлено, що в спектрі спінових хвиль зберігаються дворазово і чотирьохразово вироджені майже пласкі моди в $k_y k_z$ площині імпульсів, не чутливі до міжланцюжкових обмінних взаємодій, які забезпечують 3D впорядкування. Крім того, продемонстровано, що це впорядкування може розвиватися зі стану флуктуючого валентного зв'язку як наслідок специфічних співвідношень між константами обмінних взаємодій.

7.1.1. Експериментальні результати.

Сполука $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ кристалізується в орторомбічну структуру [378], що має симетрію $R\bar{3}cn$ (№ 56) із $z = 8$ формульних одиниць в елементарній комірці ($a = 6.571(4)$, $b = 12.83(1)$ і $c = 13.28(1)$ Å). В структурі кристала виділяються ланцюжки зв'язаних вершинами трикутних кластерів парамагнітних іонів Fe^{3+} ($S = 5/2$), що займають три різні кристалографічні позиції (Fe1, Fe2 і Fe3). В центрі кожного такого трикутника розташовується один іон O^{2-} . Останні кисневі атоми входять в состав молекулярних іонів $(\text{SeO}_3)^{2-}$. Разом з іоном в центрі трикутників вони формують октаедричну координацію для Fe1 і Fe3 і тетраедричну для Fe2. Пилкоподібні ланцюжки простягаються в кристалі вздовж напрямку a (рис. 7.1(a)). Трикутні «зубці» пилкоподібних ланцюжків знакомітно нахилені по відношенню до площин bc і ac , як показано на рис. 7.1(б).

Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ досліджувалася при прикладанні магнітного поля напруженістю 1 кЕ вздовж (χ_{\parallel}) і перпендикулярно (χ_{\perp}) напрямку магнітних ланцюжків (рис. 7.1(в)). Як показує експеримент, при високих температурах криві, отримані в умовах відсутності зовнішнього поля при охолодженні (ZFC) і при охолодженні в полі (FC) збігаються. При зниженні температури сприйнятливості зростають, досягаючи насичення при $T \approx 120$ К. Це область температур, що безпосередньо примикає до температури ФП, мабуть, демонструє прояв кореляцій ближнього порядку. З залежності зворотної сприйнятливості при температурах вище T_c (рис. 7.1(г)) видно, що спостерігається істотне відхилення від закону Кюрі-Вейсса в широкому інтервалі високих температур. Нижче T_c сполука демонструє ФП в 3D магнітовпорядкований стан. Вимірювання теплоємності підтверджують цей факт наявністю піка на температурній залежності (вставка на рис. 7.1(г)). Низькотемпературна магнітна сприйнятливості кінчна, що відповідає антиферромагнітному характеру впорядкованої фази. Залежність $\chi_{\perp}(T)$, що реєструється від охолодженого в нульовому магнітному полі зразка, має гострий пік безпосередньо нижче T_c (рис. 7.1(в)), що може бути пов'язано із спін-флоп-подібним магнітним перетворенням у вимірювальному полі. Різке зростання $\chi_{\perp}(T)$ нижче 110 К свідчить про можливу присутність слабого ферромагнітного моменту перпендикулярно напрямку ланцюжків в кристалі.

Для аналізу зв'язку між спіновими і гратковими ступенями свободи актуальними є детальні дані про коливальні властивості кристала. Для $R\text{scn}$ орторомбічної структури $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ з трьома типами іонів Fe^{3+} , які розташовані в $4c$, $4d$ і $8e$ позиціях, і спільної позиції $8e$ для всіх інших іонів O^{2-} і Se^{6+} [378], фактор-груповий аналіз дає:

$$\Gamma_{\text{optical}} = 32A_g + 32B_{1g} + 34B_{2g} + 34B_{3g} + 32A_u + 31B_{1u} + 33B_{2u} + 33B_{3u} ,$$

$$\Gamma_{\text{acoustic}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} .$$

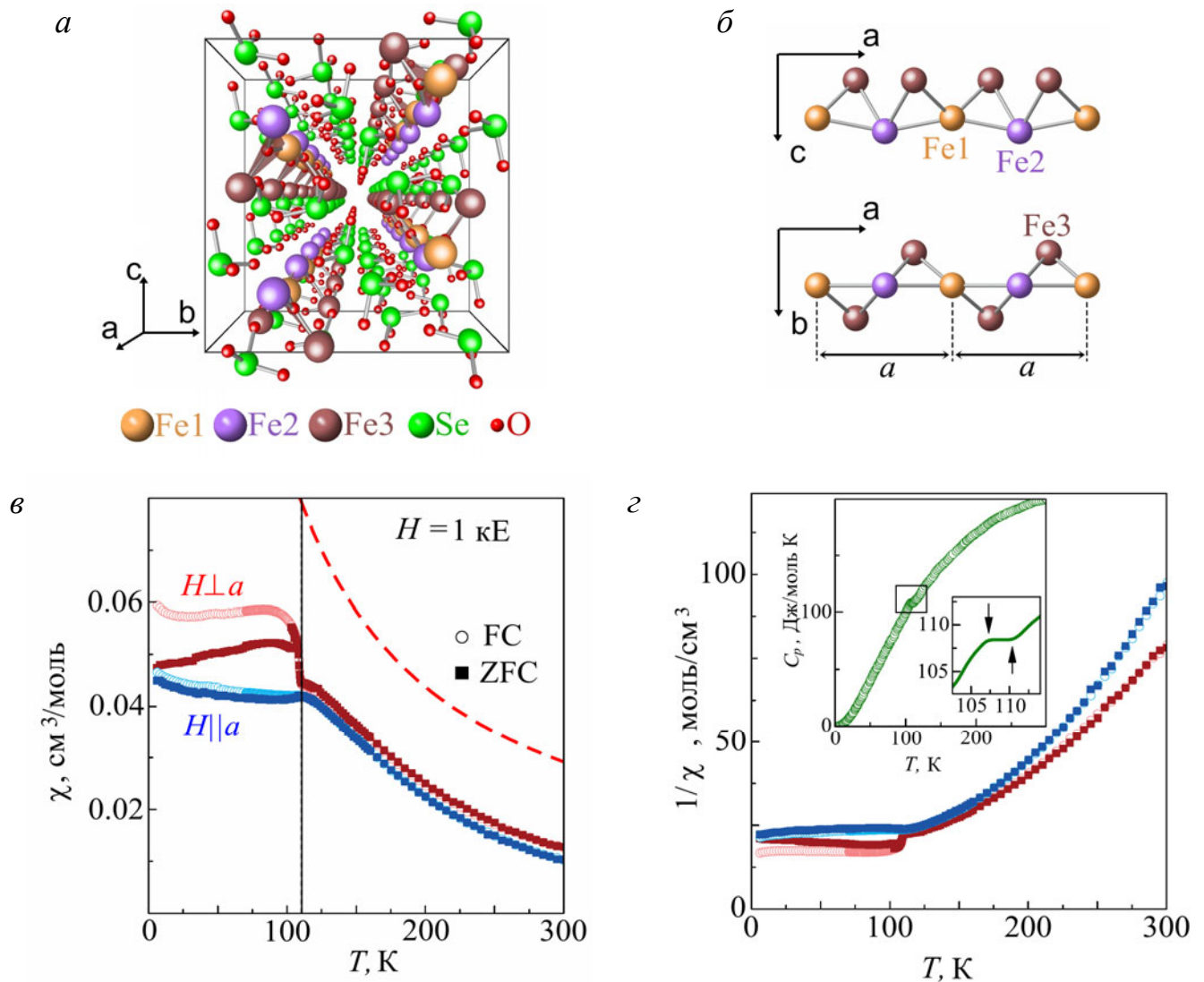


Рис. 7.1. Кристалічна структура $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ за даними [378] (а). Розташування парамагнітних іонів Fe^{3+} в пилкоподібних ланцюжках (б). Температурна залежність компонент магнітної сприйнятливості уздовж і перпендикулярно напрямку ланцюжків, виміряні після охолодження в зовнішньому полі (FC) 1 кЕ і без поля (ZFC). Пунктирна гіпербола відповідає закону Кюрі для невзаємодіючих іонів Fe^{3+} ($S = 5/2$, $\mu = 5.92 \mu\text{B}$) (в). Зворотна магнітна сприйнятливість як функція температури. На вставці – поведінка теплоємності, вказані температури екстремумів (г).

Присутність молекулярних комплексів $(\text{SeO}_3)^{2-}$, що мають у вільному стані симетрію $3m$, дозволяє розглядати коливання кристалічної ґратки з позиції внутрішніх і зовнішніх (трансляції, обертання) мод цих структурних одиниць кристала. У розділі 5.1.3 більш детально обговорювалося це питання. В даному випадку той факт, що обидві кристалографічно різні молекули $(\text{SeO}_3)^{2-}$ займають в ґратці загальні позиції, дозволяє легко отримати кореляційний зв'язок їх внутрішніх мод з коливальним представленням для всього кристала. Кожна ступінь свободи молекули (з урахуванням виродження) генерує всі 8 представлень орторомбічної факторгрупи кристала. У зв'язку з цим можна визначити, що в високочастотній області спектра $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ очікується 48 коливальних гілок, що в основному пов'язані з молекулярними модами ν_1 (A_1 , 810 cm^{-1}) і ν_3 (E , 740 cm^{-1}), і складають представлення $\Gamma_{\nu_{1,3}} = 6A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g} + 6A_u + 6B_{1u} + 6B_{2u} + 6B_{3u}$. В раманівському спектрі кристала діапазон частот, що заповнюється цими модами, можна обмежити рамками $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (див. рис. 7.2).

Всі 132 симетричні відносно інверсії простору моди (g типу) є раман-активними. Для орторомбічної сингонії тензори раманівської поляризованості в декартовій кристалографічній системі координат мають вигляд:

$$\alpha_{A_g} = \begin{pmatrix} a & & \\ & b & \\ & & c \end{pmatrix}, \alpha_{B_{1g}} = \begin{pmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{pmatrix}, \alpha_{B_{2g}} = \begin{pmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{pmatrix}, \alpha_{B_{3g}} = \begin{pmatrix} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & f \end{pmatrix}.$$

Раманівські спектри $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, що досліджувались, демонструють високу ступінь поляризації (рис. 7.2). Спостережувані фононні піки різної інтенсивності досить вузькі і не виявляють ознак неоднорідного розширення, що також свідчить про хорошу якість монокристалів. У досліджених п'яти поляризаціях, відповідних спостереженню фононних збуджень A_g , B_{2g} і B_{3g} симетрії, ідентифіковані всі 100 фононних мод. Крім спектра першого порядку

спостерігаються також малоінтенсивні широкі смуги, які відносяться до мультифононного спектра.

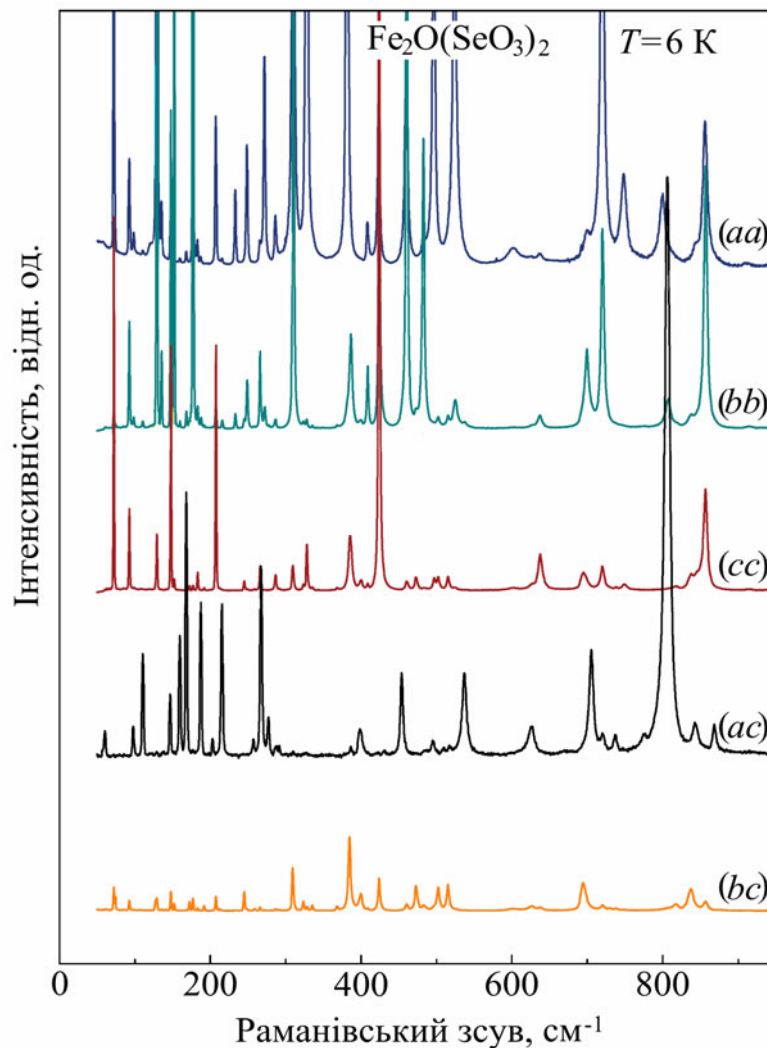


Рис. 7.2. Раманівські спектри $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ в п'яти поляризаціях при $T = 6$ К.

Температурна залежність коливальних спектрів кристала в цілому носить «стандартний» характер, спостерігається посилення частот і ослаблення загасання фундаментальних коливань при зниженні температури внаслідок ангармонізму кристалічної ґратки. Рис. 7.3(а) відтворює температурну еволюцію однієї з поляризацій раманівського спектра A_g симетрії. Аналіз температурної залежності параметрів фононних мод виявляє, що деякі з них демонструють відхилення від «стандарту» в інтервалі температур ~ 75 К, що центрується в точці ФП T_c . Ці відхилення найбільш яскраво представлені на залежностях трьох

фононних мод, наведених на рис. 7.3(б-з). Для них характерний ефект насичення в зростанні частоти, який припадає на температуру ~ 120 К, далі – невеликий стрибок в напрямку пом'якшення при T_c і, потім, новий етап пожорсткішення по мірі зниження температури. Аналогічним чином поводяться і параметри загасання цих мод, демонструючи додатковий, по відношенню до ангармонізму, внесок, наростаючий в безпосередній близькості від T_c з боку високих температур. Це може призводити як до появи максимуму на залежності параметра загасання від температури $\Gamma(T)$ (рис. 7.3(в)), так і до імітації ефекту насичення (вирівнювання) (рис. 7.3(з)). Все залежить від співвідношення температурних похідних ангармонічного і додаткового загасання, що мають різний знак. Всі ці особливості в поведінці фононного спектра, що строго корелюють з T_c , свідчать про спін-залежне перенормування квазіпружних констант і каналів релаксації коливальних збуджень, тобто – сильного спін-фононного зв'язку в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$. Ще одним цікавим спостереженням, пов'язаним з температурною еволюцією раманівського коливального спектра обговорюваного кристала, є зростання загальної інтенсивності спектра в міру зниження температури, що видно на рис. 7.3(а). Подібне явище може бути пов'язане з температурною залежністю електронної поляризованості кристала в області частот збуджуючого лазерного джерела. Подібне явище раніше зазначалося при дослідженнях мультифероїка Cu_2OSeO_3 [379] і $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Br}$ [380].

Температурні зміни низькочастотної A_g моди 80 cm^{-1} (при 290 К) вибиваються із загальної картини для решти фононного спектра. Вона жорсткішає більш ніж на 10 cm^{-1} при охолодженні від 290 до 6 К (див. рис. 7.3(е, ж)), що в кілька разів перевищує відносне зростання частот інших фононних мод. Серед усіх інших, це збудження найбільш сильно реагує на магнітне впорядкування кристала.

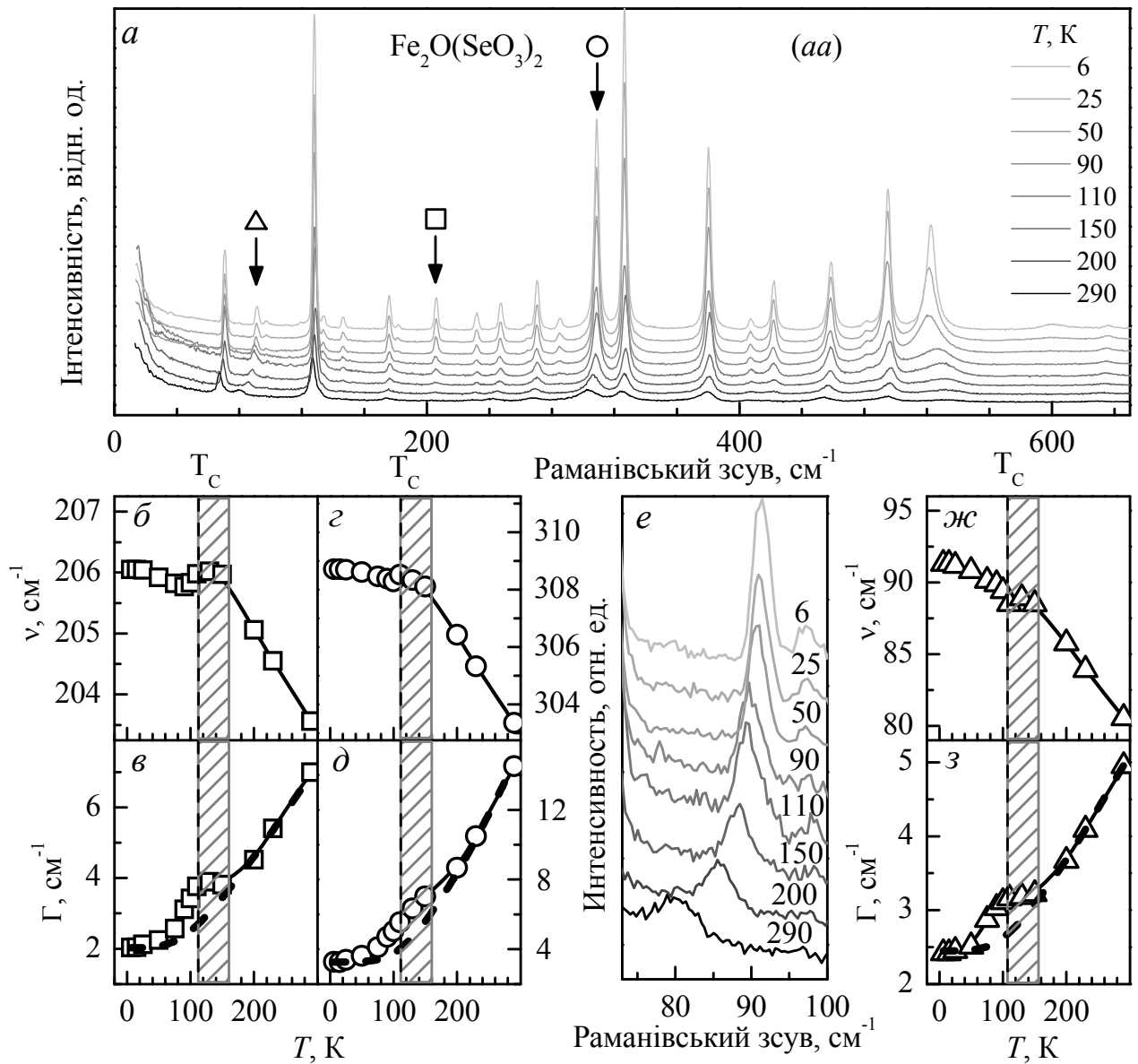


Рис. 7.3. Температурна залежність раманівського спектра $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ в поляризації (aa) (a). Для фононних смуг помічених трикутником, квадратом і колом температурну поведінку параметрів наведено у фрагментах (б), (г), (ж) для частот ν_i і фрагментах (в), (д), (з) – для ширин на половині амплітуди Γ_i . Температурна поведінка низькочастотної смуги 80-90 cm^{-1} докладно (e). Пунктирними лініями в (в), (д) і (з) зображені теоретичні залежності розширення фононних ліній завдяки ангармонізму ґратки. Заштриховані ділянки позначають область флуктуацій, що безпосередньо передують ФП при температурі T_c .

Раманівські лінії магнітного походження виникають в спектрі при низьких температурах. В основному вони спостерігаються в діагональній (*aa*) поляризації. Це дві малоінтенсивні, в порівнянні з фононами, смуги з частотами 54 і 523 см^{-1} і вельми інтенсивна смуга 600 см^{-1} , як видно зі спектрів на рис. 7.3(а). При низьких температурах виявляється також широка асиметрична смуга в спектрі (*ac*) поляризації (симетрія B_{2g}) з частотою $\sim 163 \text{ см}^{-1}$. Ідентифікація цих збуджень як двомагنونних заснована в основному на їх специфічній температурній залежності – виникненні і наростання по інтенсивності в області температур 3D магнітовпорядкованого стану в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ (див. рис. 7.4).

Широка двогорба асиметрична спектральна смуга з усередненою частотою поблизу 600 см^{-1} (при 6 К) демонструє типову поведінку для двомагنونної – вона в зазнає частотне пом'якшення і розширення при підвищенні температури. При цьому її інтенсивність швидко спадає при зростанні температури в області $T > T_c$, хоча смуга залишається помітною аж до 150 К (див. рис. 7.4(а)). Тобто, спінові кореляції ближнього порядку в ланцюжках зберігаються до $T = 1.4T_c$. Для квазіодновимірних систем така поведінка добре відома, коли короткохвильові магнони зберігаються до температур в рази перевищуючих T_N .

Смуга 523 см^{-1} (рис. 7.4(г)) в порівнянні з вищеописаною має меншу ширину і залишається помітною навіть при кімнатній температурі. При зниженні температури ширина смуги убуває не зовсім звичайним чином (див. рис. 7.4(е)), є локальний мінімум при T_c . Найбільш аномальним в її температурній еволюції є поведінка частоти. Замість пожорсткішення, смуга демонструє істотне пом'якшення частоти по мірі зниження температури, яке істотно прискорюється нижче T_c . Тільки нижче $\sim 35 \text{ К}$ (рис. 7.4(д)) частота смуги знову починає зростати. Асиметрична при кімнатній температурі форма смуги симетризується по мірі зниження температури. Незвично мала ширина смуги в порівнянні з її частотою, не характерна для двомагنونних спектрів розсіяння, може бути пов'язана, наприклад, з наявністю досить плоских гілок магنونного спектра багатопідграткового магнетика $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

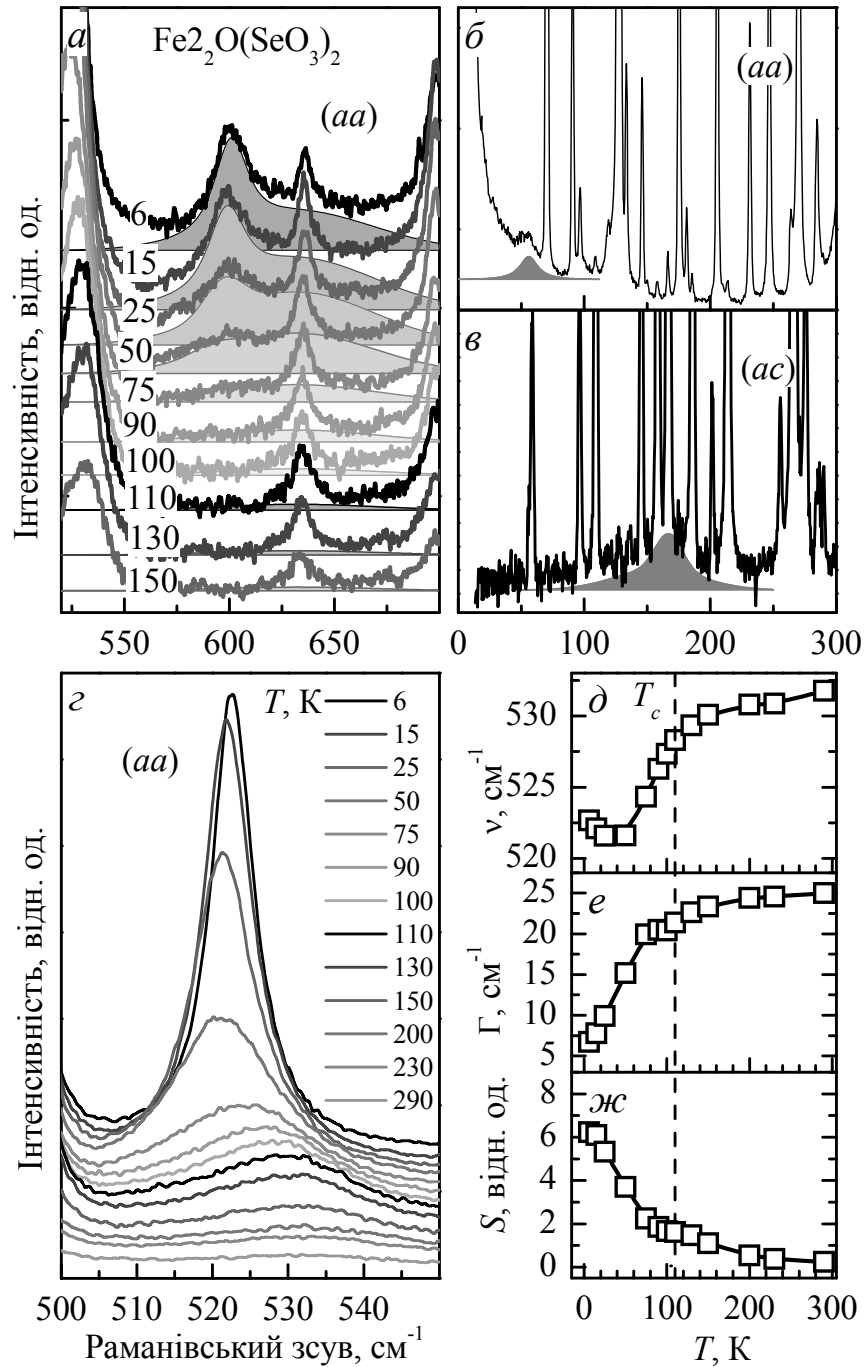


Рис. 7.4. Температурна еволюція спектра в областях двомагнонних збуджень в поляризації (aa) (а, г). Низькочастотні двомагнонні смуги при температурі 6 К в (aa) (б) і (ac) (в) поляризаціях. Температурна залежність частоти ν (д), ширини на половині амплітуди Γ (е) і інтегральної інтенсивності S (ж) смуги, зображеної на (г). Затіненими областями на (а-в) фрагментах показані двомагнонні смуги, виділені з фонного спектра.

Спостереження збудження в поляризації (*aa*) (тобто вздовж напрямку пилкоподібного ланцюжка) типово для сполук зі спіновими ланцюжками і підтверджує попереднє віднесення цього збудження до двомагнетного [381]. Подібні збудження, пов'язані з магнітними димерами, спостерігалися, наприклад, в MgV_2O_5 [382] і $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$ [383].

Ще одна відносно вузька смуга з'являється в низькочастотній області спектра нижче T_c . Її частота становить 54 см^{-1} , що на порядок менше шкали енергії магнітних збуджень, обговорюваних вище (див. рис. 7.4(б)). Смуга сильно поляризована, для неї відмінна від нуля тільки (*aa*) компонента тензора розсіяння. Досить вузька малоінтенсивна смуга спостерігається також в поляризації (*ac*) з максимумом на частоті 163 см^{-1} (див. рис. 7.4(в)). Спостереження двомагнетного раманівського сигналу в схрещеній поляризації для квазіодновимірної магнітної структури пов'язане з відхиленням елементів ланок ланцюжка від загальної глобальної осі (див. розділ 1.5.2). У $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ структура пилкоподібних ланцюжків така, що проекції радіус-векторів, що з'єднують найближчі обмінно-зв'язані магнітні іони, на осі *a* і *c* мають один порядок величини (див. рис. 7.1(б)). Саме в схрещеній поляризації спектрів раманівського розсіяння можуть спостерігатися двомагнетні смуги, породжувані збудженнями різної симетрії [378, 49, 384]. Тому його частотне положення дозволяє оцінити ще один масштаб в шкалі енергій магнітного спектра $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$. Всі відмічені магнітні збудження, з описом їх особливостей, резюмовані в таблиці 7.1.

Магнітні піки, що спостерігаються в раманівському спектрі кристала, мають одну загальну особливість – відносно невелику ширину в порівнянні з величиною ведучого обмінного інтеграла, оцінка якого впливає з досить високої температури магнітного впорядкування. Оскільки на елементарну комірку припадає 16 магнітних іонів Fe^{3+} , спин-хвильовий спектр $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ містить 16 гілок (див. рис. 7.1(а, б)). Незвично велика різниця енергій двомагнетних смуг свідчить про строгий поділ спектра спінових хвиль на

низько- і високоенергетичні без будь-якого перекриття між ними. Мала спектральна ширина двомагنونних смуг вказує на присутність плоских ділянок в магнітному спектрі. Все це є відмінною рисою присутності пилкоподібних ланцюжків в магнітній структурі, в якій низькоенергетичні збудження походять від колишніх плоских мод з нульовою енергією.

Таблиця 7.1. Двомагنونні збудження в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

частота, cm^{-1}	ширина, cm^{-1}	поляризація	умови спостереження	вірогідне віднесення
54.7	12	<i>aa</i>	поляризація вздовж ланцюжка	два магнона з колишніх плоских мод з нульовою енергією
166.6	25	<i>ac</i>	схрещена поляризація	
522.7	7	<i>aa</i>	спостерігається до $T = 259 \text{ K}$, ширина лінії вдвічі перевищує фонону, поляризація вздовж ланцюжка	високоенергетичний магنون + магنون з однією з колишніх плоских мод з нульовою енергією
620	<100	<i>aa</i>	дві компоненти 601 і 634.5 cm^{-1} , широка смуга спостерігається до $T \sim 150 \text{ K}$, вздовж ланцюжка	

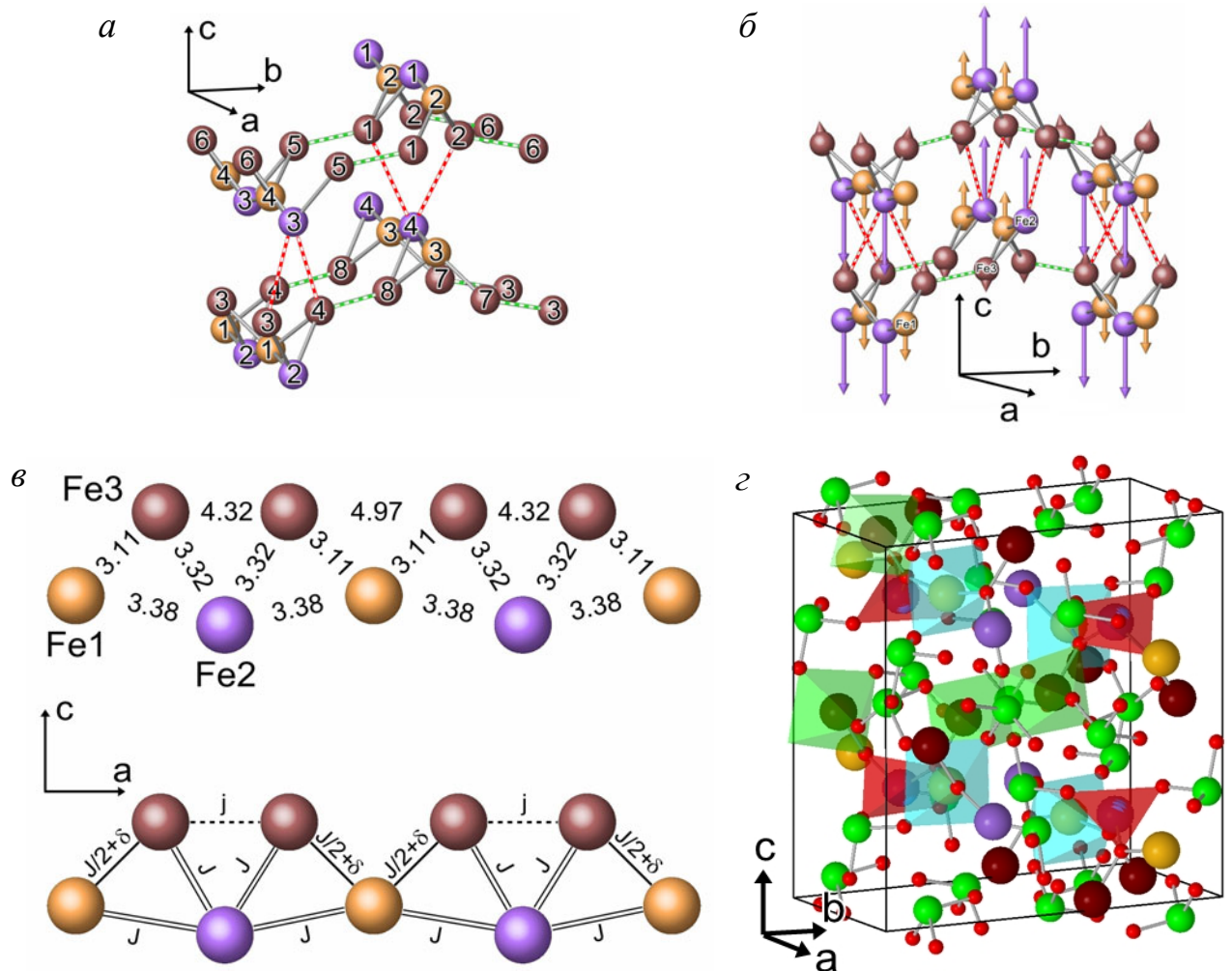


Рис. 7.5. Схема розташування магнітних іонів Fe^{3+} в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$. Всі іони кисню і селену опущені для ясності. Внутрішньощарові міжланцюжкові обміни показані зеленими пунктирними лініями. Міжшарові обміни через зв'язку $\text{Fe}_2\text{--O--Se--O--Fe}_3$ показані червоними пунктирними лініями. Наведено нумерацію іонів Fe^{3+} , яка використовується в розрахунках (а). Картина зсувів в коливальній низькочастотній A_g моді, що експериментально спостерігається на частотах 80-92 см^{-1} . Для ясності показані тільки іони Fe^{3+} (б). Проекція на площину (ac) окремого магнітного ланцюжка. Вказані фактичні відстані між парамагнітними іонами і структура обмінних зв'язків, які використовуються в розрахунках. Зауваження: в даній структурі міститься два різних трикутних зуба, а не один, як у класичного Δ -ланцюга, що вимагає для опису в мінімальній моделі 4-х магнітних іонів (в). Октаедричні і тетраедричні координації іонів Fe^{3+} (г).

7.1.2. Модельний опис.

7.1.2.1. Деталі кристалічної і магнітної структур $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

У межах однієї елементарної комірки 16 іонів Fe^{3+} утворюють чотири пилкоподібних ланцюжка, які витягнуті вздовж осі a . Кожен з ланцюжків складається з октаедрів Fe_1O_6 і тетраедрів Fe_2O_4 , що мають по одній загальній вершині з сусідом. Чергування $\cdots\text{Fe}_1\text{-Fe}_2\text{-Fe}_1\text{-Fe}_2\cdots$ складає базисну лінію ланцюга. Іони Fe_3 , що є вершинами «зубів» пилкоподібного ланцюжка, також мають октаедричну координацію іонами кисню. При цьому октаедри Fe_3O_6 з сусідніх ланцюжків в напрямку b мають загальне ребро, як показано на рис. 7.5(г). Так в площині ab формуються двовимірні структури. У напрямку осі c ці структури зшиваються між собою комплексами $(\text{SeO}_3)_2$. У цьому вимірі шлях суперобмінної взаємодії між сусідніми парамагнітним іонами замість схеми Fe-O-Fe проходить по довшій, Fe-O-Se-O-Fe , як показано на рис. 7.5(а).

Питання про співвідношення величин обмінних інтегралів в межах вищезазначених двовимірних шарів вирішується через аналіз кутів зв'язку метал-ліганд-метал. Так кут зв'язку $\text{Fe}_1\text{-O-Fe}_2$ в базисній лінії пилкоподібного ланцюжка ближче до 180° , ніж кут у зв'язку $\text{Fe}_3\text{-O-Fe}_3$ із сусідніх ланцюжків. Внутрішньоланцюжкова ж взаємодія іонів базису з вершиною «зуба» і взаємодія $\text{Fe}_1\text{-O-Fe}_2$ в самому базисі мають порівнювані величини. Така ієрархія обмінних взаємодій передбачає, що одномірний (1D) пилкоподібний ланцюжок є основною магнітної одиницею в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, більш слабка міжланцюжкова взаємодія формує 2D магнітну структуру, а апіорі ще більш слабка міжплощинна взаємодія $\text{Fe}_2\text{O-Se-O-Fe}_3$ відповідає за 3D впорядкування дальнього порядку. На рис. 7.5(в) наведені відстані між іонами Fe в пилкоподібному ланцюжку і позначені обмінні інтеграли, які використовуються при моделюванні спін-хвильового спектра. Слід підкреслити, що при апіорній оцінці співвідношень обмінних констант було взято до уваги те, що пари $\text{Fe}_1\text{-Fe}_2$ і $\text{Fe}_2\text{-Fe}_3$ мають подібні лінійні розміри і пов'язані через загальну вершину, кисневих поліедрів

що їх оточують. Пари же Fe1-Fe3 мають подвійний суперобмінний зв'язок через кисні, що відносяться до загального ребра октаєдрів, що їх оточують.

Раманівські дані (див. рис. 7.3(е-з)) і розрахунок динаміки ґратки (див. рис. 7.5(б)), повністю підтверджують вищенаведене припущення, що фононний мода, відповідна протифазним зсувам Fe2 і двох Fe3 іонів уздовж осі c з сусідніх Fe³⁺ ab шарів, повинна бути досить чутливою до 3D магнітного впорядкування. Така раман-активна мода A_g симетрії з розрахунковою частотою $\sim 80 \text{ см}^{-1}$ дійсно має місце (рис. 7.5(б)). Оскільки зміна Fe2-Fe3 відстаней істотно модулює міжплощинну суперобмінну взаємодію, то 3D впорядкування призводить до перенормування параметрів цієї фононної моди.

Вимірювання сприйнятливості показують, що нижче T_c дальній магнітний порядок є антиферомагнітним (див. рис. 7.1(в, г)), з направленням головного антиферомагнітного вектора перпендикулярно осі a . Аномальне збільшення сприйнятливості трохи нижче T_c , а також велику різницю для даних FC і ZFC можна інтерпретувати як наявність слабкого феромагнітного моменту, перпендикулярного осі a . Причиною спостережуваної поведінки сприйнятливості може також бути розвиток неспівмірності магнітної структури. На можливість такого сценарію вказує ефект збільшення електронної поляризованості нижче T_c , що виявляється в раманівських спектрах. Тільки неспівмірний магнітний порядок може бути джерелом електричної поляризації в кристалі з просторовою інверсійною симетрією [385].

7.1.2.2. Особливості дисперсії спінових хвиль в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

В спрощеній моделі, що використовується для розрахунку спінових хвиль, передбачається, що АФМ обмінна взаємодія в парах Fe1-Fe2 (з кутом зв'язку $\angle \text{Fe1-O-Fe2} = 127.79^\circ$) і Fe2-Fe3 ($\angle \text{Fe2-O-Fe3} = 123,7^\circ$) однакова. Подвійний обмінний зв'язок Fe1-Fe3 слабший. Вище згадувалося, що вона має структуру плакети $\text{Fe1} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O}' \\ \text{O}'' \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Fe3}$ з $\angle \text{Fe1-O}'\text{-Fe3} = 93.24^\circ$ і $\angle \text{Fe1-O}''\text{-Fe3} = 107.95^\circ$, що близько

до критичних значень, де обмінна взаємодія змінює знак [386]. Зв'язок між вершинними Fe^{3+} в сусідніх зубцях одного ланцюжка здійснюється за схемою $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Se-O-Fe}^{3+}$. Довжина цього зв'язку 4.32 Å. В розрахунках вона враховується, оскільки по всім характеристикам повинна мати той же масштаб енергії, що і міжплощинна обмінна взаємодія ($\text{Fe}^{3+}\text{-O-Se-O-Fe}^{3+}$ з відстанню 4.64 Å). На рис. 7.5(в) вона позначена символом j .

Для з'ясування загальної структури спектра магنونів і перевірки стабільності однорідного магнітного порядку, одномагنونний спектр обчислювався з невеликими значеннями параметрів δ і j в порівнянні з ведучим обміном J . При цьому характер міжплощинного I_p і внутрішньоплощинного I_l обмінів міг бути довільним, тобто або феро-, або антиферомагнітним. Докладний аналіз можливих типів однорідного обмінного магнітного дальнього порядку в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ представлений в додатковому матеріалі [377] до статті [376]. Розрахунки проводилися в наближенні лінійних спінових хвиль (ЛСВ) з використанням програми SpinW. [387]. Теорія ЛСВ може вловити неспівмірну нестійкість конкретного тривимірного однорідного дальнього порядку, якщо в рішеннях виявляються спінові гілки, які прагнуть до перетину з лінією нульових енергій при певних значеннях хвильового вектора. Приклад спектра спінових хвиль з неспівмірної нестабільністю вихідної колінеарної фази, де I_p і I_l є антиферомагнітними, представлений на рис. 7.6(a).

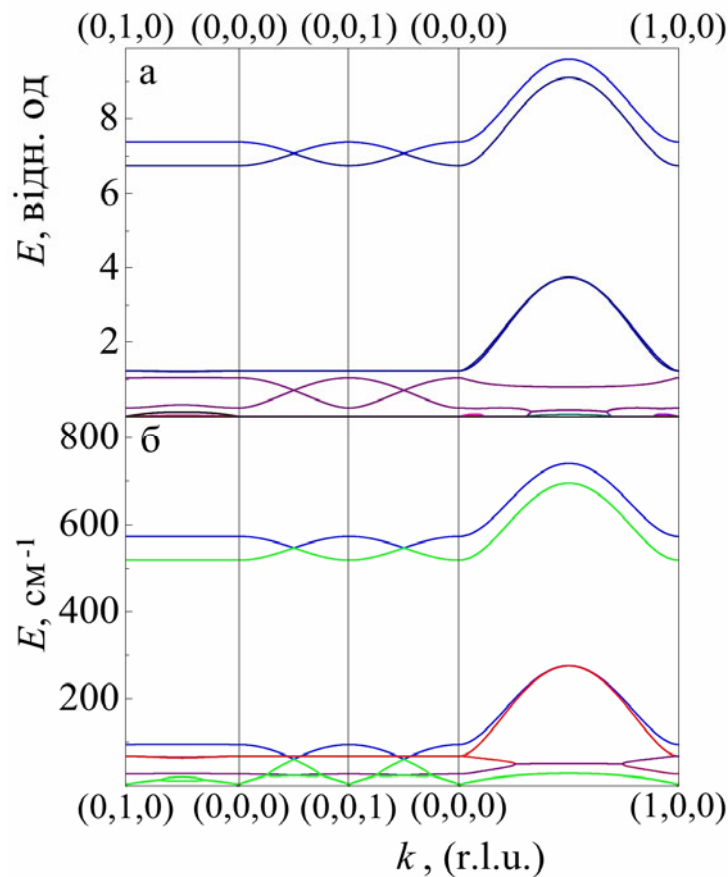


Рис. 7.6. Одномагنونний спектр уздовж напрямків високою симетрії 4-х взаємодіючих пилкоподібних ланцюжків, представлених в мінімальній моделі на рис. 7.5 в. Обмінний інтеграл J для Fe1–Fe2 обрано в якості масштабу енергій. Параметри моделі: внутрішньшаровий міжланцюжковий АФМ обмін $I_l = 0.1J$, міжшаровий АФМ обмін $I_p = 0.1J$, АФМ обмін між вершинними іонами (Fe3–Fe3) $j = 0.1J$ і $\delta = 0$. Неспівмірна нестабільність проявляється в чисельних «нулях» частоти низькоенергетичних гілок вздовж (100). Ці точки можуть бути хвильовими векторами спіралі (а). Розрахунковий одномагنونний спектр для набору обмінних параметрів, які вилучені з енергій спостережуваних в раманівських спектрах двомагنونних смуг (б). Тут лінії синього і зеленого кольору відповідають двічі виродженим модам з однаковою симетрією в $k = 0$. Голдстоуновська мода (зелена лінія) накладається на дві низькочастотні щільні моди ($\Delta = 5 \text{ cm}^{-1}$). Червоною лінією показана чотирикратно вироджена повністю плоска уздовж (010) і (001) мода. Подібна двічі вироджена мода (фіолетова лінія) видна на 27 cm^{-1} .

Наведена вище модель показує явну відмінність в топології схем обмінних взаємодій в пилкоподібному ланцюжку $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, в порівнянні зі стандартним ланцюжком (Δ -ланцюжком) з рівними значеннями обмінних інтегралів між спінами в основі і верхівці зубця [349, 350, 351]. Перехід до стандартної моделі досягається при значенні параметрів $\delta = J/2$ і $j = 0$. Легко перевірити, що в цій класичній границі існують пласкі моди з нульовою енергією для ізольованих (невзаємодіючих) пилкоподібних ланцюжків в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ (див. рис. 7.5(в)). Найбільш незвичайною є наявність двократно вироджених пласких мод з нульовою енергією в разі $j = 0$ і $\delta = 0$. Ця особливість пов'язана з присутністю чотирьох магнітних іонів в примітивному сегменті пилкоподібного ланцюжка замість двох іонів в класичному Δ -ланцюжку. У разі $j \neq 0$ і $\delta = 0$ одна пласка мода зберігається і одна голдстоуновська з'являється. У точці Γ виникають дві високолежачі моди з енергіями $2.5SJ$ і $S(J/2 - 2j)$. При $\delta \neq 0$ не зберігаються пласкі моди незалежно від значення j . Відзначимо, що взаємодія j між вершинними іонами $\text{Fe}3\text{-Fe}3$ не сприяє утворенню щілини. Крім того, пласкі моди з нульовою енергією зникають в разі раскомпенсації значень обміну J_{bb} (основа-основа, $\text{Fe}1\text{-Fe}2$) і J_{bv} (основа-верхівка, $\text{Fe}2\text{-Fe}3$). Моди, ти що активовані з пласких, залишаються слабо диспергуючими з щілиною, що залежить від δ і різниці $J_{bb} - J_{bv}$.

В класичній границі в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ спектр спінових хвиль слабковзаємодіючих пилкоподібних ланцюжків ($I_b, I_p \ll J$) розділяється на кілька діапазонів за енергією. У ньому присутні декілька високоенергетичних гілок і велика кількість низькоенергетичних, частина з яких є нащадками колишніх пласких мод з нульовою енергією. На відміну від звичайних 3D антиферромагнетиків, спінові хвилі з різних діапазонів не перекриваються в k -просторі.

Пласкі моди «виживають» для 2D і 3D структур взаємодіючих пилкоподібних ланцюжків при $\delta = 0$. Відзначимо, що для неvwзаємодіючих чотирьох ланцюжків в кристалографічній елементарній комірці $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$

кожна мода буде чотирикратно виродженою. У двовимірному ab -шарі пилкоподібних ланцюжків, що взаємодіють через міжланцюжковий обмін I_l , пласка мода з нульовою енергією зберігається в напрямку (010). У двовимірному ac -шарі пилкоподібних ланцюжків, що взаємодіють через I_p обмін вздовж напрямку (001), зберігається дворазово вироджена мода з нульовою енергією в цьому напрямку хвильового вектора. Ці моди зберігаються для напрямку (001) навіть у разі 3D взаємодії з ненульовими обмінами I_p і I_l , тоді як пласкі моди з нульовою енергією вздовж напрямку (010) вже відсутні. Відповідний модельний спектр показано на рис. 7.6(a).

Величина δ визначає активаційну енергію колишніх пласких мод з нульовою енергією. У спектрі виявляється чотирикратно вироджена спінова хвиля з енергією $S\sqrt{E(E + 2I_l)}$ в $k = 0$, де $E = J/2 - 2j - \delta + I_p$. Вона залишається повністю недиспергуючою вздовж (010) і (001) напрямків при певних значеннях 3D міжланцюжкових зв'язків. Найбільш високоенергетичні чотирикратно вироджені моди розщеплюються на двічі вироджені при наявності міжшарового зв'язку I_p . Визначено, що розщеплення лінійно пов'язано з величиною I_p . Також закон дисперсії цих високоенергетичних мод в обмінному гейзенбергівському наближенні не проявляє явної чутливості до співмірної або неспівмірної структури основного стану.

7.1.3. Розрахунок обмінних констант в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

Спостережувані в раманівських спектрах двомагنونні смуги відповідають незвичайним парам квазічастинок з високо- і низькоенергетичних гілок магنونного спектра. Необхідні умови симетрії для спостереження смуг в паралельній aa поляризації задовольняють такого роду комбінаціям. Дійсно, кожні 4 (з 16) магنونних гілок мають одну й ту ж симетрію вздовж (100), (010) і (001) напрямків в зоні Бріллюена. Тому будь-який набір гілок з однаковою симетрією як мінімум містить одну високоенергетичну гілку і дві низькоенергетичні. Специфічна структура пилкоподібних ланцюжків, як вже

ззначалося вище, дозволяє спостерігати двомагنونний процес з недіагональними компонентами тензора поляризованості, наприклад ac . В цьому випадку в парі квазічастинок повинні бути магнони з гілок різної симетрії. Квазі-1D топологія обмінних зв'язків в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ тягне за собою дуже слабку дисперсію в напрямках, перпендикулярних до лінії ланцюжків, що призводить до великої густини станів спінових хвиль з енергіями поблизу точки Γ .

Можна тому вважати, що масштаб енергій двомагنونних раманівських смуг в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ цілком описується енергіями магنونів в точці Γ , а не магнонами із границь ЗБ, як в звичайних 3D антиферромагнетиках. Аномально малі для двомагنونних смуг ширини, які можна порівняти іноді з ширинами фононних піків, з цієї точки зору легко пояснюються пласким характером дисперсії магنونів, що беруть участь в процесі розсіяння світла.

Енергії спінових хвиль в точці були обчислені аналітично в наближенні обмінних гейзенберґівських взаємодій найближчих сусідів [378]. Використовуючи його, вдалося оцінити величини обмінних констант в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ як: $J = 75.84 \text{ см}^{-1}$; $I_p = 9.18 \text{ см}^{-1}$; $j = 12.1 \text{ см}^{-1}$; $I_l = 10 \text{ см}^{-1}$ і $\delta = 3.77 \text{ см}^{-1}$. Для цього набору обмінних енергій можна оцінити температуру Нееля 3D впорядкування $T_N = 103\text{-}106 \text{ К}$, яка виявилася дуже близькою до експериментального значення. Розрахований для цього набору параметрів спектр спінових хвиль наведено на рис. 7.6(б). Спектр не вказує будь-якої схильності до неспівмірної нестабільності при даному наборі параметрів. Однак як невеликі варіації величини міжшарового обміну I_p , так і відповідні зміни в співвідношенні j/I_p призводять до виникнення неспівмірної нестабільності вздовж напрямку (100). В спектрі спінових хвиль присутні дві моди, практично позбавлені дисперсії в $k_y k_z$ площині простору хвильових векторів, з енергіями 68.4 і 27 см^{-1} . Слабка дисперсія простежується у цих гілок тільки в напрямку (010).

Отриманий набір констант з антиферромагнітною взаємодією між іонами в вершинах зубців пилкоподібного ланцюжка підвищує ступінь фрустрованості магнітної структури, і так характерної для $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$. У той же час вони

можуть дати пояснення нестабільності по відношенню до формування флуктуючого квантового димерного стану. Дійсно, простий аналіз експериментальної магнітної сприйнятливості показує, що в діапазоні температур від T_c до 300 К величина $\chi_{\text{expt}}(T)$ лежить значно нижче кривої закону Кюрі-Вейсса $\chi_{\text{CW}}(T)$ (див. рис. 7.1(в)), побудованої для 16 невзаємодіючих Fe^{3+} іонів в елементарній комірці (8 формульних одиниць). Ця невідповідність може бути однозначно віднесена до присутності в парамагнітній фазі кристала різних динамічних димерів (valence bond) в основних синглетних станах і з досить великою енергією їх збуджених магнітних рівнів. Вони, відповідно, не дають вкладу в магнітну сприйнятливість при температурах, менших енергії щілини. Крім того, завдяки відносно малим величинам енергій міжланцюжкових взаємодій, які обґрунтовують справедливість 1D наближення, вдалося показати, що відношення обмінних констант для пар Fe1-Fe3 (основа-вершина зубця) і Fe1-Fe2 (основа-основа) $J_{bv}/J_{bb} = (J/2 + \delta)/J$ близько до 1/2. А, як показано в [352], відмінність у J_{bb} і J_{bv} веде до пригнічення спінової щілини в квантовій границі $S = 1/2$ моделі пилкоподібного ланцюжка з димерним основним станом. Спінова щілину закривається в $k = 0$ якраз при J_{bb}/J_{bv} близькому до 1/2 і в $k = \pi$ для J_{bb}/J_{bv} близькому до 3/2. Раніше бездисперсні $S = 1$ збудження стають сильно диспергуючими і система переходить в стан гейзенбергівських ланцюжків.

Взаємодія ДМ має призводити до аналогічної дії, навіть у разі $J_{bb} = J_{bv}$. Як показано в роботі [355], досить відносно слабкого ДМ $\sim 0.1J_{bb}$, щоб зруйнувати valence-bond стан, закрити спінову щілину і перетворити систему в рідину Латтінжера з неспівмірними спіновими кореляціями і спін-хвильовими збудженнями. У $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ взаємодія ДМ дозволена для всіх магнітних зв'язків. Симетрія обмінно-взаємодіючих пар показує, що вектор ДМ зв'язків Fe1-F2 спрямований строго уздовж осі c , тоді як для всіх інших пар дозволені всі декартові компоненти. Тут доречно додати, що ДМ також сприяє нестійкості 3D дальнього порядку по відношенню до неспівмірності. У класичній границі наявність взаємодії ДМ формує спіральний порядок у звичайному $S = 1/2$ Δ -

ланцюжку [355]. У приведених розрахунках взаємодія ДМ не враховувалася, так як невідповідна нестабільність досягається вже в звичайному гейзенбергівському обмінному наближенні.

7.2. Плaskі магніонні гілки у фрустрованій квазіодновимірній стрічковій магнітній структурі – варвікіті Mn_2OBO_3 .

Взаємодія ґраткових, спінових, зарядових і орбітальних ступенів свободи в сильно корельованих електронних системах призводить до великої кількості цікавих явищ. Зокрема, низькорозмірні спінові системи демонструють багаті фазові діаграми і незвичайні магнітні властивості внаслідок магнітних фрустрацій. В основі конкуруючих взаємодій лежить специфіка геометрії ґратки локалізованих спінових моментів з антиферомагнітними обмінними взаємодіями між найближчими сусідами. Основний стан таких систем характеризується високим ступенем виродження, що запобігає утворенню звичайного магнітовпорядкованого стану аж до найнижчих температур. Взаємодія магнітної системи з іншими ступенями свободи може знімати це виродження. Якщо ж основний стан, що виникає в результаті цього, відповідає дальньому магнітному порядку, в спектрі магніонів, як правило, все-таки зберігаються пласкі гілки, як «пам'ять» про конкуруючі взаємодії.

Велике сімейство варвікітів с хімічною формулою $M^{2+}M^{3+}OBO_3$ (M^{2+} і M^{3+} є дво- і тривалентні метали, відповідно) викликало великий інтерес і вивчалось більше двох десятиріч [388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403]. Кристалічні ґратки цих сполук, званих також оксиборатами, складаються з низьковимірних, а саме, нескінченних стрічок, утворених октаедрами MO_6 з загальними ребрами. Якщо іони металів відносяться до перехідної групи, тобто мають ненульовий спін, в таких низьковимірних утвореннях можуть сформуватися нетривіальні магнітні структури. Велика ж різноманітність можливих комбінацій заповнення позицій M^{2+} і M^{3+} в цих сполуках відкриває горизонти для моделювання та вивчення різноманітних

магнітних і електронних властивостей, включаючи в тому числі взаємодію з кристалічною ґраткою.

Відомо тільки три гомометалічні варвікіти. Це Fe_2OVO_3 , V_2OVO_3 і Mn_2OVO_3 , M^{2+} і M^{3+} складовими котрих є іони одного й того же перехідного металу в різних валентних станах [404]. До теперішнього часу добре вивчений тільки Fe-вмісний гомометалічний варвікіт. У ньому виявлені фазові переходи, пов'язані із зарядовим $T_{CO} = 340$ К і магнітним $T_c = 155$ К упорядкуванням [389]. Зарядове впорядкування в ньому супроводжується структурними змінами із зниженням симетрії ґратки орторомб-моноклін [401]. У той же час Mn-варвікіт не вивчався настільки ретельно і його фізичні властивості все ще є предметом для обговорення.

Первісно Mn_2OVO_3 був вирощений і структурно охарактеризований авторами роботи [392]. За вимірами питомої теплоємності і магнітної сприйнятливості [395] був виявлений антиферомагнітний перехід при порівняно високій температурі Нееля 104 К і слабкоферомагнітною поведінкою нижче 70 К. Пізніше було показано, що температура магнітного переходу в Mn_2OVO_3 значно нижче, з $T_N = 26$ К, а всі інші зареєстровані особливості можливо пов'язані з домішковими фазами [399]. Ретельні подальші експериментальні дослідження ЕПР, намагніченості і термо-ЕРС [398] все ж представили докази власної природи обох фазових переходів при 105 і 26 К. З урахуванням цих результатів фазова діаграма була піддана істотній ревізії. Зараз вважається, що при температурах вище ~ 105 К здійснюється швидке перенесення електронів між катіонами Mn^{2+} і Mn^{3+} . У той же час, стартуючи з температур ~ 110 К починають формуватися неоднорідні (ближнього порядку) магнітні кореляції в парах Mn^{2+} – Mn^{3+} , які в решті-решт призводять до 3D антиферомагнітного дальнього порядку при температурах біля 30 К [398].

Проте, магнітна структура Mn_2OVO_3 не була проаналізована належним чином через складність кристалічної структури і великої кількості нееквівалентних суперобмінних шляхів, завдяки яким взаємодіють магнітні іони

[399]. Порівняно недавно було проведено теоретичний аналіз магнітної структури і оцінені величини обмінних взаємодій [403].

Мотивація теперішніх досліджень [405] складалась з кількох складових: (а) перевірка запропонованої фазової діаграми гомометалічного Mn-варвікіта; (б) отримання даних про частоти коливальних і магнітних збуджень в широкому діапазоні температур 6-295 К; (в) пошук ефектів взаємодії ґраткових і спінових збуджень в умовах високого ступеня геометричної фрустрації. Рішення поставлених завдань було проведено з використанням раманівського експерименту в монокристалічному $Mn_2O_7O_3$, підкріпленого розрахунками динаміки кристалічної ґратки і спінової динаміки.

7.2.1. Зразки

Високоякісні монокристали $Mn_2O_7O_3$ були вирощені розчин-расплавним методом. Деталі росту зразків і їх характеристики наведено в роботі [403].

Використовувані в експериментах зразки мали вигляд тонких чорних пластин з довжиною до 15 мм і площею поперечного перерізу менш 1.0×0.5 мм. Осі X і Y декартової лабораторної системи координат були встановлені вздовж кристалографічних напрямків a і b моноклінної системи, відповідно. Осі Z і c , взагалі кажучи, неколінеарні.

7.2.2. Структура і склад фононного спектра варвікіту $Mn_2O_7O_3$.

Гомометалічні варвікіти $Fe_2O_7O_3$ і $Mn_2O_7O_3$ при кімнатній температурі мають моноклінну кристалічну структуру [390, 392]. Слід при цьому звернути увагу на вибір осей елементарних комірок, які трохи відрізняються в літературних джерелах. Для просторової групи № 14, якою описується симетрія кристалів, елементарна комірка може бути обрана дwoяко. В одному випадку в ковзкій площині невласна трансляція відбувається вздовж кристалографічного напрямку (символ групи $P2_1/c$ в позначеннях Германа-Могена), в іншому – невласна трансляція відбувається в діагональному напрямку (символ групи $P2_1/n$). Тут використана установка $P2_1/n$ з параметрами ґратки $a = 9.2919$, $b =$

9.5311 і $c = 3.2438 \text{ \AA}$, кутом моноклінні $\beta = 90,733^\circ$ і $z = 4$ формульними одиницями відповідно до даних [390, 399]. Структура Mn-варвікіта, показана на рис. 7.7, може бути описана як масив розгорнутих один щодо одного на невеликий кут нескінченних пласких стрічок, що простягнуті вздовж осі c . Стрічки побудовані з чотирьох ланцюжків октаедрів MnO_6 , пов'язаних загальними ребрами. Зв'язок між стрічками здійснюється через іони V^{3+} , які утворюють трикутні пласкі групи $(\text{VO}_3)^{3-}$, що включають в свій склад більшість іонів кисню з MnO_6 октаедрів.

В даній структурі можна виділити два типи іонів кисню, як це впливає з самого запису хімічної формули сполуки M_2OVO_3 . Одні з них входять до складу досить «жорстких» (з сильним внутрішнім іонним зв'язком) комплексів $(\text{VO}_3)^{3-}$. Інші (означені як $\text{O}(2)$) – знаходяться всередині спотворених тетраедрів, вершини яких утворюють іони металів. Ті, в свою чергу, знаходяться в двох нееквівалентних кристалографічних позиціях: $\text{Mn}(1)$ відповідає внутрішнім ланцюжкам в структурі стрічок, а $\text{Mn}(2)$ – зовнішнім. Сильне ян-теллерівське спотворення октаедра $\text{Mn}(1)\text{O}_6$ з осьовим подовженням свідчить про те, що в цій позиції знаходиться іон Mn^{3+} , відповідно, в позиції $\text{Mn}(2)$ – іон Mn^{2+} . Таким чином, при кімнатній температурі зарядові стани впорядковані, а в позиціях $\text{Mn}(1)$ впорядковані також e_g орбіталі. Недавній високотемпературний рентгеноструктурний експеримент показав збереження зарядового впорядкування до високих температур [406].

Моноклінна ($P2_1/n$, $z = 4$) кристалічна структура M_2OVO_3 , всі атоми якого займають спільну позицію $4e$ призводить до тривіального коливального представлення, що містить 81 оптичну і 3 акустичні моди: $\Gamma_{opt} = 21A_g + 21B_g + 20A_u + 19B_u$, $\Gamma_{ac} = A_u + 2B_u$. У раманівському процесі активні тільки парні представлення, тому в спектрах очікується спостереження $21A_g$ і $21B_g$ мод. Відповідні їм тензори раманівської поляризованості в лабораторній системі координат мають матричне представлення:

$$\alpha_{A_g} = \begin{pmatrix} a & d \\ b & c \end{pmatrix}, \quad \alpha_{B_g} = \begin{pmatrix} e & f \\ e & f \end{pmatrix}$$

На рис. 7.8 наведені для порівняння поляризовані спектри $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$ при двох температурах $T = 295$ і 7 К. Основна частина найбільш інтенсивних спектральних ліній мають правильну форму і не виявляють явних ознак неоднорідного розширення, що свідчить про хорошу якість (малу дефектність) досліджуваних монокристалів. У цих спектрах в області частот $25\text{-}1500$ cm^{-1} легко ідентифікуються 34 фононні моди з 42 що передбачені.

Присутність в структурі кристала комплексів $(\text{VO}_3)^{3-}$, внутрішні коливання яких достатньо високочастотні [206, 407], відбивається на його раманівському спектрі, який умовно можна розділити на два піддіпазони: $0\text{-}500$ та $500\text{-}1400$ cm^{-1} . Низькочастотну ділянку спектра прийнято називати ґратковою, до неї включені моди, які в даній структурі складаються з трансляцій іонів металів, «окремого» $\text{O}(2)$, описаного вище, і молекулярних іонів $(\text{VO}_3)^{3-}$, що рухаються як ціле. Крім того, молекулярний комплекс VO_3 додає до складу ґраткових коливань свої обертальні ступені свободи, які в кристалічній ґратці набувають характеру лібрацій.

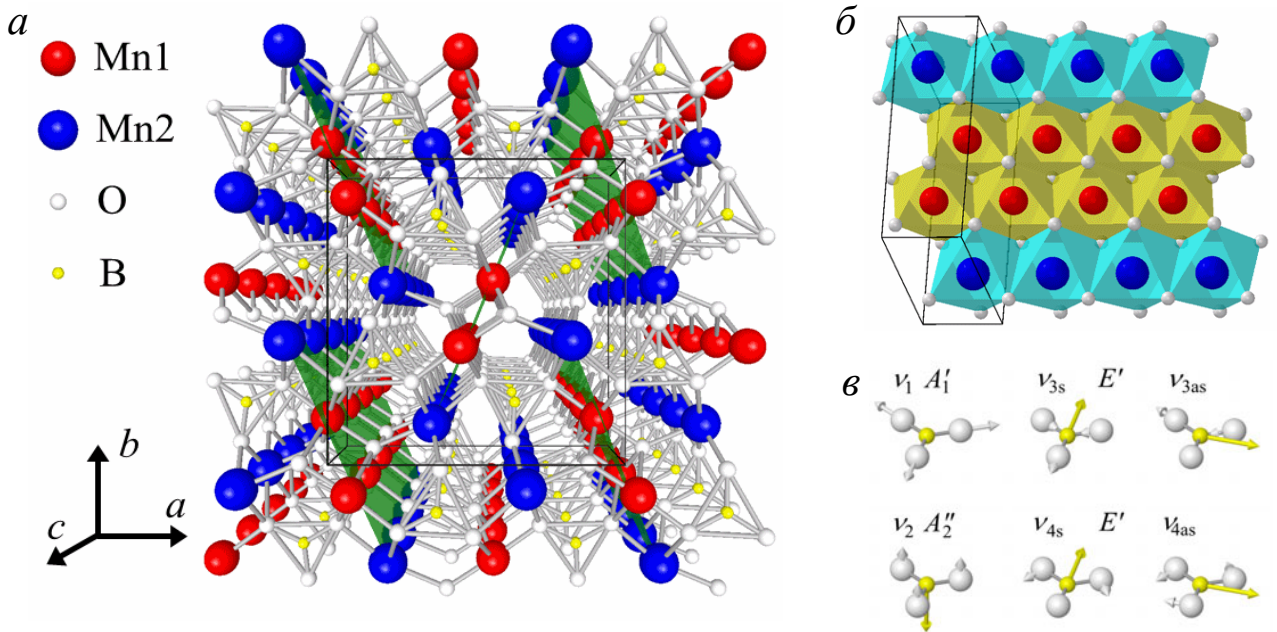


Рис. 7.7. Перспективне зображення структури $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$, елементарна комірка показана тонкими лініями, зелені площини підсвічують стрічки (а). Структура окремої стрічки (б). Внутрішні коливальні моди вільного комплексу $(\text{BO}_3)^{3-}$ (в).

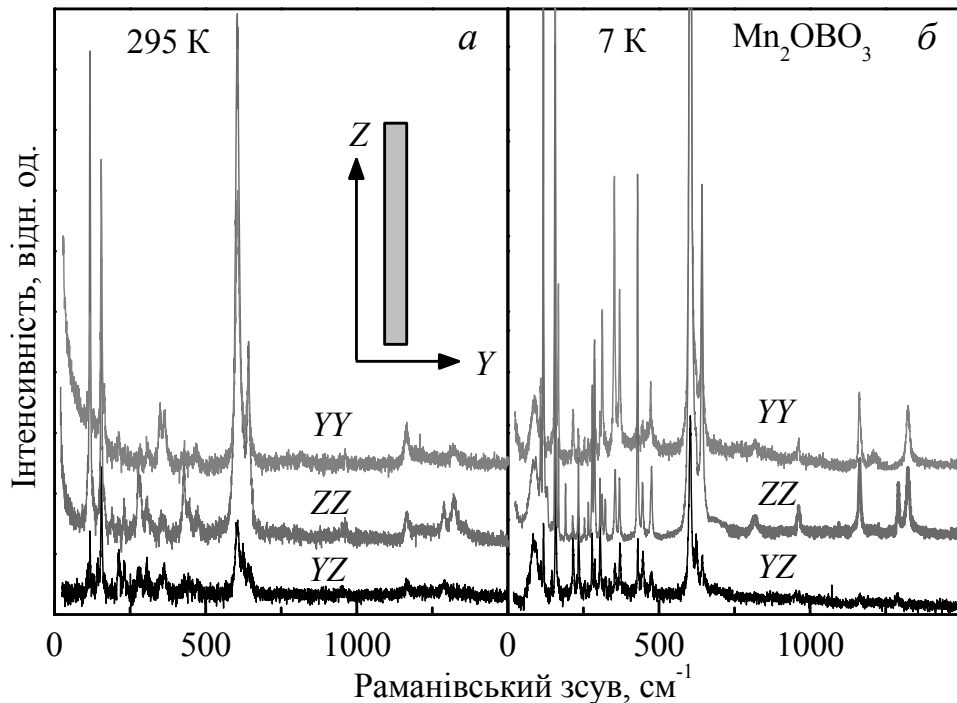


Рис. 7.8. Поляризовані раманівське спектри $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$ при 295 К (а) і 7 К (б). На вставці показана орієнтація зразка щодо лабораторної системи координат.

У високочастотному піддіпазоні розташовуються моди, що в основному складаються з власних внутрішніх коливань комплексів VO_3 . У вільному стані цей молекулярний іон володіє плоскою тригональною структурою, описуваною точковою групою симетрії D_{3h} . Добре відомо, що плоскі симетричні молекули XY_3 володіють шістьма внутрішніми ступенями свободи, що перетворюють за двома одновимірним $A_1' + A_2''$ і двом двовимірним $2E'$ незвідним представленням групи D_{3h} . Ці моди мають стандартну нумерацію ν_1, ν_2, ν_3 і ν_4 [206, 407], їх власні вектори зсувів показані на рис. 7.7(в). Частоти власних мод вільних комплексів $(\text{VO}_3)^{3-}$ такі: 939 cm^{-1} (ν_1, A_1'), 765 cm^{-1} (ν_2, A_2''), 1260 cm^{-1} (ν_3, E') і 672 cm^{-1} (ν_4, E') [407]. Також слід зауважити, що тільки A_1' і E моди активні в раманівському розсіянні, моди A_2'' і E' – активні в ІЧ [206, 406]. Той факт, що мода ν_2 заборонена в раманівському розсіянні для вільної молекули може мати наслідки – малу інтенсивність відповідних смуг в спектрах кристала.

З іншого боку все іони кисню структури включені до складу октаедричної координації іонів металу (див. рис. 7.7(б)). Внутрішні коливання комплексів MO_6 також мають характерні частоти, що відтворюються з невеликими девіаціями в різних кристалах.

Октаедричний кластер XY_6 з симетрією O_h володіє 15 коливальними ступенями свободи, які формують 6 власних мод $\nu_1 (A_{1g}), \nu_2 (E_g), \nu_3 (T_{1u}), \nu_4 (T_{1u}), \nu_5 (T_{2g}), \nu_6 (T_{2u})$ [407]. У кристалічній ґратці Mn_2OVO_3 , однак, кисневі октаедри пов'язані загальними ребрами, що ускладнює опис коливальних мод базуючись на такому підході.

Повний аналіз складу раманівського фононного спектра ускладнено малою інтенсивністю відгуку деяких мод, а також можливим просочуванням інтенсивних смуг розсіяння в заборонену поляризацію. Крім того, якісний аналіз на підставі розгляду коливань окремих структурних блоків типу VO_3 і MO_6 також досить абстрактний, оскільки в ці блоки включені спільні іони. Тому для ідентифікації мод, що спостерігаються в точці Γ ЗБ, проводився напівемпіричний

розрахунок динаміки ґратки, реалізований в пакеті General Utility Lattice Program (GULP) [408].

7.2.3. Температурна еволюція раманівського спектра Mn_2O_7 та її аномалії.

Характер зміни раманівського спектра кристала в поляризації $ZZ (A_g)$ в діапазоні частот $25\text{-}725 \text{ см}^{-1}$, показаний на рис. 7.9. Аномалії в динаміці фононів проявляються в незвичайних температурних залежностях параметрів відповідних їм спектральних ліній. Спектри апроксимувалися лоренціанами у всьому дослідженому температурному інтервалі. Серед особливостей температурних змін фононних спектрів можна виділити наступні:

Зростання частот (позорсткішення) деяких фононів при охолодженні від кімнатної температури має немонотонний характер, при $T^* \approx 100 \text{ К}$ спостерігається максимум з подальшим зменшенням (пом'якшенням) частот.

Дві фононні моди 108 і 604 см^{-1} демонструють монотонне пом'якшення частот при зниженні температури (вставки на рис. 7.9).

Більшість фононних мод мають аномалії при $T_N = 23 \text{ К}$, які виражаються в скачках $\partial\nu(T)/\partial T$.

Температурна залежність параметрів затухання деяких фононів демонструє аномальний характер.

Спостерігається немонотонний характер температурної залежності інтегральної інтенсивності ліній спектра.

В якості ілюстрації перерахованих аномалій для двох обраних фононів з частотами 154 і 429 см^{-1} температурні зміни їх характеристик показано на рис. 7.10. Так для фонона 154 см^{-1} параметр загасання не описується звичайним механізмом термічно активованих процесів багаточастинкового розпаду (рис. 7.10(в)). Інтегральна інтенсивність його смуги в спектрі демонструє мінімум при T^* і максимум при T_N (рис. 7.10(д)), а частота в основному реагує на T_N з посиленням при подальшому зниженні температури. Фонон же 429 см^{-1} має

максимум частоти в області T^* (рис. 7.10(б)), а в T_N спостерігається максимум його поляризаційної здатності (рис. 7.10(е)). Параметр же загасання цього фонона показує тривіальну поведінку (рис. 7.10г).

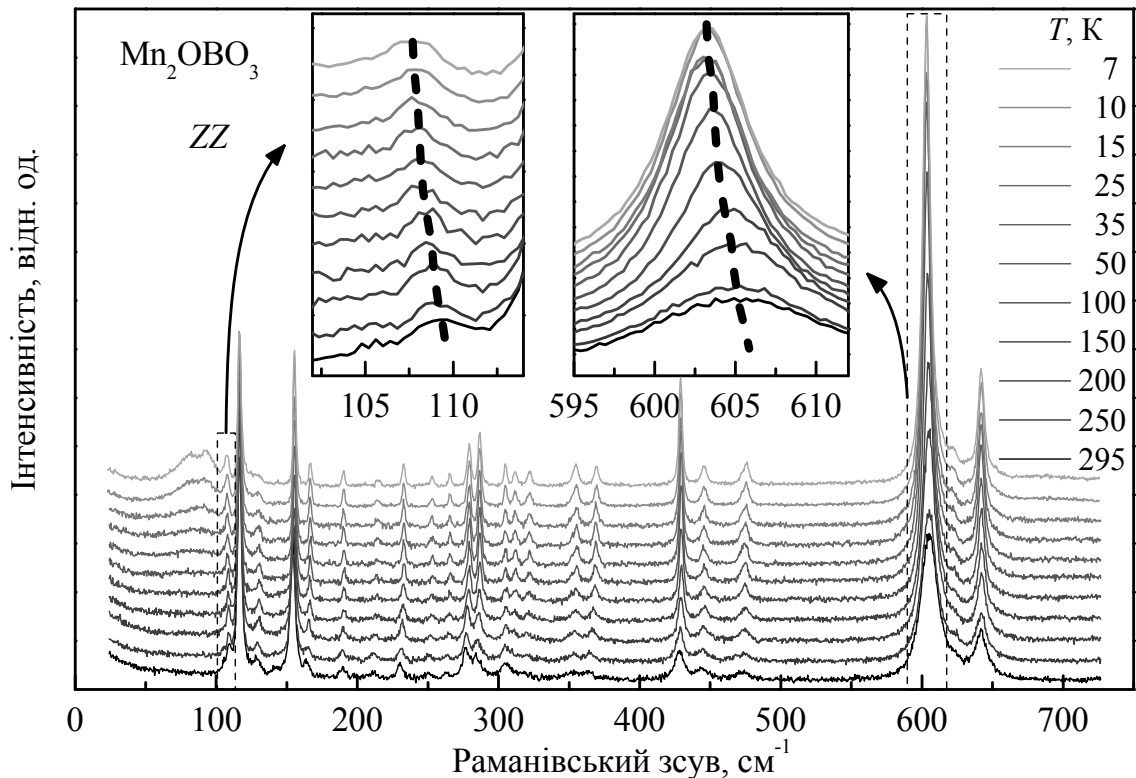


Рис. 7.9. Температурна еволюція ділянки раманівського спектра Mn_2OBO_3 в поляризації ZZ. На вставках детально показані ділянки спектра з лініями, які проявляють частотне пом'якшення при зниженні температури.

Таким чином, фононні аномалії, що корелюють з температурами T^* і T_N , підтверджують більш ранні спостереження, отримані іншими методами. Нестандартний релаксаційний механізм, що проявився для низькочастотного фонона 154 cm^{-1} , і істотне його поворсткішення нижче T_N свідчать про істотний зв'язок з магнітними взаємодіями. Це підтверджується і розрахунками динаміки ґратки, які показують, що в A_g моді 154 cm^{-1} найбільші відносні зміщення здійснюють саме іони металів – носії спінових моментів (див. табл. 7.2).

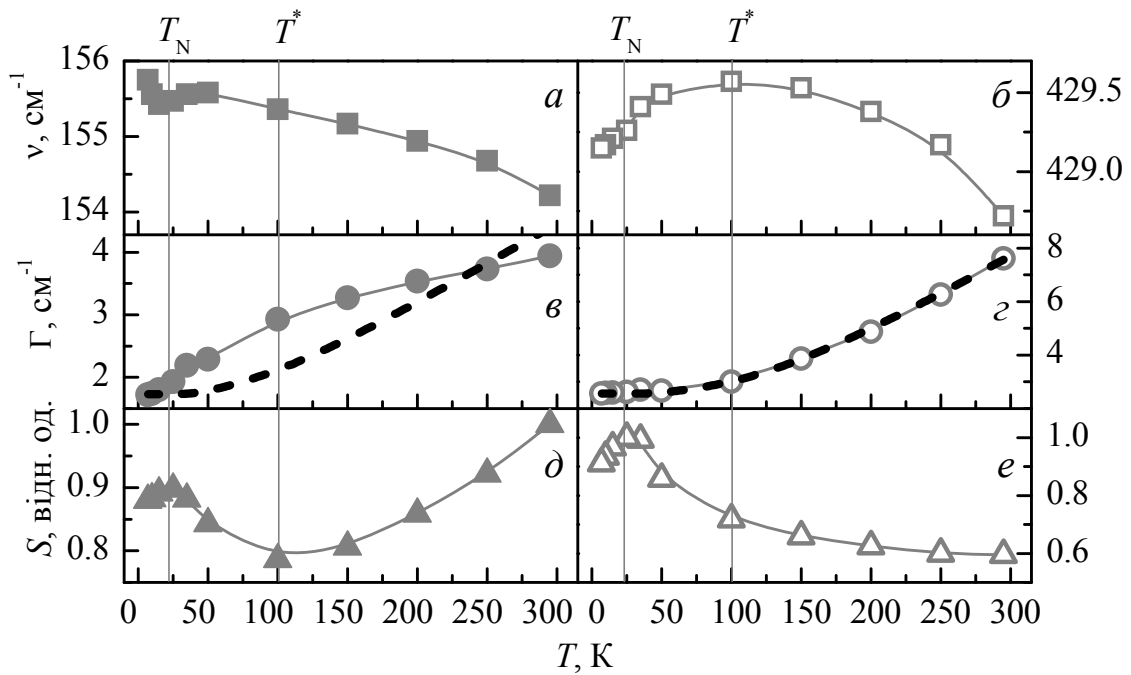


Рис. 7.10. Температурна залежність частоти ν (а, б), ширини лінії на половині максимуму Γ (в, г) та інтегральні інтенсивності S (д, е) двох фононних ліній. Пунктирні лінії на панелях (в, г) відповідають підгонкам по формулі 5.2 термоактивованого розпаду фонона.

Таблиця 7.2. Розраховані нормовані вектори зсувів іонів, що вносять основний вклад в фононну моду $154 \text{ cm}^{-1} \text{ Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$.

іон	проекції нормованих власних векторів зсувів		
	x	y	z
	Mn1	0.08	-0.04
Mn2	-1.12	-0.13	-0.12
O4	0.0	0.21	0.0

7.2.4. Спінові збудження в спектрі $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$.

На рис. 7.11(a) детально показана низькочастотна ділянка раманівського спектра $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$. При низьких температурах ($T = 7 \text{ K}$) чітко простежується двовершинна асиметрична смуга з максимумами близько 81 і 92 cm^{-1} . Загальна її ширина істотно перевищує обговорювані раніше лінії фононної природи. Ця особливість, яка спостерігається у всіх виміряних поляризаціях (див. рис. 7.8(б)), за багатьма ознаками може бути віднесеною до двомагنونного раманівського процесу, пов'язаного з одночасною зміною проєкцій спінів на сусідніх парамагнітних вузлах.

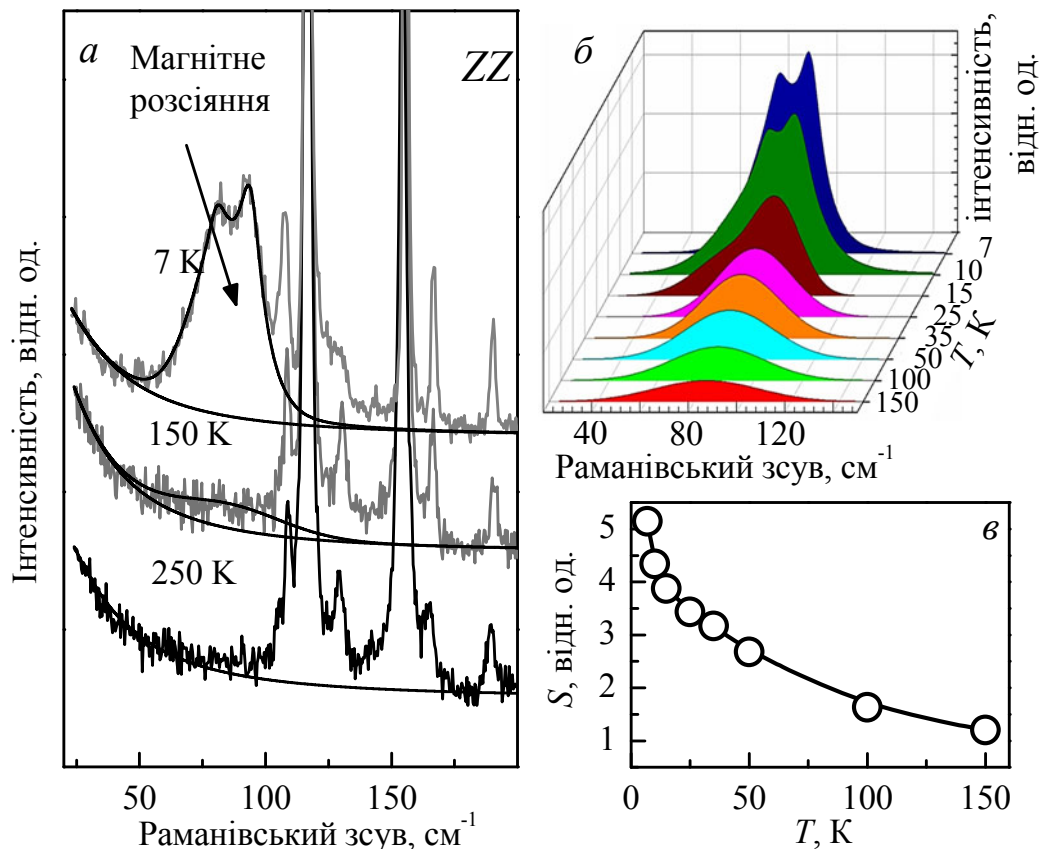


Рис. 7.11. Температурна залежність низькочастотної ділянки раманівського спектра $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$ (а). Температурна еволюція виділеного двомагنونного вкладу в спектр розсіяння світла $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$ (б) і залежність його інтегральної інтенсивності S від температури (в). Суцільна крива проведена для зручності сприйняття.

В кристалах зі складною структурою ґратки, великою кількістю магнітних підґраток і конкуруючими обмінними взаємодіями між ними можна очікувати, що двомагнетонний спектр буде представлений декількома смугами [409]. У разі Mn_2O_7 , що розглядається як змішаний антиферромагнетик, можна очікувати наявності багатьох смуг в двомагнетонному спектрі виходячи з множинності комбінацій парних спінових збуджень на сусідніх вузлах: $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ і $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{3+}$. Незвичайні поляризаційні правила відбору, точніше їх відсутність, пов'язано зі складною структурою обмінних зв'язків між найближчими сусідніми спінами, які усі мають «скошені» по відношенню до кристалографії напрямки.

В міру підвищення температури структурні компоненти смуги загладжуються. І вже при $T \sim 25$ К вона являє собою один широкий максимум, який далі пом'якшується за частотою і розширюється, зникаючи в дифузному тлі раманівського спектра при $T > 150$ К. Ця температура становить $6.5 T_N$ (див. рис. 7.11(б і в)). Виживання магнетонів поблизу границі ЗБ до температур, що істотно перевищують T_N , відображає той факт, що в низьковимірних спінових системах масштабом енергій магнітних збуджень служить провідна константа обмінної взаємодії J , в той час як 3D неелівський основний стан обумовлено дією слабких міжплощинних або міжланцюжкових взаємодій.

7.2.5. Магнітна структура Mn_2O_7 і її симетрія.

Антиферромагнітна структура, що реалізується в Mn_2O_7 була ідентифікована в експериментах по дифракції нейтронів [399]. Магнітна комірка має подвоєний об'єм у порівнянні з кристалографічним з хвильовим вектором магнітної структури $(1/2 \ 0 \ 1/2)$. В роботі [399] парамагнітна фаза описується просторовою групою $P2_1/n$. Магнітна комірка має симетрію P_c2_1/c (№14.80) – шубніковська група з унітарною підгрупою $P2_1/c$ і антитрансляцією c . Зв'язок між магнітними і структурними векторами ґратки задається наступними співвідношеннями: $\mathbf{a}_m = -\mathbf{a} + \mathbf{c}$, $\mathbf{b}_m = \mathbf{b}$, $\mathbf{c}_m = \mathbf{a} + \mathbf{c}$. Структура формується 16

магнітними іонами, які розподілені по 4 незалежним $4e$ позиціям (підграткам) з відносними координатами: $\text{Mn}^{2+}(1)$ $(-0.3860, 0.3836, 0.1713)$, $\text{Mn}^{2+}(2)$ $(-0.8860, 0.3836, 0.6713)$, $\text{Mn}^{3+}(3)$ $(-0.1953, 0.4028, -0.0252)$, $\text{Mn}^{3+}(4)$ $(-0.6953, 0.4028, -0.5252)$ [399]. Пари підграток $\text{Mn}(1)$ з $\text{Mn}(2)$ і $\text{Mn}(3)$ з $\text{Mn}(4)$ пов'язані антитрансляцією $(\mathbf{a}_m + \mathbf{c}_m)/2$.

Для детального аналізу магнітного порядку в Mn_2O_7 потрібно перейти в простір хвильових векторів, тобто провести перетворення Фур'є для вузлових спінових операторів $\mathbf{s}_\alpha^{(i)} = \mathbf{s}_\alpha^{(i)}(\mathbf{k}) = \sum_n \mathbf{s}_{\alpha n}^{(i)} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}$ $\text{Mn}(i)$ підграток. Тут індекс $i = 1, 2, 3, 4$ нумерує різні $4e$ Wyckoff позиції, а індекс α нумерує еквівалентні іони Mn в межах кожної з цих позицій. Правило номерів задається порядком застосування елементів просторової групи до вектора початкової позиції для генерації кінцевої: $E, 2_y, I$ і m_y . Для кожної підгратки вводяться незвідні комбінації:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{(i)} &= 1/4(\mathbf{s}_1^{(i)} + \mathbf{s}_2^{(i)} + \mathbf{s}_3^{(i)} + \mathbf{s}_4^{(i)}); & \mathbf{L}_1^{(i)} &= 1/4(\mathbf{s}_1^{(i)} + \mathbf{s}_2^{(i)} - \mathbf{s}_3^{(i)} - \mathbf{s}_4^{(i)}); \\ \mathbf{L}_2^{(i)} &= 1/4(\mathbf{s}_1^{(i)} - \mathbf{s}_2^{(i)} + \mathbf{s}_3^{(i)} - \mathbf{s}_4^{(i)}); & \mathbf{L}_3^{(i)} &= 1/4(\mathbf{s}_1^{(i)} - \mathbf{s}_2^{(i)} - \mathbf{s}_3^{(i)} + \mathbf{s}_4^{(i)}); \end{aligned} \quad (7.5)$$

Декартові проекції комбінацій (7.5) в $\mathbf{k} = 0$ перетворюються по НП в точці Γ просторової групи $P2_1/c$ (див. табл. 7.3). Тут під $\mathbf{F}^{(i)}$ розуміється феромагнітний момент підгратки i , а $\mathbf{L}^{(i)}$ – антиферомагнітні вектори. Магнітний параметр порядку основного стану магнітної групи, що реалізувалася, повинен перетворюватися по її повносиметричному незвідному представленню Γ_1 . Тому ненульовий магнітний параметр порядку для кожної з підграток в Mn_2O_7 повинен бути одним з $L_{1x}^{(i)}, F_y^{(i)}, L_{1z}^{(i)}$. Антиферомагнітний стан виникає через антитрансляцію, яка забезпечує протилежні знаки магнітних параметрів порядку для пар підграток $\text{Mn}^{2+}(1)/\text{Mn}^{2+}(2)$ і $\text{Mn}^{3+}(3)/\text{Mn}^{3+}(4)$.

Таблиця 7.3. Магнітні моди або базисні функції НП унітарної підгрупи $P2_1/c$ для структури $Mn_2O_7O_3$. Індеси x, y, z позначають ненульові декартові компоненти векторів (7.5) $\mathbf{c} \parallel \mathbf{b}$ і $\mathbf{z} \parallel \mathbf{c}$. Перетворення комбінацій (7.5) показано в правій колонці.

Mn(i) $i=1, 2, 3, 4$						
h	E	2_y	I	m_y	магнітний базис	комбінація
Γ_1	1	1	1	1	$L_{1x}^{(i)}, F_y^{(i)}, L_{1z}^{(i)}$	$\mathbf{F}^{(i)}$
Γ_2	1	-1	1	-1	$F_x^{(i)}, L_{1y}^{(i)}, F_z^{(i)}$	$\mathbf{L}_2^{(i)}$
Γ_3	1	1	-1	-1	$L_{2x}^{(i)}, L_{3y}^{(i)}, L_{2z}^{(i)}$	$\mathbf{L}_1^{(i)}$
Γ_4	1	-1	-1	1	$L_{3x}^{(i)}, L_{2y}^{(i)}, L_{3z}^{(i)}$	$\mathbf{L}_3^{(i)}$

Тип обмінного впорядкування (тобто тип магнітного впорядкування в границях гейзенбергівського однорідного обміну) може бути проаналізований виходячи з переставної симетрії спінових моментів. Ця симетрія враховує тільки відносну орієнтацію моментів без фіксації певного напрямку в просторі. Незвідні комбінації або переставні моди (7.5), відповідні НП в точці Γ перераховані в таблиці 7.3. У відповідності до експериментальних даних [399] основним параметром порядку для всіх підгруп є феромагнітний вектор \mathbf{F} , спрямований вздовж кристалографічної осі \mathbf{b} . Подальші міркування будуть враховувати тільки однорідний гейзенбергівський обмін між найближчими магнітними центрами, слабкі скоси $L_{1x}^{(i)}$ і $L_{1z}^{(i)}$, що викликаються взаємодією Дзялошинського-Морія в розрахунок не приймаються. Таким чином, магнітний основний стан $Mn_2O_7O_3$ може бути описаний ненульовими значеннями для кожної підгрупки за умов $\mathbf{F}^{(1)} \uparrow \uparrow -\mathbf{F}^{(2)} \uparrow \uparrow \mathbf{F}^{(3)} \uparrow \uparrow -\mathbf{F}^{(4)} \parallel \mathbf{b}$ -осі та $\mathbf{F}^{(1)} = -\mathbf{F}^{(2)}$ і $\mathbf{F}^{(3)} = -\mathbf{F}^{(4)}$.

Як вказувалося вище основними «будівельними блоками» магнітної структури в $Mn_2O_7O_3$ є одномірні утворення – нескінченні стрічки, що йдуть вздовж напрямку $\mathbf{a}_m + \mathbf{c}_m$ (див. рис. 7.7 і 7.12). Стрічка складається з чотирьох ланцюжків пов'язаних спільними ребрами MnO_6 октаєдрів. Два ланцюжки іонів Mn^{3+} ($3d^4$, $S = 2$) займають положення всередині стрічки, а ланцюжки іонів Mn^{2+}

($3d^5$, $S = 5/2$) утворюють її краї. Топологія обмінних шляхів між сусідніми спінами в межах однієї стрічки визначається трикутною структурою взаємного розташування іонів марганцю, що може привести до великої міри фрустрованості основного магнітного стану. Більш того, модельна оцінка величин внутрішньострічкових обмінних взаємодій [403] показує, що всі вони є антиферомагнітними.

Невелике розходження у відстанях Mn-Mn між вершинами трикутників частково знімає фрустрацію. Кути зв'язку Mn-O-Mn між підгратках $Mn^{3+}(1,2)$ і $Mn^{2+}(3,4)$ також вносять певний рівень невизначеності в оцінку величин обмінних інтегралів. Детальний аналіз показує, що в сусідніх $Mn^{3+}O_6$ і $Mn^{2+}O_6$ октаедрах із загальним ребром один з обмінних шляхів Mn-O-Mn утворює кут менше 95° , а інший – більше за 95° . Відхилення кутів зв'язку відносного середнього критичного значення, при якому обмінна взаємодія може змінити знак, є основним джерелом невизначеності.

У загальному випадку шести обмінних інтегралів досить для опису магнітного порядку в межах однієї стрічки (див. рис. 7.12). Нумерація обмінних інтегралів слідує роботі [403] відповідно до Mn-Mn відстаней.

Структура Mn_2O_7 містить дві еквівалентні стрічки, нахилені одна по відношенню до одної (рис. 7.7). Обмінні взаємодії між стрічками реалізуються через зв'язки між підгратками Mn(3,4) і Mn(1,2). Тут кожний іон Mn^{2+} на краю однієї стрічки взаємодіє з трикутниками з іонів Mn^{3+} сусідньої стрічки по єдиному шляху Mn-O-Mn. Ця топологія також є джерелом фрустрації, оскільки трикутники з Mn^{3+} включають або два іони з $Mn^{3+}(1)$ і один з $Mn^{3+}(2)$ підграток, або навпаки. Однак Mn-Mn відстані між стрічками перевищують 3.5 \AA , і в модельних розрахунках [403] три антиферомагнітні обмінні взаємодії між стрічками слабкіші, ніж одне всередині. Таким чином, магнітне впорядкування в Mn_2O_7 можна описати в мінімальній моделі з дев'ятьма обмінними взаємодіями найближчих сусідів. Слід звернути увагу на відсутність внутрішньо-підграткових обмінних зв'язків як на структурну особливість Mn_2O_7 .

Шістнадцять магнітних іонів визначають спінову динаміку $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$ з шістнадцятьма гілками спінових хвиль. В рамках гейзенберґівського наближення і колінеарній антиферромагнітній структурі дві з шістнадцяти гілок магнонів повинні бути безщілинними модами Голдстоуна. Найбільша інтенсивність процесу двомагнонного розсіяння формується в спектральній області, де густина станів спінових збуджень велика. Зазвичай, це діапазони енергій, що відповідають енергіям магнонів на границі ЗБ. Однак в разі реалізації бездисперсних спінових хвиль з так званих пласких зон, істотний внесок можна виявити по всій ЗБ, навіть з Γ -точки.

Для з'ясування походження двомагнонного збудження в $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$, було проведено розрахунок спектра спінових хвиль в гейзенберґівському наближенні взаємодії найближчих сусідів та використовуючи вищеописану магнітну структуру з робіт [390, 399]. Розрахунки проводилися в лінійному наближенні спінової теорії за допомогою коду SpinW [387].

У якості відправної точки вибиралися значення обмінних інтегралів, отримані в результаті модельної оцінки в [393, 403]. Розрахунки показали, що сильна фрустрація, викликана антиферромагнітним знаком всього цього набору обмінних інтегралів (тут використовуються позначення, де $J_{AF} > 0$), призводить до нестабільності основного стану. Найбільший вплив надає фрустрація вздовж ферромагнітного зв'язку $\text{Mn}^{2+}(1)\text{--Mn}^{3+}(3)$ якщо $J_3 > 0$ є антиферромагнітним. Було припущено, що причиною неправильної оцінки обміну J_3 є велика варіація в кутах зв'язку $\text{Mn}\text{--O}\text{--Mn}$. Стабільність основного стану може бути відновлена, якщо змінити знак J_3 , тобто покласти його ферромагнітним. У подальших розрахунках були використані обмінні інтеграли: $J_1 = 3.58$ К, $J_2 = 1.28$ К, $J_3 = -6.07$ К, $J_4 = J_5 = 4.47$ К, $J_6 = 4.63$ К, $J_7 = -2.14$ К, $J_8 = 0.42$ К і $J_9 = 0.58$ К. за винятком знака J_3 і J_7 , абсолютні значення цього набору обмінних інтегралів трохи менші, ніж наведені в [393, 403]. Відповідні розраховані закони дисперсії спінових хвиль $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$ показано на рис. 7.13.

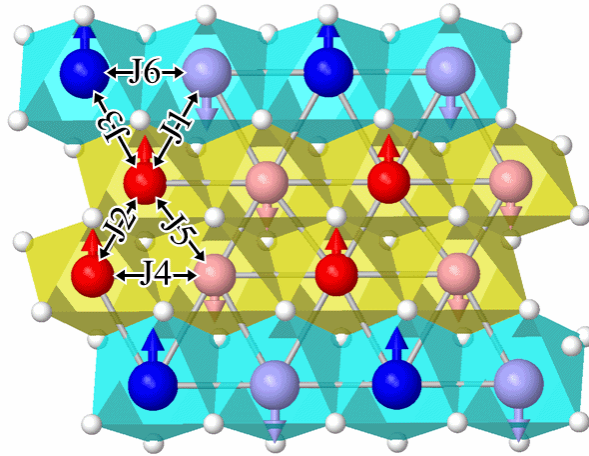


Рис. 7.12. Кристалографічна і магнітна структури «стрічки» в Mn_2OBO_3 . Позиції магнітних іонів представлені кольорами: $\text{Mn}^{3+}(1)$ – червоним, $\text{Mn}^{3+}(2)$ – рожевим, $\text{Mn}^{2+}(3)$ – синім і $\text{Mn}^{2+}(4)$ – блакитним. Представлена структура відповідає даним [399] з феромагнітними моментами підґраток $\mathbf{F}^{(1)}\uparrow\uparrow-\mathbf{F}^{(2)}\uparrow\uparrow\mathbf{F}^{(3)}\uparrow\uparrow-\mathbf{F}^{(4)} \parallel \mathbf{b}$ -осі. Експериментально спостережувані скоси моментів підґраток Mn(3) і Mn(4) не показані. Нумерація обмінів відповідає прийнятій в роботі [403].

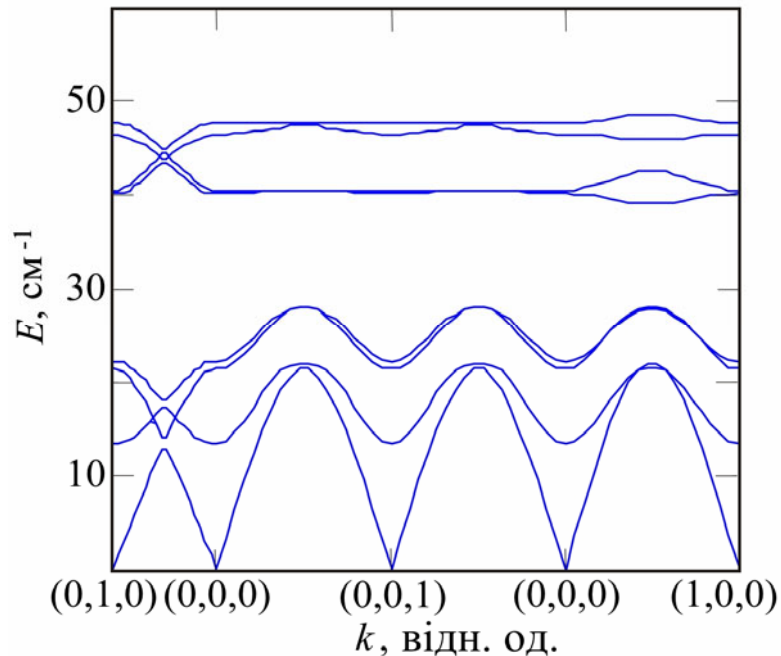


Рис. 7.13. Дисперсія спінових хвиль в Mn_2OBO_3 уздовж ліній високої симетрії, розрахована в наближенні гейзенберґівських взаємодій найближчих сусідів. Усі гілки двічі вироджені завдяки присутності елемента антїтрансляції в шубніковській магнітній групі.

Найбільше вражаючою особливістю розрахованого спектра спінових хвиль є мала дисперсія високоенергетичних (пласких) гілок. У точці Γ такі двічі вироджені магنونні гілки мають енергії 40.2, 40.56, 46.46 і 47.72 cm^{-1} . Енергії їх парних комбінацій добре корелюють з максимумами 81.4 і 91.6 cm^{-1} в смузі двомагنونного спектра, показаного в паралельній поляризації на рис. 7.11. Крім того, різна симетрія цих гілок дозволяє отримувати комбінації, які зроблять внесок як в діагональні, так і в недіагональні компоненти тензора розсіяння для двомагنونного процесу, як то і спостерігається експериментально. Сама по собі поява пласких мод в стрічковій структурі $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{O}_3$, подібно розглянутої вище пилкоподібної структури $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, може бути пов'язано зі специфічним співвідношенням між величинами обмінних параметрів в умовах геометричної фрустрації.

Висновки

На підставі спостережуваних аномалій в теплоємності і магнетної сприйнятливості виявлено встановлення дальнього магнетного порядку при температурах нижче $T_c = 105$ К в кристалі $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ – фрустрованому магнетіку, що містить у своїй структурі пилкоподібні ланцюжки іонів Fe^{3+} . Істотні відхилення поведінки магнетної сприйнятливості в парамагнетному стані від закону Кюрі-Вейсса підтверджують температурно-залежне динамічне формування флуктуючих квантових димеризованих станів, що знижують питомий магнетний момент кристала.

Спостерігається суттєва спін-фононна взаємодія, що проявляється в істотному обмінному внеску в квазіпружні параметри деяких коливальних мод.

Аномальне збільшення інтенсивності раманівського фононного спектра при температурах нижче T_c вказує на збільшення електронної поляризованості в магнетовпорядкованій фазі. З чого випливає гіпотеза про неспівмірність

магнітного тривимірного порядку в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, в результаті чого в кристалі з просторовою інверсійної симетрією може виникнути електрична поляризація.

У раманівському спектрі виявлені двомагنونні смуги з різними масштабами енергій. Модельний розрахунок спіно-хвильового спектра і зіставлення його із двочастковими збудженнями, що спостерігаються, дозволило оцінити значення обмінних інтегралів в мінімальній гейзенберзькій моделі взаємодій найближчих сусідів. До особливостей спектра відноситься: його квазіодновимірний характер; присутність майже недиспергуючих пласких мод і існування непересічних діапазонів високо- і низькоенергетичних магнонів із забороненою «зоною» ~ 300 К.

Вперше досліджено раманівське розсіяння світла в монокристалі гомометалічного оксиборату Mn_2OBO_3 , сполуки, в якій реалізується квазіодновимірна стрічкова структура в розташуванні парамагнітних іонів. Аномалії в температурних залежностях параметрів деяких ліній раманівського фононного спектра при магнітному впорядкуванні вказують на суттєвий зв'язок коливальних і спінових ступенів свободи, що підтверджується розрахунками динаміки ґратки. При низьких температурах виявлена смуга двомагنونного розсіяння незвичної форми, пояснення якої дав розрахунок закону дисперсії спінових хвиль, що показав присутність в спектрі слабодиспергуючих (пласких) високоенергетичних гілок.

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.

Зроблені такі основні висновки:

1. Спостережено розсіяння світла на фонах з границі парамагнітної зони Бріллюена, що спричинено антиферромагнітним упорядкуванням квазіодновимірного кристала з подвоєнням магнітної комірки. Запропоновано механізм змішування мод із центра та границі зони, що базується на дії сили Лоренца у внутрішньому полі, дозволив пояснити поляризацію раманівського відгуку.
2. Теоретично встановлено та експериментально підтверджено, що зигзагоподібність структури спінових ланцюжків забезпечує виникнення динамічної поляризованості, що уможливорює спостереження двомагнетонних смуг розсіяння світла в квазіодновимірних антиферромагнетиках.
3. Показано, що в кристалах, особливо таких, що містять молекулярні комплекси, ймовірно ефективно інтерференційне гасіння раманівського відгуку 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 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. Виявлено надінтенсивний пік одномагнетонного розсіяння в францисітах та запропоновано модель гігантського посилення раманівської інтенсивності за рахунок резонансу з низькочастотним полярним фононом.
7. Запропоновано механізм «перерозподілу» інтенсивностей смуг, що відповідають полярним фононам, між раманівськими та ІЧ спектрами в нецентросиметричному феримагнетика Cu_2OSeO_3 та вплив на нього динамічного магнітоелектричного ефекту.
8. Виявлено та модельно описано незвичний прояв поперечного ефекту Зеемана в оптичних спектрах поглинання легкоплощинного 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 щілиною, існування яких робить такі структури перспективними для розробки пристроїв магнетоніки.

На завершення хочу висловити свою щирю вдячність співробітникам відділів магнетизму і оптичних та магнітних властивостей твердих тіл ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за доброзичливість і творчу атмосферу.

Я глибоко вдячний академікові Національної академії наук України Сергію Леонідовичу Гнатченку за постійну увагу до роботи та підтримку при виконанні дисертації.

Хочу також вшанувати світлу пам'ять академіка НАН України Віктора Валентиновича Єременка та старшого наукового співробітника Валерія Ігнатійовича Фоміна, чия роль в моєму науковому становленні важко переоцінити.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Особенности комбинационного рассеяния света в ориентационно неупорядоченном кристалле $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / В.В. Еременко, **В.С. Курносков**, А.В. Песчанский, В.И. Фомин // ФНТ. – 1994. – Т. 20, № 4. – С. 330–337.
- [2] Basten J.A.J. Crystallographic and magnetic structure of $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ and $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ / J.A.J. Basten, Q.A.G. van Vlimmeren, W.J.M. de Jonge // Phys. Rev. B. – 1978. – V. 18, No 5. – P. 2179-2184.
- [3] Jensen S.J. The Crystal Structure of $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / S.J. Jensen, P. Andersen, S.R. Rasmussen // Acta Chem. Scand. – 1962. – V. 16. – P. 1890-1896.
- [4] Thorup N. The Crystal Structure of $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / N. Thorup, H. Soling, Acta Chem. Scand. – 1969. – V. 23. – P. 2933-2934.
- [5] Magnetic ordering process in the quasi-one-dimensional metamagnets $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{aq}$ and $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{aq}$ (aq= H_2O , D_2O) / J.P.M. Smeets, E. Frikkee, W.J.M. de Jonge, K.Kopinga // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31, No 11. – P. 7323-7334.
- [6] Swüste C.H.W. Nuclear Magnetic Resonance in $\text{CsMnBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Rb}_2\text{MnBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / C.H.W. Swüste, W.J.M. de Jonge, J.A.G.W. van Meijel // Physica. – 1974. – V. 76, No 1. – P. 21-58.
- [7] Spence R.D. Nuclear resonance determination of the magnetic space group of $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / R.D. Spence, W.J.M. de Jonge, K.W.S. Rama Rao // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – P. 4694-4700.
- [8] de Jonge W.J.M. Nuclear magnetic resonance in antiferromagnetic α - $\text{RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / W.J.M. de Jonge, C.H.W. Swüste // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61, No 12. – P. 4981-4984.
- [9] Magnetic studies of the canted Ising linear chain $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / A. Herweijer, W.J.M. de Jonge, A.C. Botterman, A.L.M. Bongaarts, J.A. Cowen // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 5, No 11. – P. 4618-4630.
- [10] Kopinga K. Quasi-one-dimensional magnetic behavior of the Ising system

- $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{aq}$ / K. Kopinga, M. Steiner, W.J.M. de Jonge // *J. Phys. C* – 1985. – V. 18, No 18. – P. 3511-3520.
- [11] New electronic excitation at the boundary of ferromagnetic and antiferromagnetic phases in the one-dimensional Ising antiferromagnet $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / M. Takeda, G. Kido, I. Mogi, Y. Nakawaga, H. Okada, and N. Kojima // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1989. – V. 58, No 9. – P. 3418-3423.
- [12] Magnetic Frank-Condon effect in the magneto-absorption spectra of $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / I. Mogi, M. Takeda, G. Kido, Y. Nakawaga, H. Okada, and N. Kojima // *JMMM.* – 1992. – V. 104-107. – P. 1061-1062.
- [13] Optical-absorption spectra of $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. I. Temperature dependence / H. Okada, N. Kojima, T. Ban, I. Tsujikawa // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42, No 18. – P. 11610-11618.
- [14] Optical-absorption spectra of $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. II. Magnetic field dependence / H. Okada, N. Kojima, T. Ban, I. Tsujikawa // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42, No 18. – P. 11619-11626.
- [15] Spin-cluster excitations in $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Q.A.G. van Vlimmeren, C.H.W. Swüste, W.J.M. de Jonge, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1980. – V. 21, No 7. – P. 3005-3014.
- [16] Adams D.M. Single-crystal vibrational spectra of some chlorine-bridged anionic chains / D.M. Adams, D. Newton // *J. Chem. Soc. A* – 1971. – V. 22. – P. 3499-3506.
- [17] Спектроскопия комбинационного рассеяния света в кристалле $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / В.П. Гнездилов, В.В. Еременко, В.С. Курносов, В.И. Фомин // *ФНТ* – 1991. – Т. 17, № 5. – С. 630-636.
- [18] Characterization of the water of crystallization in $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (D_2O) by Raman scattering // W. Jia, E. Strauss, W.M. Yen, K. Xia, and M. Zhao // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39, No 17. – P. 12853-12860.
- [19] Damen T.C. Raman Effect in Zinc Oxide / T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell // *Phys. Rev.* – 1966. – V. 142, No 2. – P. 570-574.

- [20] Crystal field effect in the compounds $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / H.Th. Le Fever, R.C. Thiel, W.J. Huiskamp, W.J.M. de Jonge // *Physica B.* – 1981. – V. 111, No 2-3. – P. 190-208.
- [21] Magnetic ordering in the compounds $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / H.Th. Le Fever, R.C. Thiel, W.J. Huiskamp, W.J.M. de Jonge, A.M. van der Kraan // *Physica B.* – 1981. – V. 111, No 2-3. – P. 209-218.
- [22] Van Vlimmeren Q.A.G. Spin-cluster resonance in the pseudo-one-dimensional canted Ising antiferromagnet $\text{RbFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Q.A.G. van Vlimmeren, W.J.M. de Jonge // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 19, No 3. – P. 1503-1514.
- [23] Spin Phase Transition in $\text{CsFeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Induced by the Intense Magnetic Field / M. Takeda, G. Kido, Y. Nakagawa, H. Okada, N. Kojima, I. Tsujikawa // *J. de Physique* – 1988. – V. 49, No 12. – P. C8-1461-1462.
- [24] Suzuki N. Theory of spin-dependent phonon Raman scattering in magnetic crystals / N. Suzuki, H. Kamimura // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 35, No 4. – P. 985-995.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Balkanski H. Magnetic ordering induced Raman scattering in FePS_3 and NiPS_3 layered compounds / H. Balkanski, H. Jouanne, H. Scagliotti // *Pure & Appl. Chem.* – 1987. – V. 59, No 10. – P. 1247-1252.
- [29] Chen X.K. Evidence for a strong spin-phonon interaction in cupric oxide / X.K. Chen, J.C. Irwin, J.P. Franck, *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52, No 18. – P. R13130-R13133.
- [30] Gesland J.Y. Raman spectroscopy of M_2CoF_4 planar antiferromagnets / J.Y. Gesland, M. Quilichini, J.F. Scott // *Sol. St. Commun.* – 1976. – V. 18, No 9-10. – P. 1243-1246.
- [31] Güntherodt G. Zone-Boundary-Phonon Raman Scattering in VI_2 due to Modulation of Exchange Interaction / G. Güntherodt, W. Bauhofer, G. Benedek // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – V. 43, No 19. – P. 1427-1430.
- [32] Moch P. First order phonon and magnon Raman scattering in KCoF_3 / P. Moch, C. Dugautier // *Phys. Lett. A.* – 1973. – V. 43, No 2. – P. 169-170.
- [33] Spin-Dependent Electron-Phonon Interaction in SmFeAsO by Low-Temperature Raman Spectroscopy / L. Zhang, P.F. Guan, D.L. Feng, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, No 43. – P. 15223-15227.
- [34] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп / О.В. Ковалев. – Москва: Наука, 1986. – 368 с.
- [35] Ausel F. Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions / F. Ausel // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, No 7. – P. 2809-2817.
- [36] Raveendran P. Temperature dependence of phonon-assisted excitation probability in $\text{GdTb}(\text{MoO}_4)_3$: Evidence for a change in electron-lattice coupling near a structural phase transition / P. Raveendran, N. Sukar, and T.K.K. Srinivasan // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55, No 8. – P. 4978-4982.
- [37] Eremenko V.V. Phonon-assisted anti-Stokes excitation of the fluorescence of

- Mn^{2+} ions in the $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ crystal / V.V. Eremenko, **V.S. Kurnosov**, V.I. Fomin // ФНТ. – 2000. – Т. 26, №7. – С. 479-483.
- [38] Jia W. Pure exciton- and magnon-assisted optical transitions in the one-dimensional antiferromagnet $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ (CMC) / W. Jia, E. Strauss, and W. M. Yen, // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23, No 11. – P. 6075-6084.
- [39] Nagata K. Antiferromagnetic resonance in $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ / K. Nagata, Y. Jazuke // Phys. Lett. A. – 1970. – V. 31, No 6. – P. 293-294.
- [40] Определение упругих постоянных кристалла $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ методом мандельштам-бриллюэновского рассеяния света / В.В. Еременко, В.С. Курносков, В.И. Фомин, Ю.В. Черепаша // ФНТ. – 1991. – Т. 17, № 6. – С. 778-782.
- [41] Брон Р.Я. Локализация электронного возбуждения в квазиодномерном антиферромагнетике $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ / Р.Я. Брон, В.В. Еременко, Э.В. Матюшкин // ФНТ – 1979. – Т. 5, №6. – С. 659-664.
- [42] Jia W. Isotope effects in the multiphonon relaxation of hydrated and deuterated cesium chloromanganate ($CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$, $2D_2O$) / W. Jia, R. T. Brundate, and W. M. Yen // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 27, No 1. – P. 41-45.
- [43] Exciton migration in quasi-one-dimensional crystals: Antiferromagnetic $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ / V.V. Eremenko, V.A. Karachevtsev, A.R. Kazachkov, V.V. Shapiro, V.V. Slavin // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49, No 17. – P. 11799-11807.
- [44] Степанов Б.И. Универсальное соотношение между спектрами поглощения и люминесценции сложных молекул / Б.И. Степанов // Докл. Акад. Наук СССР – 1957. – Т. 112, № 5. – С. 839-841.
- [45] Magnons in the Linear-Chain Antiferromagnet $CsMnCl_3 \cdot 2D_2O$ / J. Skalió, G. Shirane, S.A. Friedberg, [et al.]// Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2, No 11. – P. 4632-4635.
- [46] Iwashita T. Spin wave analysis of the linear chain antiferromagnet $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ / T. Iwashita, N. Uryû // J. Phys. Soc. Jpn. – 1975. – V. 39, No

5. – P. 1226-1232.
- [47] 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.
- [48] Moriya T. Theory of Light Scattering by Magnetic Crystals / T. Moriya // J. Phys. Soc. Jpn. – 1967. – V. 23, No 3. – P. 490-500.
- [49] Fleury P.A. Two-Magnon Light Scattering in Antiferromagnetic MnF_2 / P.A. Fleury, S.P.S. Porto, R. Loudon // Phys. Rev. Lett. – 1967. – V.18, No 16. – P. 658-662.
- [50] Fleury P.A. Scattering of light by one- and two-magnon excitations / P.A. Fleury, R. Loudon, Phys. Rev. – 1968. – V. 166, No 2. – P. 514-530.
- [51] Elliott R.J. The effects of magnon-magnon interaction on the two-magnon spectra of antiferromagnets / R.J. Elliott, M.F. Thorp // J. Phys. C: Sol. St. Phys. – 1969. – V. 2, No 9. – P. 1630-1643.
- [52] Affleck I. Quantum spin chains and the Haldane gap / I. Affleck // J. Phys. Condens. Matter – 1989. – V. 1, No 19. – P. 3047-3072.
- [53] Smirnov A. Mesoscopic spin clusters, phase separation, and induced order in spin-gap magnets: A review / A. Smirnov and V. Glazkov // J. Exp. Theor. Phys. – 2007. – V. 105, No 4. – P. 861-879.
- [54] Haldane F.D.M. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State / F.D.M. Haldane // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 50, No 15. – P. 1153-1156.
- [55] Haldane F.D.M. Continuum dynamics of the 1-D Heisenberg antiferromagnet: Identification with the $O(3)$ nonlinear sigma model / F.D.M. Haldane // Phys. Lett. A – 1983. – V. 93, No 9. – P. 464-468.
- [56] White S.R. Density matrix formulation for quantum renormalization groups / S.R. White // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69, No 19. – P. 2863-2866.
- [57] Takahashi M. Monte Carlo calculation of elementary excitation of spin chains /

- M. Takahashi // Phys. Rev. Lett. – 1989. – V. 62, No 19. – P. 2313-2316.
- [58] Kennedy T. Hidden $Z_2 \times Z_2$ symmetry breaking in Haldane gap antiferromagnets / T. Kennedy, H. Tasaki // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45, No 1. – P. 304-307.
- [59] Golinelli O. Dynamical properties of a Haldane-gap antiferromagnet / O. Golinelli, T. Jolicoeur, and R. Lacaze // J. Phys. Condens. Matter – 1993. – V. 5, No 9. – P. 1399-1410
- [60] White S.R. Spectral function for the S=1 Heisenberg antiferromagnetic chain / S.R. White and I. Affleck // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77, No 13. – P. 134437-1-134437-11.
- [61] Buyers W.J.L. Experimental evidence for the Haldane gap in a spin-1 nearly isotropic, antiferromagnetic chain / W.J.L. Buyers, R.M. Morra, R.L. Armstrong, M.J. Hogan [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56, No 4. – P. 371-374
- [62] Observation of the Haldane gap in RbNiCl_3 / Z. Tun, W.J.L. Buyers, A. Harrison, J.A. Rayne // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 43, No 16. – P. 13331-13334.
- [63] Dominance of long-lived excitations in the antiferromagnetic spin-1 chain NENP / S. Ma, C. Broholm, D.H. Reich, B.J. Sternlieb, R.W. Erwin // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69, No 24. – P. 3571-3574
- [64] Zheludev A. Coexistence of Haldane-gap excitations and long-range order in R_2BaNiO_5 (R = rare earth) / A. Zheludev // Physica B: Condensed Matter – 1997. – V. 241–243. – P. 495-500
- [65] Properties of Haldane excitations and multiparticle states in the antiferromagnetic spin-1 chain compound CsNiCl_3 / M. Kenzelmann, R.A. Cowley, W.J.L. Buyers, Z. Tun, R. Coldea, M. Enderle // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66, No 2. – P. 024407-1–024407-13.
- [66] Rigorous results on valence-bond ground states in antiferromagnets / I. Affleck, T. Kennedy, E.H. Lieb, H. Tasaki // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 59, No 7. – P. 799-802.

- [67] Lemmens P. Magnetic light scattering in low-dimensional quantum spin systems / P. Lemmens, G.Güntherodt, C. Gros // *Phys. Rep.* – 2003. – V. 375, No 1. – P. 1-103.
- [68] 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.
- [69] Sulewski P.E. Raman study of one-dimensional spin fluctuations in the spin-1 Heisenberg-chain compound Y_2BaNiO_5 : Contrast with simple expectations / P.E. Sulewski and S-W. Cheong // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, No 5. – P. 3021-3026.
- [70] Sakai T. Effect of the Haldane gap on quasi-one-dimensional systems / T. Sakai and M. Takahashi // *Phys. Rev. B.* – 1990. – V. 42, No 7. – P. 4537-4543
- [71] Magnetic excitations in coupled Haldane spin chains near the quantum critical point / A. Zheludev, T. Masuda, I. Tsukada, Y. Uchiyama, K. Uchinokura, P. Böni, and S.-H. Lee // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62, No 13. –P. 8921-8930
- [72] Zone-boundary excitations in coupled Haldane spin chain compounds $PbNi_2V_2O_8$ and $SrNi_2V_2O_8$ / A. Zheludev, T.Masuda, K. Uchinokura, and S. E. Nagler // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64, No 13. – P. 134415-1–134415-7.
- [73] Spin-Vacancy-Induced Long-Range Order in a New Haldane-Gap Antiferromagnet / Y. Uchiyama, Y. Sasago, I. Tsukada, K. Uchinokura, A. Zheludev, T. Hayashi, N. Miura, and P. Böni // *Phys. Rev. Lett.*- 1999. – V. 83, No3. – P. 632-635.
- [74] NMR study of ^{51}V in quasi-one-dimensional integer spin chain compound $SrNi_2V_2O_8$ / B. Pahari, K. Ghoshray, R. Sarkar, B. Bandyopadhyay, and A. Ghoshray // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, No 1. – P. 012407-1–012407-4.
- [75] He Z. Quantum Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Spin-1 System

- SrNi₂V₂O₈ Induced by Cation Substitution / Z. He and Y. Ueda // J. Phys. Soc. Jpn. – 2008. – V. 77, No 1. – P. 013703-1–013703-4.
- [76] Bera A.K. Quantum phase transition from a spin-liquid state to a spin-glass state in the quasi-one-dimensional spin-1 system Sr_{1-x}Ca_xNi₂V₂O₈ / A.K. Bera and S.M. Yusuf // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 86, No 2. – P. 024408-1–024408-9.
- [77] Low-energy magnetic excitations in the quasi-one-dimensional spin-1 chain compound SrNi₂V₂O₈ / Z. Wang, M. Schmidt, A.K. Bera, [et al.] // Phys.Rev.B – 2013. – V. 87, No 10. – P. 104405-1–104405-4.
- [78] Field-induced magnetic ordering and single-ion anisotropy in the quasi-one-dimensional Haldane chain compound SrNi₂V₂O₈: A single-crystal investigation / A.K. Bera, B. Lake, A.T.M.N. Islam[et al.] // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87, No 22. – P. 224423-1– 224423-10.
- [79] Consequences of critical interchain couplings and anisotropy on a Haldane chain / A.K. Bera, B. Lake, A.T.M.N. Islam, O. Janson, H. Rosner, A. Schneidewind, J.T. Park, E. Wheeler, and S. Zander // Phys.Rev. B – 2015. – V. 91, No 14. – P. 144414-1–144414-11.
- [80] Critical properties of coupled anisotropic Haldane spin chains in a magnetic field / A.K. Bera, B. Lake, A.T.M.N. Islam, and A. Schneidewind // Phys.Rev. B – 2015. – V. 92, No 6. – P. 060412R-1–060412R-5.
- [81] Phonon excitations in the quasi-one-dimensional Haldane phase of SrNi₂V₂O₈ / **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.
- [82] Kurnosov V. Analysis of Raman phonon spectrum formation in the quasi-one-dimensional crystal SrNi₂V₂O₈ / **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.
- [83] Weinstock N. Assignment of ν_2 (E) and ν_4 (F₂) of tetrahedral species by the calculation of the relative Raman intensities: The vibrational spectra of VO₄³⁻,

- CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- , RuO_4 , and OsO_4 / N. Weinstock, H. Schulze, and A. Müller // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 59, No 9. – P. 5063-5067.
- [84] Raman study of $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ crystals / E. Anachkova, M. Gospodinov, P. Svestarov, [et al.] // Journal of Molecular Structure – 1990. – V. 219. – P. 31-36.
- [85] Structure of $\text{Mg}_{2.56}\text{V}_{1.12}\text{W}_{0.88}\text{O}_8$ and Vibrational Raman Spectra of $\text{Mg}_{2.5}\text{VWO}_8$ and $\text{Mg}_{2.5}\text{VMO}_8$. / J.D. Pless, H.-S. Kim, J.P. Smit, [et al.] // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45, No 2. – P. 514-520
- [86] A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds – model case: mineral phases vésignéite $[\text{BaCu}_3(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2]$ and volborthite $[\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. / R. L. Frost, S. J. Palmer, J. Čejka, [et al.] // J. Raman Spectrosc. – 2011. – V. 42, No 8. – P. 1701–1710.
- [87] Zhang N. Phonons in isostructural $(\text{Nd,Yb})\text{:Y}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{VO}_4)$ laser crystals: A Raman scattering study / N. Zhang, J. Wang, X. Hu, H. Zhang, [et al.] // J. Sol. St. Chem. – 2011. – V. 184, No 4. – P. 905–910.
- [88] Zircon to monazite phase transition in CeVO_4 : X-ray diffraction and Raman-scattering measurements. / V. Panchal, S. López-Moreno, D. Santamaría-Pérez, [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84, No 2. – P. 024111-1–024111-12.
- [89] Vibrational spectra and force field studies of $\text{K}_{1.125}\text{Rb}_{1.875}\text{La}(\text{VO}_4)_2$ vanadate / L. Rghioui, L. Benarafa, J. El Jastimi, [et al.] // J. Mater. Environ. Sci. – 2012. – V. 3, No 1. – P. 58-65.
- [90] Griffith W.P. Raman Studies on Species in Aqueous Solutions. Part 1. The Vanadates / W.P. Griffith and T. D. Wickins // J. Chem. Soc. (A): Inorg. Phys. Theor. – 1966. – P. 1087-1090
- [91] Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. / R.D. Shannon // Acta Cryst. A. – 1976. – V. 32, No 5. – P. 751-767.
- [92] De Andres A. Vibrational study of R_2BaNiO_5 (R=Y, Ho, Er or Tm), NiO_6 one-

- dimensional chains, and Tm_2BaNiO_5 , NiO_5 pyramids. / A. de Andres, J.L. Martinez, R. Saez-Puche, A. Salinas-Sanchez // Sol. State Comm. – 1992. – V. 82, No 12. – P. 931-937.
- [93] Lattice normal modes and electronic properties of the correlated metal $LaNiO_3$ / G. Gou, I. Grinberg, A. M. Rappe, and J.M. Rondinelli // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84, No 14. – P. 144101-1–144101-13.
- [94] Structural and electronic properties of the $LiNiPO_4$ orthophosphate / C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, R. Veillette, H. Groult // Ionics – 2012. – V. 18, No 7. – P. 625-633.
- [95] Botet R. Ground-state properties of a spin-1 antiferromagnetic chain / R. Botet and R. Jullien // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 27, No 1. – P. 613-615.
- [96] Parkinson J.B. Spin chains in a field: Crossover from quantum to classical behavior / J.B. Parkinson and J. C. Bonner // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 32, No 7. – P. 4703-4724.
- [97] Nightingale M.P. Gap of the linear spin-1 Heisenberg antiferromagnet: A Monte Carlo calculation / M.P. Nightingale and H.W.J. Blöte // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33, No 1. – P. 659-661.
- [98] Phase diagram of spin-vacancy-induced antiferromagnetism in a new Haldane compound $PbNi_2V_2O_8$ / K. Uchinokura, Y. Uchiyama, T. Masuda, [et al.] // Physica B. – 2000. – V. 284–288. – P. 1641-1642.
- [99]. Magnetic excitations in the symmetry protected, topological Haldane phase of $SrNi_2V_2O_8$ / 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 : URL: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:49054805.
- [100] Affleck I. Theory of electron spin resonance in Haldane-gap antiferromagnets / I. Affleck // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46, No 14. – P. 9002-9008.
- [101] Определение низкоэнергетических электронных уровней иона Tm^{3+} в соединении $KTm(MoO_4)_2$ / М.И. Кобец, **В.С. Курносов**, В.А. Пашенко,

- Е.Н. Хацько // ФНТ. – 1999. – Т. 25, №5. – С. 512–514.
- [102] Hibino K. A Numerical Study on Raman Spectra of Exchange-Scattering in Haldane State for $s=1$ One-Dimensional Antiferromagnetic System / K. Hibino, Y. Natsume // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1994. – V. 63, No 4. – P. 1630-1631.
- [103] Hayes W. Scattering of Light by Crystals / W. Hayes and R. Loudon // Wiley, New York. – 1978. – 370 pp.
- [104] Incommensurate magnetic correlations in $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ / S.M. Hayden, G.H. Lander, J. Zaretsky, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68, No 7. – P. 1061-1064.
- [105] Incommensurate magnetic correlations in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$: Magnetic phase diagram and two-dimensional hole-order / K. Yamada, T. Omata, K. Nakajima, [et al.] // *Physica C* – 1994. – V. 221, No 3-4. – P. 355-362.
- [106] Chen C.H. Charge modulations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$: Ordering of polarons / C.H. Chen, S.-W. Cheong, and A.S. Cooper // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71, No 15. – P. 2461-2464.
- [107] Simultaneous Ordering of Holes and Spins in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ / J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 73, No 7. – P. 1003-1006.
- [108] Cooperative ordering of holes and spins in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ / J.M. Tranquada, J.E. Lorenzo, D.J. Buttrey, and V. Sachan // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52, No 5. – P. 3581-3595.
- [109] Moritomo Y. Metal-insulator transition in layered manganites: $(\text{La}_{1-z}\text{Nd}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / Y. Moritomo, Y. Maruyama, T. Akimoto, and A. Nakamura // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, No 12. – P. R7057-R7060.
- [110] Spin waves in the quasi-two-dimensional ferromagnetic bilayer manganite $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / T. Chatterji, L.P. Regnault, P. Thalmeier, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60, No 10. – P. R6965-R6968.
- [111] Charge ordering and phase competition in the layered perovskite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ / D.N. Argyriou, H.N. Bordallo, B.J. Campbell, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. –

- V. 61, No 22. – P. 15269-15276.
- [112] Giant magnetoresistance of manganese oxides with a layered perovskite structure / Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura // *Nature* – 1996. – V. 380. – P. 141-144.
- [113] Okamoto S. Orbital structure and magnetic ordering in layered manganites: Universal correlation and its mechanism / S. Okamoto, S. Ishihara, and S. Maekawa // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63, No 10. – P. 104401-1–104401-6.
- [114] Goodenough J.B. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO₃ / J.B. Goodenough // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100, No 2. – P. 564-573.
- [115] Maezono R. Spin and orbital ordering in double-layered manganites / R. Maezono and N. Nagaosa // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, No 3. – P. 1825-1830.
- [116] Raman spectroscopy of the charge-orbital ordering in layered manganites / K. Yamamoto, T. Kimura, T. Ishikawa, T. Katsufudji, and Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, No 21. – P. 14706-14715.
- [117] Lattice effects on the transport properties of (R,Sr)₃Mn₂O₇ (R=La, Eu, and Pr) / S. Chatterjee, P.H. Chou, C.F. Chang, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, No 9. – P. 6106-6113.
- [118] Archibald W. First-order transition at T_C in the orthomanganites / W. Archibald, J.-S. Zhou, and J.B. Goodenough // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, No 21. – P. 14445-14449.
- [119] Chemical Pressure Effects of Cation Size Variation in Layered Manganites / J. Dho, W.S. Kim, H.S. Choi, [et al.] // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2001. – V. 70, No 8. – P. 2448-2453.
- [120] Lattice effect on the charge-ordering transition in R_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ / Y. Moritomo, A. Nakamura, S. Mori, N. Yamamoto, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, No 23. – P. 14879-14882.
- [121] Gopalakrishnan J. Studies on the La_{2-x}Sr_xNiO₄ (0 ≤ x ≤ 1) system / J.

- Gopalakrishnan, G. Colsmann, and B. Reuter // *J. Solid State Chem.* – 1977. – V. 22, No 2. – P. 145-149.
- [122] Magnetic and electrical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ / R.J. Cava, B. Batlogg, T.T. Palstra, J.J. Krajewsky, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43, No 1. – P. 1229-1232.
- [123] Strangfeld T. Electronic charge transport and magnetism of the system $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / T. Strangfeld, K. Westerhold, and H. Bach // *Physica C* – 1993. – V. 183, No 1-3. – P. 1-10.
- [124] Electronic Raman scattering through a stripe ordering transition in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ / V.P. Gnezdilov, Yu.G. Pashkevich, A.V. Yeremenko, P. Lemmens, [et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2002. – V. 28, No 7. – P. 510-515.
- [125] Zachar O. Landau theory of stripe phases in cuprates and nickelates / O. Zachar, S. A. Kivelson, and V. J. Emery // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, No 3. – P. 1422-1426.
- [126] A reinvestigation of the crystal structure of La_2NiO_4 : non stoichiometry and "Lao" layers / J. Choisnet, J.M. Bassat, H. Pilliere, P. Odier, M. Leblanc // *Sol. St. Commun.* – 1988. – V. 66, No 12. – P. 1245-1249.
- [127] Tranquada J.M. Incommensurate stripe order in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ with $x=0.225$ / J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, and V. Sachan // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, No 17. – P. 12318-12323.
- [128] Charge-ordered states in $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ for hole concentrations $n_h=1/3$ and $1/2$ / S.-W. Cheong, H. Y. Hwang, C. H. Chen, B. Batlogg, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, No 10. – P. 7088-7091.
- [129] Orbital and spin orderings in YVO_3 and LaVO_3 in the generalized gradient approximation / V. Sachan, N. Hamada, K. Terakura, and T. Asada // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 53, No 19. – P. 12742-12749.
- [130] Tranquada J.M. Field-induced staggered magnetic order in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.133}$ / J.M. Tranquada, P. Wochner, A.R. Moodenbaugh, and D.J. Buttrey // *Phys. Rev. B.* – 1997, No 10. – V. 55. – P. R6113-R6116.

- [131] Stripe order at low temperatures in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ with $0.289 \leq x \leq 0.5$ / H. Yoshizawa, T. Kakeshita, R. Kajimoto, T. Tanabe, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, No 2. – P. R854-R857.
- [132] Charge and canted spin order in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x=0.275$ and $1/3$) / S.-H. Lee, S.-W. Cheong, K. Yamada, and C. F. Majkrzak // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63, No 6. – P. 060405R-1–060405R-4.
- [133] Spin dynamics in stripe-ordered $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ / A.T. Boothroyd, D. Prabhakaran, P.G. Freeman, S.J.S. Lister, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67, No 10. – P. 100407R-1–100407R-4.
- [134] Transmission-electron-microscopy study of charge-stripe order in $\text{La}_{1.725}\text{Sr}_{0.275}\text{NiO}_4$ / J. Li, Y. Zhu, J.M. Tranquada, K. Yamada, and D.J. Buttrey // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67, No 1. – P. 012404-1–012404-4.
- [135] Blumberg G. Charge and Spin Dynamics of an Ordered Stripe Phase in $\text{La}_{1.2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ Investigated by Raman Spectroscopy / G. Blumberg, M. V. Klein, and S. W. Cheong // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80, No 3. – P. 564-567.
- [136] Yamamoto K. Raman Scattering of the Charge-Spin Stripes in $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ / K. Yamamoto, T. Katsufuji, T. Tanabe, and Y. Tokura // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80, No 7. – P. 1493-1496.
- [137] Separation of Spin and Charge Densities in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / S. Sugai, N. Kitamori, S. Hosoya, and K. Yamada // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1998. – V. 67, No 9. – P. 2992-2995.
- [138] Stripe Conductivity in $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ / Yu.G. Pashkevich, V.A. Blinkin, V.P. Gnezdilov, V.V. Tsapenko, V.V. Eremenko, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, No 17. – P. 3919-3922.
- [139] Crystal growth of Ln_2NiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) by skull melting / D.J. Buttrey, H.R. Harrison, J.M. Honig, and R.R. Schartman // *J. Solid State Chem.* – 1984. – V. 54, No 3. – P. 407-413.
- [140] 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 // *ФHT*. – 2005. – Т. 31, №2. – С. 205–212.
- [141] Phonons and magnons in $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ 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.
- [142] Bates F.E. Normal modes of tetragonal La_2NiO_4 and La_2CuO_4 , isomorphs of the high T_c superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ / F.E. Bates and J.E. Eldridge // *Solid State Commun.* – 1989. – V. 72, No 2. – P. 187-190.
- [143] Low-temperature structural phase transition in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ / G. Burns, F. H. Dacol, D. E. Rice, D. J. Buttrey, and M. K. Crawford // *Phys. Rev. B*. – 1990. – V. 42, No 16. – P. 10777-10780.
- [144] Raman scattering of orthorhombic and tetragonal $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) oxides / A. de Andres, M.T. Fernandez-Diaz, J.L. Martinez, J. Rodriguez-Carvajal, [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter* – 1991. – V. 3, No 21. – P. 3813-3823.
- [145] Phonon Raman scattering of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{NiO}_4$ / M. Udagawa, T. Yamagichi, Y. Nagaoka, N. Ogita, [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 47, No 17. – P. 11391-11397.
- [146] Spin bags, polarons, and impurity potentials in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ from first principles / V.I. Anisimov, M.A. Kotorin, J. Zaanen, and O.K. Andersen // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V. 68, No 3. – P. 345-348.
- [147] Optical studies of the incommensurate charge ordered phase in $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ / 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, No 2. – P. 1473–1474.
- [148] Neutron-diffraction study of stripe order in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ with $\delta=2/15$ / P. Wochner, J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, and V. Sachan // *Phys. Rev. B*. –

1998. – V. 57, No 2. – P. 1066-1078.
- [149] 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.
- [150] High-energy spin excitations in the insulating phases of high- T_c superconducting cuprates and La_2NiO_4 / S. Sugai, M. Sato, T. Kobayashi, J. Akimitsu, [et al.] // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42, No 1. – P. 1045-1047.
- [151] Phonons and Magnons under the Sequential Structural Phase Transitions in La_2NiO_4 / S. Sugai, S. Hosoya, T. Kajitani, T. Fukuda, and S. Onodera // Physica C – 1991. – V. 185–189, No 2. – P. 895-896.
- [152] Chinn S.R. Two-Magnon Raman Scattering and Exchange Interactions in Antiferromagnetic KNiF_3 and K_2NiF_4 and Ferrimagnetic RbNiF_3 / S.R. Chinn, H.J. Zeiger, J.R. O'Connor // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 3, No 5. – P. 1709-1735.
- [153] Sugai S. Dynamical properties of the spin and charge stripes in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ / S. Sugai and N. Hayamizu // AIP Conf. Proc. – 2001. – V. 554. – P. 84-91.
- [154] 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. Курносов**, А.В. Песчанский, В.И. Фомин // ФНТ. – 1989. – Т. 15, № 8. – С. 823–828.
- [155] 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. Курносов**, А.В. Песчанский, В.Г. Пирятинская, В.В. Шапиро, А.И. Усоскин, И.Н. Чуканова // ФНТ. – 1992. – Т. 18, № 11. – С. 1211–1214.
- [156] High-Energy Spin Dynamics in $\text{La}_{1.69}\text{Sr}_{0.31}\text{NiO}_4$ / P. Bourges, Y. Sidis, M. Braden, K. Nakajima, and J. M. Tranquada // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90,

- No 14. – P. 147202-1–147202-4.
- [157] Zaanen J. Charged domain-wall dynamics in doped antiferromagnets and spin fluctuations in cuprate superconductors / J. Zaanen, M. L. Horbach, and W. van Saarloos // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, No 13. – P. 8671-8680.
- [158] Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма / С.В. Тябликов. – Москва, 1965. – 336 с.
- [159] Зубарев Н.М. Неравновесная статистическая термодинамика / Н.М. Зубарев. – Москва, 1971. – 416 с.
- [160] Nagaev E.L. Colossal-magnetoresistance materials: manganites and conventional ferromagnetic semiconductors / E.L. Nagaev // *Physics Reports* – 2001. – V. 346, No 6. – P. 387-531.
- [161] Emsley J. *The Elements* / J. Emsley. – Clarendon Press, Oxford, 1991. – 255 p.
- [162] Nagaev E.L. Combined metamagnetic and insulator-to-metal transitions in Pr-based manganites / E.L. Nagaev // *Phys. Lett. A* – 2000. – V. 273, No 4. – P. 258-265.
- [163] Курносов 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. Курносов**, В.В. Пишко, В.В. Цапенко // *ФНТ.* – 2007. – Т. 33, №2. – P. 1147–1158.
- [164] Ishikawa T. Optical response to orbital and charge ordering in a layered manganite: $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ / T. Ishikawa, K. Ookura, Y. Tokura // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59, No 13. – P. 8367-8370.
- [165] Optical conductivity of manganites: Crossover from Jahn-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state / M. Quijada, J. Černe, J.R. Simpson, H.D. Drew, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, No 24. – P. 16093-16102.
- [166] Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double-Exchange Ferromagnet: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / Y. Okimoto, T. Katsufudji, T. Ishikawa, A. Arushibara, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 75, No 1. –

- P. 109-112.
- [167] Optical studies of a layered manganite $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$: Polaron correlation effect / H.J. Lee, K.H. Kim, J.H. Jung, T.W. Noh, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62, No 17. – P. 11320-11323.
- [168] Optical Study of the Evolution of Charge and Spin Ordering in the Manganese Perovskite $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x>0.5$) / H.L. Liu, S.L. Cooper, and S-W. Cheong // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81, No 21. – P. 4684-4687.
- [169] Polaron Absorption in a Perovskite Manganite $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / K.H. Kim, J.H. Jung, and T.W. Noh // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81, No 7. – P. 1517-1520.
- [170] Frequency Shifts of the Internal Phonon Modes in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ / K.H. Kim, J.Y. Gu, H.S. Choi, G.W. Park, and T.W. Noh // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, No 9. – P. 1877-1880.
- [171] Midgap states of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: Doping-dependent optical-conductivity studies / J.H. Jung, K.H. Kim, T.W. Noh, E.J. Choi, and J. Yu // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, No 18. – P. R11043- R11046.
- [172] Competition of charge, orbital, and ferromagnetic correlations in layered manganites / D.B. Romero, Y. Moritomo, J.F. Mitchell, and H.D. Drew // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63, No 13. – P. 132404-1–132404-4.
- [173] Polarons in the layered perovskite manganite $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / D.B. Romero, V.B. Podobedov, A. Weber, J.P. Rice, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, No 22. – P. R14737-R14740.
- [174] Existence of orbital polarons in ferromagnetic insulating $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.11\leq x\leq 0.14$) revealed by giant phonon softening / K.-Y. Choi, P. Lemmens, T. Sahaoui, G. Güntherodt, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71, No 17. – P. 174402-1–174402-7.
- [175] Charge Melting and Polaron Collapse in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / L. Vasiliu-Doloc, S. Rosekranz, R. Osborn, S.K. Sinha,[et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83, No 21. – P. 4393-4396.

- [176] O(Mn) vibrational bands in double-layered manganites: First and second order Raman scattering / A.E. Pantoja, H.J. Trodahl, A. Fainstein, R.G. Pregliasco, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63, No 13. – P. 132406-1–132406-4.
- [177] Colossal magnetoresistance in layered manganite $\text{Nd}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.5$) / K. Shah, D.K. Aswal, A. Singh, L.C. Gupta, S.K. Gupta, and V.C. Sahni // *Pramana-J. Phys.* – 2002. – V. 58, No 5. – P. 1085-1088.
- [178] Chemistry of naturally layered manganites (invited) / P.D. Battle, N. Kasmir, J.E. Millburn, M.J. Rosseinsky, [et al.] //, *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 83, No 11. – P. 6379-6384.
- [179] Interplay of the CE-Type Charge Ordering and the A-Type Spin Ordering in Half-Doped Bilayer Manganite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ / M. Kubota, H. Yoshizawa, Y. Moritomo, H. Fujioka, K. Hirota, and Y. Endoh // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1999. – V. 68, No 7. – P. 2202-2205.
- [180] $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{PO}_4$ as cathode materials for lithium batteries: Will the dream come true? / A. Mauger, C.M. Julien, M. Armand, J.B. Goodenough, K. Zaghib // *Current Opinion in Electrochemistry* – 2017. – V. 6, No 1. – P. 63-69.
- [181] Rado G.T. Statistical Theory of Magnetoelectric Effects in Antiferromagnetics / G.T. Rado // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 128, No 6. – P. 2546-2556.
- [182] Rivera J.-P. Search for the piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / J.-P. Rivera and H. Schmid // *Ferroelectrics* – 1994. – V. 161, No 1. – P. 91-97.
- [183] Piezomagnetolectric effect in LiCoPO_4 / V.D. Fil, M.P. Kolodyazhnaya, G.A. Zvyagina, I.V. Bilych, and K.R. Zhekov // *Phys Rev B* – 2017. – V. 96, No 11. – P. 180407R-1–180407R-4.
- [184] Rivera J.-P. The linear magnetoelectric effect in LiCoPO_4 Revisited / J.-P. Rivera // *Ferroelectrics* – 1994. – V. 161. – P. 147-164.
- [185] Rado G.T. Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO_4 / G.T. Rado, J.M. Ferrari, W.G. Maisch // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 29, No 7. – P. 4041-4048.
- [186] 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.
- [187] 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. 2-3 декабря, 1998: тезисы докладов. – Москва, Россия, 1998. – С. 92.
- [188] Комбінаційне розсіювання світла на електронних збудженнях в пара- та антиферромагнітних 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.
- [189] 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 // Proceedings of the XVI ISS “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. May 25- June 1, 2003: book of abstracts. – Sevastopol, Ukraine, 2003. – P. 114.
- [190] Santoro R.P. Magnetic properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / R.P. Santoro, D.J. Segal, and R.E. Newnham // J. Phys. Chem. Solids – 1966. – V. 27, No 6-7. – P. 1192-1193.
- [191] Santoro R.P. Antiferromagnetism in LiFePO_4 / R.P. Santoro and R.E. Newnham // Acta Crystallogr. – 1967. – V. 22, No 3. – P. 344-347.
- [192] Kubel F. Crystal structure of lithium cobalt double orthophosphate, LiCoPO_4 / F. Kubel // Zeitschrift fur Kristallographie – 1994. – V. 209, No 9. – P. 755-755.
- [193] Newnham R.E. Crystallographic Data for LiMgPO_4 , LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / R.E. Newnham, M.J. Redman // J. Amer. Ceram. Soc. – 1965. – V. 48, No 10. – P. 547-547.

- [194] Abrahams I. Structure of lithium nickel phosphate. / I. Abrahams and K.S. Easson // *Acta Crystallogr. C, Cryst. Struct. Commun.* – 1993. – V. 49, No 5. – P. 925-926.
- [195] Mersier M. Une nouvelle famille de corps magnetoélectriques: LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) / M. Mersier, J. Gareyte, and E.F. Bertaut // *C.R. Acad. Sci. Paris B.* – 1967. – V.264. – P. 979 - 982.
- [196] Weakly ($x=0$) and randomly ($x=0.033$) coupled Ising antiferromagnetic planes in $(\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x)\text{NiPO}_4$ compounds./ D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.E. Ostenson, B.C. Chakoumakos, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60, No 2. – P. 1100-1110.
- [197] Anisotropy of antiferromagnetic 180° domains in magnetoelectric LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) / A.S. Zimmermann, B.B. Van Aken, H. Schmid, J.-P. Rivera, J. Li, D. Vaknin, and M. Fiebig // *Eur. Phys. J. B* 71, No 3. – P. 355-360.
- [198] Magnetoelectric properties of LiCoPO_4 and LiNiPO_4 / I. Kornev, M. Bichurin, J.-P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. G. M. Jansen, P. Wyder // *Phys. Rev. D* – 2000. – V. 62, No 18. – P. 12247–12253.
- [199] Field-induced magnetic phases and electric polarization in LiNiPO_4 / T.B.S. Jensen, N.B. Christensen, M. Kenzelmann, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, No 9. – P. 092412-1–092412-4.
- [200] Field anomaly of magnetic linear birefringence in magnetoelectric LiCoPO_4 / M.F. Kharchenko, O.V. Myloslavska, Y.M. Kharchenko, H. Schmid, J.-P. Rivera // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2000. – V. 1, No 1. – P. 16-18.
- [201] Линейный магнитооптический эффект в несоизмерной фазе антиферромагнитного LiNiPO_4 / Ю.Н. Харченко, О.В. Милославская, Н.Ф. Харченко // *ФНТ* – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 1317-1321.
- [202] Слабый ферромагнетизм и промежуточная несоизмерная антиферромагнитная фаза в LiNiPO_4 / Ю.Н. Харченко, М. Баран, Н.Ф. Харченко, Р. Шимчак // *ФНТ* – 2003. – Т. 29, № 7. – С. 774-780.
- [203] Слабый ферромагнетизм в кристалле антиферромагнитного

- магнитоэлектрика LiCoPO_4 / Н.Ф. Харченко, Ю.Н. Харченко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шмид // ФНТ – 2001. – Т. 27, № 9-10. – С. 1208-1213.
- [204] Dzyaloshinskii-Moriya interaction and the magnetic ground state in magnetoelectric LiCoPO_4 / E. Fogh, O. Zaharko, J. Schefer, [et al.] // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 99, No 10. – P. 104421-1–104421-8.
- [205] Commensurate-Incommensurate Magnetic Phase Transition in Magnetoelectric Single Crystal LiNiPO_4 / D. Vaknin, J. L. Zarestky, J.-P. Rivera, H. Schmid // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 92, No 20. – P. 207201-1–207201-4
- [206] Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М.М. Сущинский. – Москва: Наука, 1969. – 576 с.
- [207] Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules / G. Herzberg – Van Nostrand, New York, 1945. – 632 p.
- [208] Rudolph W.W. Raman and Infrared Spectroscopic Investigations on Aqueous Alkali Metal Phosphate Solutions and Density Functional Theory Calculations of Phosphate–Water Clusters / W.W. Rudolph and G. Irmer // Applied Spectroscopy – 2007. – V. 61, No 12. – P. 1312-1327.
- [209] Light scattering in LiCoPO_4 single crystal: analysis of the vibrational spectrum / V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, V.V. Eremenko // ФНТ. – 1999. – Т. 25, №10. – С. 1107–1111.
- [210] Raman scattering in LiNiPO_4 single crystal / V.I. Fomin, V.P. Gnezdilov, V.S. Kurnosov, A.V. Peschanskii, A.V. Yeremenko // ФНТ. – 2002. – Т. 28, №3. – С. 288–296.
- [211] 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.
- [212] Spin excitations of magnetoelectric LiNiPO_4 in multiple magnetic phases / L. Peedu, V. Kocsis, D. Szaller, [et al.] // Phys. Rev. B. – 2019. – V.100, No 2.

- P. 024406-1–024406-8.
- [213] Особенности экситонного и экситон-магнонного 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.
- [214] Magnetoelectric spectroscopy of spin excitations in LiCoPO_4 / V. Kocsis, S. Bordacs, Y. Tokunaga, [et al.] // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 100, No 15. – P. 155124-1–155124-9.
- [215] Optical absorption of Co^{2+} in LiCoPO_4 / I. Kornev, J.-P. Rivera, S. Gentil, A.G.M. Jansen, M. Bichurin, H. Schmid, P. Wyder // Physica B. 1999. – V. 270, No 1-2. – P. 82–87.
- [216] 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.
- [217] Amine K. Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V electrode material for lithium batteries. / K. Amine, H. Yasuda, and M. Yamachi, // Electrochem Solid-State Lett. – 2000. – V. 3, No 4. – P. 178–179.
- [218] Yamada A. Phase diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$) / A. Yamada, Y. Kudo, K.-Yu. Liu // J. Electrochem. Soc. – 2001. – V. 148, No 10. – P. A1153–A1158.
- [219] LiMnPO_4 as the Cathode for Lithium Batteries / G. Li, H. Azuma, M. Tohda // Electrochem. Solid-State Lett. – 2002. – V. 5, No 6. – P. A135–A137.
- [220] Grimsditch M.H. Brillouin scattering in diamond. / M.H. Grimsditch, A.K. Ramdas // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 11, No 8. – P. 3139–3148.
- [221] 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.
- [222] Сиротин Ю.И. Основы кристаллофизики / Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская – Москва: Наука, 1975. – 680 с.
- [223] Vacher R. Brillouin Scattering: A Tool for the Measurement of Elastic and Photoelastic Constants / R. Vacher and L. Boyer // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 6, No 2. – P. 639-673.
- [224] Nye J.F. *Physical Properties of Crystals* / J.F. Nye – Oxford University Press, Oxford, UK, 1960. – 320 p.
- [225] Мандельштам-Бриллюэновское рассеяние света в кристалле $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ / В.Г. Вознюк, **В.С. Курносков**, А.В. Песчанский, В.И Фомин // *ФТТ.* – 1996. – Т. 19, №5. – С. 1602–1605.
- [226] Antiferromagnetism in $LiCoPO_4$ and $LiNiPO_4$ / D. Vaknin, J.L. Zarestky, J.-P. Rivera, H. Schmid // *NATO Science Series II. Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals.* – 2004. – V. 164. – P. 203-218.
- [227] Robie R.A. Some Debye Temperatures from Single-Crystal Elastic Constant Data / R.A. Robie and J.I. Edwards // *J. Appl. Phys.* – 1966. – V. 3, No 7. – P. 2659-2663.
- [228] Pring A. Francisite, $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2Cl$, a new mineral from Iron Monarch, South Australia: Description and crystal structure / A. Pring, B.M. Gatehouse, W.D. Birch // *Am. Mineral.* – 1990. – V. 75, No (11-12). – P. 1421-1425.
- [229] Frustration and Dzyaloshinsky-Moriya anisotropy in the kagome francisites $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X$ ($X = Br, Cl$) / I. Rousochatzakis, J. Richter, R. Zinke, A.A. Tsirlin // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91, No 2. – P. 024416-1–024416-15.
- [230] First-principles study of the magnetic ground state and magnetization process of the kagome francisites $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X$ ($X=Cl, Br$) / S.A. Nikolaev, V.V. Mazurenko, A.A. Tsirlin, V.G. Mazurenko // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94, No 14. – P. 144412-1–144412-8.
- [231] Antiferroelectric instability in the kagome francisites $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2X$ ($X = Cl, Br$) / D.A. Prishchenko, A.A. Tsirlin, V. Tsurkan, A. Loidl, [et al.] // *Phys. Rev.*

- B. – 2017. – V. 95, No 6. – P. 064102-1–064102-9.
- [232] Magnetic and dielectric order in the kagomelike francisite $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ / E. Constable, S. Raymond, S. Petit, E. Ressouche, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V. 96, No 1. – P. 014413-1–014413-12.
- [233] Anisotropic spin-flip-induced multiferroic behavior in kagome $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ / H.C. Wu, K.D. Chandrasekhar, J.K. Yuan, J.R. Huang, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2017. – V. 95, No 12. – P. 125121-1–125121-6.
- [234] Controllable broadband absorption in the mixed phase of metamagnets / M. Pregelj, O. Zaharko, A. Zorko, M. Gomilšek, [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – V. 25, No 24. – P. 3634-3640.
- [235] Electron spin resonance insight into broadband absorption of the $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ metamagnet / A. Zorko, M. Gomilšek, M. Pregelj, M. Ozerov, [et al.] // *AIP Adv.* – 2016. – V. 6, No 5. – P. 056210-1–056210-6.
- [236] Бердоносков П.С. Селенит-оксогалогениды меди -РЗЭ со структурой типа францисита: синтез, структурные характеристики / П.С. Бердоносков, В.А. Долгих // *Журнал неорганической химии* – 2008. – Т. 53, № 9. – С. 1451-1456.
- [237] Becker R. Crystal structure of $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{TeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$: a Kagomé lattice type compound / R. Becker and M. Johnsson // *Solid State Sci.* – 2005. – V. 7, No 4. – P. 375-380.
- [238] Oliver S.R.J. Cationic inorganic materials for anionic pollutant trapping and catalysis / S.R.J. Oliver // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, No 7. – P. 1868-1881.
- [239] Infrared phonon anomaly and magnetic excitations in single-crystal $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ / K.H. Miller, P.W. Stephens, C. Martin, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86, No 17. – P. 174104-1–174104-11.
- [240] Syntheses, crystal structures and magnetic properties of francisite compounds $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ (X = Cl, Br and I) / P. Millet, B. Bastide, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11, No 4. – P. 1152-1157.

- [241] Magnetic ground state and two-dimensional behavior in pseudo-kagome layered system $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ // M. Pregelj, O. Zaharko, A. Günther, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86, No 14. – P. 144409-1–144409-7.
- [242] Terahertz spectroscopy in the pseudo-Kagome system $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ / Z. Wang, M. Schmidt, Y. Goncharov, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86, No 17. – P. 174411-1–174411-4.
- [243] Two new lanthanide members of francisite family $\text{Cu}_3\text{Ln}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ (Ln = Eu, Lu) / K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, E.S. Kuznetsova, P.S. Berdonosov, [et al.] // *J. Alloy Compd.* – 2016. – V. 685. – P. 442-447.
- [244] Static and dynamic magnetic properties of two synthetic francisites $\text{Cu}_3\text{La}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ (X = Br and Cl) / M.M. Markina, K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, R.S. Denisob, [et al.] // *Phys. Chem. Miner.* – 2017. – V. 44, No 4. – P. 277-285.
- [245] Thermodynamic properties, electron spin resonance, and underlying spin model in $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ / K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, P.S. Berdonosov, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90, No 21. – P. 214417-1–214417-10.
- [246] Anisotropic pressure effects on the Kagome $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ metamagnet / H.C. Wu, W.J. Tseng, P.Y. Yang, K.D. Chadrsekhar, H. Berger, and H.D. Yang // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – V. 50, No 26. – P. 265002-1–265002-6.
- [247] Thermal expansion of francisite, $[\text{Cu}_3\text{BiO}_2](\text{SeO}_3)_2\text{Cl}$, and its interpretation based on oxocentered copper-bismuth tetrahedra / E.V. Nazarchuk, S.V. Krivovichev, O. Y. Pankratova, and S. K. Filatov // *Phys. Chem. Miner.* – 2000. – V. 27, No 6. – P. 440-444.
- [248] Longitudinal magnon, inversion breaking and magnetic instabilities in the pseudo-Kagome francisites $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ 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.](#)

- [249] Lattice and magnetic instabilities in $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br},\text{Cl}$) / 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.
- [250] Lattice and magnetic instabilities in $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br},\text{Cl}$) (Supplementary Information) / V. Gnezdilov, Yu. Pashkevich, P. Lemmens, **V. Kurnosov**, P. Berdonosov, V. Dolgikh, E. Kuznetsova, V. Pryadun, K. Zakharov, A. Vasiliev // Phys. Rev. B. – 2017. – 2017. – V. 96, No 11. – P. 115144-1–115144-6. – Режим доступа до журн.: <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.96.115144>.
- [251] Anomalous thermal conductivity of NaV_2O_5 as compared to conventional spin-Peierls system CuGeO_3 / A.N. Vasil'ev, V.V. Pryadun, D.I. Khomskii, [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81, No 9. – P. 1949-1952.
- [252] Walrafen G.E. Raman Spectral Studies of Aqueous Solutions of Selenious Acid / G.E. Walrafen // J. Chem. Phys. – 1962. – V. 36, No 1. – P. 90-93.
- [253] Klemens P.G. Anharmonic Decay of Optical Phonons / P.G. Klemens // Phys. Rev. – 1966. – V. 148, No 2. – P. 845-848.
- [254] Balkanski M. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon / M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28, No 4. – P. 1928-1934.
- [255] Scott J.F. Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions / J.F. Scott // Rev. Mod. Phys. – 1974. – V. 46, No 1. – P. 83-128.
- [256] Temperature dependence of Raman scattering and anharmonicity study of MgF_2 / A. Perakis, E. Sarantopoulou, Y. S. Raptis, and C. Rapti // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59, No 2. – P. 775-782.
- [257] Lockwood D.J. Spin-phonon interaction and mode softening in NiF_2 / D.J. Lockwood // ФНТ. – 2002. – Т. 28, № 7. – С. 709-715.

- [258] Wakamura K. Effect of magnetic ordering on phonon parameters for infrared active modes in ferromagnetic spinel CdCr_2S_4 / K. Wakamura and T. Arai // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 63, No 12. – P. 5824-5829.
- [259] Suzuki N. Theory of spin-dependent phonon Raman scattering in magnetic crystals / N. Suzuki and H. Kamimura // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 35, No 5. – P. 985-995.
- [260] Львов В.С. Комбинационное рассеяние света и эффект Фарадея в магнитоупорядоченных диэлектриках / В.С. Львов // *ЖЭТФ* – 1968. – Т. 53, № 1. – С. 163-174.
- [261] Львов В.С. Двухмагнонное комбинационное рассеяние света в магнитоупорядоченных диэлектриках / В.С. Львов // *Физика твердого тела* – 1967. – Т. 9. – С. 2963-2968.
- [262] Theory of Raman light scattering in the many-sublattice exchange-noncollinear magnets UO_2 , RMnO_3 , and Nd_2CuO_4 (R = rare-earth ion) / Yu.G. Pashkevich, V.L. Sobolev, S.A. Fedorov, A.V. Eremenko // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, No 22. – P. 15898-15919.
- [263] Wang K.F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders / K.F. Wang, J.-M. Liu and Z.F. Ren // *Advances in Physics* – 2009. – V. 58, No 4. – P. 321-448.
- [264] Анализ низкочастотного спектра кубического нецентросимметричного ферримагнетика Cu_2OSeO_3 / **В.С. Курносков**, В.П. Гнездилов, В.В. Цапенко, P. Lemmens, H. Berger // *ФНТ*. – 2012. – Т. 38, №6. – С. 627–638.
- [265] Observation of Skyrmions in a Multiferroic Material / S. Seki, X. Z. Yu, S. Ishiwata, Y. Tokura // *Science* – 2012. – V. 336. – P. 198-201.
- [266] Long-Wavelength Helimagnetic Order and Skyrmion Lattice Phase in Cu_2OSeO_3 / T. Adams, A. Chacon, M. Wagner, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108, No 23. – P. 237204-1–237204-5.

- [267] Observation of Magnetic Excitations of Skyrmion Crystal in a Helimagnetic Insulator Cu_2OSeO_3 / Y. Onose, Y. Okamura, S. Seki, S. Ishiwata, Y. Tokura // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109, No 3. – P. 037603-1–037603-5.
- [268] Microwave magnetoelectric effect via skyrmion resonance modes in a helimagnetic multiferroic / Y. Okamura, F. Kagawa, M. Mochizuki, [et al.] // *Nature Communications* – 2013. – V. 4, No 1. – P. 2391-1–2391-6.
- [269] Exploration of the helimagnetic and skyrmion lattice phase diagram in Cu_2OSeO_3 using magnetoelectric susceptibility / A.A. Omrani, J.S. White, K. Prša, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, No 6. – P. 064406-1–064406-5.
- [270] Meunier G. Constantes cristallographiques de CuSe_2O_5 , CuSeO_3 et Cu_2SeO_4 / G. Meunier, M. Bertraud // *J. Appl. Cryst.* – 1976. – V. 9, No 4. – P. 364-366.
- [271] Bos J.-W.G. Magnetoelectric coupling in the cubic ferrimagnet Cu_2OSeO_3 / J.-W.G. Bos, C.V. Colin, T.T. M. Palstra // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78, No 9. – P. 094416-1–094416-7.
- [272] Magnetoelectricity in the ferrimagnetic Cu_2OSeO_3 : symmetry analysis and Raman scattering study / V.P. Gnezdilov, K.V. Lamonova, Yu.G. Pashkevich, P. Lemmens, H. Berger, F. Bussy, S.L. Gnatchenko // *Fizika Nizkikh Temperatur* – 2010. – V. 36, No 6. – P. 688-697.
- [273] Kohn K. A New Ferrimagnet Cu_2SeO_4 / K. Kohn // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1977. – V. 42, No 6. – P. 2056-2066.
- [274] Magnetodielectric coupling of infrared phonons in single-crystal Cu_2OSeO_3 / K.H. Miller, X.S. Xu, H. Berger, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, No 14. – P. 144107-1–144107-8.
- [275] Microwave absorption in the frustrated ferrimagnet Cu_2OSeO_3 / M.I. Kobets, K.G. Dergachev, E.N. Khatsko, [et al.] // *Fizika Nizkikh Temperatur* – 2010. – V. 36, No 2. – P. 223-226.
- [276] μSR investigation of magnetism and magnetoelectric coupling in Cu_2OSeO_3 / A. Maisuradze, Z. Guguchia, B. Graneli, H.M. Rønnow, H. Berger, H. Keller // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84, No 6. – P. 064433-1–064433-6.

- [277] Ferrimagnetism of the magnetoelectric compound Cu_2OSeO_3 probed by ^{77}Se NMR / M. Belesi, I. Rousochatzakis, H.C. Wu, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, No 9. – P. 094422-1–094422-10.
- [278] Authier A. *International tables for crystallography D* / A. Authier ed. – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 2003. – 522 p.
- [279] Поливанов Ю.Н. Комбинационное рассеяние света на поляритонах / Ю.Н. Поливанов // *Успехи физических наук* – 1978. – Т. 126, № 2. – С. 185-232.
- [280] Пуле А. *Колебательные спектры и симметрия кристаллов* / А. Пуле, Ж.-П. Матье. – Москва: Мир, 1973. – 437 с.
- [281] Observation of a second metastable spin-ordered state in ferrimagnet Cu_2OSeO_3 / C.L. Huang, K.F. Tseng, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83, No 5. – P. 052402-1–052402-4.
- [282] Васильев А.Н. Редкоземельные ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Обзор) / А.Н. Васильев, Е.А. Попова // *ФНТ* – 2006. – Т. 32, № 8/9. – С. 968-984..
- [283] Graf D.L. The crystal structure of huntite / D.L. Graf, and W.F. Bradley // *Acta Cryst.* – 1962. – V. 15. – P. 238-242.
- [284] Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Ln=Y, La–Nd, Sm–Ho) / Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi // *J. Sol. St. Chem.* – 2003, No 2. – V. 172. – P. 438-445.
- [285] Popova M.N. Optical spectroscopy of low-dimensional rare-earth iron borates / M.N. Popova // *JMMM.* – 2009. – V. 321, No 7. – P. 716-719.
- [286] Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, [и др.] // *ФНТ* – 2010. – Т. 36, № 6. – С. 640-653.
- [287] Single magnetic chirality in the magnetoelectric $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ / M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81, No 9. – P. 094429-1–094429-13.
- [288] Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ /

- S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, [et al.] // *Acta Cryst. B* – 2005. – V. 61. – P. 481-485.
- [289] Magnetopiezoelectric effect and magnetocapacitance in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / T.N. Gaydamak, I.A. Gudim, G.A. Zvyagina, [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2015. – V. 92. – P. 214428-1–214428-7.
- [290] Магнитодиэлектрический и магнитопьезоэлектрические эффекты в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / И.В. Билыч, К.Р. Жеков, Т.Н. Гайдамак, И.А. Гудим, Г.А. Звягина, В.Д. Филь // *ФНТ* – 2016. – Т. 42, № 12. – С. 1419-1428.
- [291] Рамановское рассеяние света при структурном и магнитном фазовых переходах в ферроборате тербия / А.В. Песчанский, А.В. Еременко, В.И. Фомин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим // *Физика низких температур* – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 219-229.
- [292] Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 74. – P. 024403-1–024403-12.
- [293] Magnetodielectric and magnetoelastic coupling in $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / U. Adem, L. Wang, D. Fausti, [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2010. – V. 82, No 6. – P. 064406-1–064406-5.
- [294] Infrared study of lattice dynamics and spin-phonon and electron-phonon interactions in multiferroic $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / S.A. Klimin, A.B. Kuzmenko, M.A. Kashchenko, and M.N. Popova // *Phys. Rev. B*. – 2016. – V. 93, No 5. – P. 054304-1–054304-9.
- [295] Coupling between phonon and crystal-field excitations in multiferroic $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2014. – V. 90, No 12. – P. 121101R-1–121101R-5.
- [296] Болдырев К.Н. ИК активные фононы в монокристаллах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) / К.Н. Болдырев, Д.А. Ерофеев // *Оптика и спектроскопия* – 2014. – Т. 116, № 6. – С. 948-953.
- [297] Crystallization of trigonal $(\text{Tb,Er})(\text{Fe,Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ phases with hantite structure

- in bismuth trimolybdate-based fluxes / L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, and N.A. Stolbovaya, *Crystall. Rep. Suppl.* 1. – 2005. – V. 50, No 1. – P. S97-S99.
- [298] Стрэттон Дж.А. Теория электромагнетизма / Дж.А. Стрэттон – Москва, Ленинград: ОГИЗ, 1948. – 539 с.
- [299] Temperature dependence of infrared-active phonons in CaTiO₃: A combined spectroscopic and first-principles study / V. Železný, E. Cockayne, J. Petzelt, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, No 22. – P. 224303-1–224303-12.
- [300] К вопросу о LO-TO-расщеплении мягкой моды в CaTiO₃. / Г.А. Командин, А.А. Волков, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, С.В. Чучупал // *Физика твердого тела* – 2013. – Т. 55 № 6. – С. 1147-1151.
- [301] Kurosawa T. Polarization Waves in Solids. / T. Kurosawa // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1961. – V. 16, No 7. – P. 1298-1308.
- [302] Barker A.S. Transverse and Longitudinal Optic Mode Study in MgF₂ and ZnF₂ / A.S. Barker, jr. // *Phys. Rev.* – 1964, No 5A. – V. 136. – P. A1290-A1295.
- [303] Berreman D.W. Adjusting Poles and Zeros of Dielectric Dispersion to Fit Reststrahlen of PrCl₃ and LaCl₃ / D.W. Berreman and F.C. Unterwald // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 174, No 3. – P. 791-799.
- [304] Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate TbFe₃(BO₃)₄: a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2007. – V. 19, No 19. – P. 196227-1–196227-17.
- [305] Nonresonant x-ray magnetic scattering on rare-earth iron borates / J.E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, No 9. – P. 094411-1–094411-10.
- [306] Steele W.C. Infrared Absorption of Lanthanum, Scandium, and Indium Borate and the Force Constants of Borate Ion / W.C. Steele and J.C. Decius // *J. Chem. Phys.* – 1956. – V. 25, No 6. – P. 1184-1188.
- [307] Laperches J.P. Spectres d'absorption infrarouge de borates de terres rares /

- J.P. Laperches, P. Tarte // *Spectrochimica Acta* – 1966, No 7. – V. 22. – P. 1201-1210.
- [308] Raman spectroscopic characterization of $\text{RECa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (RE = La and Gd) crystals / G. Barros, E.N. Silva, A.P. Ayala, [et al.] // *Vibrational Spectroscopy* – 2008. – V. 46, No 2. – P. 100-106.
- [309] Raman scattering investigations in $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals / H.R. Xia, L.X. Li, J.Y. Wang, W.T. Yu, P. Yang // *J. Raman Spectrosc.* – 1999. – V. 30, No 7. – P. 557-561.
- [310] Песчанский А.В. Рамановское рассеяние света в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.В. Песчанский, В.И. Фомин, И.А. Гудим // *ФНТ* – 2016. – Т. 42, № 6. – С. 607-618.
- [311] Gemmell D.S. Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals / D.S. Gemmell // *Reviews of Modern Physics* – 1974. – V. 46, No 1. – P. 129-227.
- [312] ИК спектроскопия низкочастотного фононного спектра монокристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / **В.С. Курносов**, В.В. Цапенко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим // *ФНТ*. – 2014. – Т. 40, №12. – С. 1397–1408.
- [313] Курносов В.С. ИК спектры и анализ колебаний решетки тербиевого ферробората / **В.С. Курносов**, В.В. Цапенко // «Фізичні явища в твердих тілах»: XII Міжнародна конференція, 1-4 грудня, 2015: тези доповідей. – Харків, Україна, 2015. – С. 82.
- [314] Магнитоупругие эффекты в ферроборате тербия. / Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, И.В. Билич, А.А. Звягин // *ФНТ* – 2008. – Т. 34, № 11. – С. 1142-1151.
- [315] Heat capacity of rare-earth ferrobates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / A.N. Vasiliev, E.A. Popova, I.A. Gugim, L.N. Bezmaternykh, Z. Hiroi // *JMMM* – 2006. – V. 300. – P. e382-e384.
- [316] Антиферромагнитный резонанс и диэлектрические свойства редкоземельных ферроборатов в субмиллиметровом диапазоне частот /

- А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, [и др.] // ЖЭТФ – 2011. – Т. 140, № 1(7). – С. 131-139.
- [317] Gervais F. Infrared dispersion in several polar-mode crystals / F. Gervais // *Opt. Commun.* – 1977. – V. 22. – P. 116-118.
- [318] Phase transitions and crystal-field and exchange interactions in $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ as seen via optical spectroscopy / M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, and L.N. Bezmaternykh // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2012. – V. 24, No 19. – P. 196002-1–196002-12.
- [319] Spectroscopic properties of the trivalent terbium ion in the huntite matrix $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ / I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck, C. Görrler-Walrand // *J. Alloys Compd.* – 1998. – V. 274, No 1-2. – P. 157-163.
- [320] High-temperature magnetoelectricity of terbium aluminum borate: The role of excited states of the rare-earth ion / A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, No 1. – P. 014418-1–014418-6.
- [321] Shapiro S.M. Raman Scattering from Polar Phonons / S.M. Shapiro and J.D. Axe // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 6, No 6. – P. 2420-2427.
- [322] Чернышев В.А. Структура и динамика решетки $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$: ab initio расчет / В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, В.П. Петров // *Физика твердого тела* – 2016. – Т. 58, № 8. – С. 1161-1167.
- [323] Исследование кристаллического поля и обменных взаимодействий в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, Д.А. Дорофеев, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим // *ЖЭТФ* – 2014. – Т. 145, № 1. – С. 128-142.
- [324] Spectroscopic study of the magnetic ordering in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim // *Physics Letters A.* – 2010. – V. 374, No 15-16. – P. 1790-1792.
- [325] Popov A.I. Quantum theory of magnetoelectricity in rare-earth multiferroics: Nd, Sm, and Eu ferrobates / A.I. Popov, D.I. Plokhov, and A.K. Zvezdin //

- Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87, No 2. – P. 024413-1–024413-7.
- [326] Эффекты взаимодействия R- и Fe-мод магнитного резонанса в редкоземельных ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, Л.Н. Безматерных // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 94, № 4. – С. 318-324.
- [327] Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева, [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83, № 11. – С. 600-605.
- [328] Crystal Structure, Magnetic Order, and Vibrational Behavior in Iron Rare-Earth Borates / J.A. Campá, C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, [et al.] // Chem. Mater. – 1997. – V. 9, No 1. – P. 237-240.
- [329] Simultaneous antiferromagnetic Fe^{3+} and Nd^{3+} ordering in $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ / P. Fisher, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, [et al.] // J. Phys.: Condensed Matter – 2006. – V. 18, No 34. – P. 7975-7989.
- [330] Магнитные и тепловые свойства монокристалла $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Е.А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс, [и др.] // ЖЭТФ – 2007. – Т. 132, № 1. – С. 121-124.
- [331] Magnetic phase transitions in the $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic / G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych, A.A. Zvyagin, I.A. Gudim, and V.L. Temerov // ФНТ. – 2011. – Т. 37, № 12. – С. 1269-1281.
- [332] Chukalina E.P. Magnetic ordering of $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ studied by infrared absorption spectroscopy / E.P. Chukalina, D.Yu. Kuritsin, M.N. Popova, [et al.] // Physics Letters A – 2004. – V. 322, No 3-4. – P. 239-243.
- [333] Magnetic Frustration, Phase Competition, and the Magnetoelectric Effect in $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / J.E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia, [et al.] // Phys. Rev. Letters – 2012. – V. 109, No 26. – P. 267202-1–267202-5.
- [334] Волков Д.В. Магнитные свойства легкоплоскостного тригонального антиферромагнетика $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Д.В. Волков, А.А. Демидов

- Н.П. Колмакова // ЖЭТФ – 2007. – Т. 131, № 6. – С. 1030-1039.
- [335] Магнитооптическое исследование спин-ориентационного фазового перехода в монокристалле $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, М.И. Пащенко, Д.Н. Меренков, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров // Украинский физический журнал – 2012. – Т. 57, № 6. – С. 650-654.
- [336] Optical spectra, crystal-field parameters, and magnetic susceptibility of multiferroic $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75, No 22. – P. 224435-1–224435-12.
- [337] Local magnetic properties of multiferroic $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the excited states of Nd^{3+} ion / A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, [et al.] // JMMM – 2015. – V. 375, No 1. – P. 153-163.
- [338] Changes of the local magnetic properties of the optically excited Nd^{3+} ions and their manifestation in the near IR spectra of the $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal / A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, [et al.] // Optical materials – 2016. – V. 52. – P. 126-133.
- [339] Detrio J.A. Angular Dependence of Zeeman Spectra of Gd^{3+} in CaF_2 at Cubic Sites / J.A. Detrio // Phys. Rev. – 1969. – V. 185, No 2. – P. 494-500.
- [340] Theory of Zeeman effect for rare earth ions in crystal field with D_2 symmetry and application to rare earth garnets / T. Kambara, W. J. Haas, F. H. Spedding, and R. H. Good Jr. // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 58, No 2. – P. 672-686.
- [341] Anisotropic Zeeman Effect in Erbium Ethylsulfate When the Magnetic Field is Perpendicular to the C Uniaxis of the Crystal / F.H. Spedding, W.J. Haas, W.L. Sutherland, and C.A. Eckroth // J. of Chem. Phys. – 1965. – V. 42, No 3. – P. 981-992.
- [342] Judd B.R. Transverse Zeeman effect for ions in uniaxial crystals / B.R. Judd and W.A. Runciman // Proc. R. Soc. Lond. A – 1976. – V. 352, No 1668. – P. 91-108.
- [343] Briat B. Anisotropy of the transverse Zeeman effect and magnetic linear

- dichroism / B. Briat // *Molecular Physics* – 1981. – V. 42, No 2. – P. 347-370.
- [344] van Siclen C. Transverse Zeeman effect for ions in uniaxial crystals with and without mirror plane symmetry / C. van Siclen // *J. Phys. Chem. Solids* – 1987. – V. 48, No 6. – P. 497-499.
- [345] Особенности поведения интенсивностей компонент крамерсова дублета в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в поперечной зеемановской геометрии / И.С. Качур, **В.С. Курносов**, В.Г. Пирятинская, А.В. Еременко, И.А. Гудим // *ФНТ*. – 2017. – Т. 43, №5. – С. 738–747.
- [346] Особенности расщепления крамерсовых дублетов Nd^{3+} в антиферромагнитном кристалле $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ во внешнем магнитном поле / С.Л. Гнатченко, И.С. Качур, **В.С. Курносов**, В.Г. Пирятинская, А.В. Малаховский, И.А. Гудим // *ФНТ*. – 2019. – Т. 45, №8. – С. 1084–1091.
- [347] 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 // *EASTMAG-2016. August 15-19, 2016: book of abstracts*. – Krasnoyarsk, Russia, 2016. – P. 321.
- [348] Антиферромагнитный резонанс и магнитная анизотропия в монокристаллах системы $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4\text{--GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров // *Физика твердого тела* – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 77-81.
- [349] Kubo K. Excited states and the thermodynamics of a fully frustrated quantum spin chain / K. Kubo // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 48, No 14. – P. 10552-10555.
- [350] Nakamura T. Elementary excitations in the Δ chain / T. Nakamura and K. Kubo // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 53, No 10. – P. 6393-6400.
- [351] Quantum solitons in the sawtooth lattice / D. Sen, B.S. Shastry, R.E. Walstedt, [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1996. – V. 53, No 10. – P. 6401-6405.
- [352] Blundell S. A. Quantum topological excitations: from the sawtooth lattice to the Heisenberg chain / S. A. Blundell and M. D. Nunez-Regueiro // *Eur. Phys. J. B* – 2003. – V. 31, No 4. – P. 453-456.

- [353] Ohanyan V. Antiferromagnetic sawtooth chain with Heisenberg and Ising bonds / V. Ohanyan // *Condens. Matter Phys.* – 2009. – V. 12, No 3. – P. 343-351.
- [354] Bellucci S. Antikink dispersions of the J1-J2 sawtooth spin-1/2 anisotropic Heisenberg antiferromagnetic chain / S. Bellucci and V. Ohanyan // *Eur. Phys. J. B* – 2010. – V. 75. – P. 531-541.
- [355] Destruction of valence-bond order in a $S=1/2$ sawtooth chain with a Dzyaloshinskii-Moriya term / Z. Hao, Y. Wan, I. Rousochatzakis, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84 – P. 094452-1–094452-9.
- [356] Antiferromagnetic sawtooth chain with spin-1/2 and spin-1 sites / V.R. Chandra, D. Sen, N.B. Ivanov, and J. Richter // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69 – P. 214406-1–214406-13.
- [357] Zhitomirsky M.E. Exact low-temperature behavior of a kagomé antiferromagnet at high fields / M.E. Zhitomirsky and H. Tsunetsugu // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 100403-R1–100403-R4.
- [358] Zhitomirsky M.E. High Field Properties of Geometrically Frustrated Magnets / M. E. Zhitomirsky and H. Tsunetsugu // *Prog. Theor. Phys. Suppl.* – 2005. – V. 160. – P. 361-382.
- [359] Derzhko O. Strongly correlated flat-band systems: The route from Heisenberg spins to Hubbard electrons / O. Derzhko, J. Richter, and M. Maksymenko // *Int. J. Mod. Phys. B* – 2015. – V. 29. – P. 1530007-1–1530007-72.
- [360] Bergholtz E.J. Topological Flat Band and Fractional Chern insulators/ E.J. Bergholtz and Z. Liu, *Int. J. Mod. Phys. B* – 2013. – V. 27 – P. 1330017-1–1330017-43.
- [361] Leykam D. Perspective: Photonic flatbands / D. Leykam and S. Flach // *APL Photon.* – 2018. – V. 3 – P. 070901-1–070901-16.
- [362] Vicencio R. A. Observation of Localized States in Lieb Photonic Lattices / R. A. Vicencio, C. Cantillano, L. Morales-Inostroza, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 114. – P. 245503-1–245503-5.
- [363] Wang X.S. Topological Magnonics: A Paradigm for Spin-Wave Manipulation

- and Device Design / X.S. Wang, H.W. Zhang, and X.R. Wang // *Phys. Rev. Appl.* – 2018. – V. 9. – P. 024029-1–024029-10.
- [364] Transport in Sawtooth photonic lattices / S. Weimann, L. Morales-Inostroza, B. Real, C. Cantillano, A. Szameit, and R. A. Vicencio // *Opt. Lett.* – 2016. – V. 41, No 11. – P. 2414-2417.
- [365] Topological Magnon Bands in a Kagome Lattice Ferromagnet / R. Chisnell, J.S. Helton, D.E. Freedman, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 115, No 14. – P. 147201-1–147201-5.
- [366] $\text{LaCuO}_{2.5+x}$ and $\text{YCuO}_{2.5+x}$ Delafossites: Materials with Triangular $\text{Cu}^{2+\delta}$ Planes / R.J. Cava, H.W. Zandbergen, A.P. Ramirez, [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 1993. – V. 104, No 2. – P. 436-452.
- [367] First-principles determination of exchange interactions in delafossite $\text{YCuO}_{2.5}$ / O. Le Bacq, A. Pasturel, C. Lacroix, and M. D. Núñez-Regueiro // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71, No 1. – P. 014432-1–014432-8.
- [368] Magnetic characterization of the sawtooth-lattice olivines ZnL_2S_4 (L=Er,Tm,Yb) / G.C. Lau, B.G. Ueland, R.S. Freitas, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, No 1. – P. 012413-1–012413-4.
- [369] Coupling of Magnetic and Ferroelectric Hysteresis by a Multicomponent Magnetic Structure in Mn_2GeO_4 / J.S. White, T. Honda, K. Kimura, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108, No 7. – P. 077204-1–077204-5.
- [370] Structure and Magnetic Phase Diagrams of Multiferroic Mn_2GeO_4 / T. Honda, Y. Ishiguro, H. Nakamura, [et al.] // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2012. – V. 81, No 10. – P. 103703-1–103703-4.
- [371] Coupled multiferroic domain switching in the canted conical spin spiral system Mn_2GeO_4 / T. Honda, J. S. White, A. B. Harris, [et al.] // *Nat. Commun.* – 2017. – V. 8, No 1. – P. 15457-1–15457-9.
- [372] Spin gapped behavior of a frustrated delta chain compound euchroite / H. Kikuchi, Y. Fujii, D. Takahashi, [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2011. – V. 320. – P. 012045-1–012045-6.

- [373] Competing magnetic ground states and their coupling to the crystal lattice in CuFe_2Ge_2 / A.F. May, S. Calder, D.S. Parker, [et al.] // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6, No 1. – P. 35325-1–35325-9.
- [374] Complex magnetic behavior of the sawtooth Fe chains in $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ / V.O. Garlea, L.D. Sanjewa, M.A. McGuire, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014, No 1. – V. 89. – P. 014426-1–014426-9.
- [375] High spin cycles; topping the spin record for a single molecule verging on quantum criticality / A. Baniodeh, N. Magnani, Y. Lan, [et al.] // *npj Quantum Mater.* – 2018. – V. 3, No 1. – P. 10-1–10-6.
- [376] Flat-band spin dynamics and phonon anomalies of the saw-tooth spin-chain system $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ / 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.
- [377] Flat-band spin dynamics and phonon anomalies of the saw-tooth spin-chain system $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ (Supplementary Information) / 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. – Режим доступа до журн.: https://journals.aps.org/prb/supplemental/10.1103/PhysRevB.99.064413/Fe2O_SeO3_2-sawtooth-suppl.pdf
- [378] Giester G. Crystal structure of $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, a new oxoselenite compound with ferric iron in distorted tetrahedral coordination / G. Giester // *Z. Kristallographie* – 1996. – V. 211, No 9. – P. 603-606.
- [379] Magnetoelectricity in the ferrimagnetic Cu_2OSeO_3 : symmetry analysis and Raman scattering study / V.P. Gnezdilov, K.V. Lamonova, Yu.G. Pashkevich, [et al.] // *Low Temp. Phys.* – 2010. – V. 36, No 6. – P. 550-557.

- [380] Magnetic, structural, and electronic properties of the multiferroic compound $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Br}$ with geometrical frustration / K.-Y. Choi, I.H. Choi, P. Lemmens, [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2014. – V. 26, No 8. – P. 086001-1–086001-9.
- [381] Lemmens P. Magnetic light scattering in low-dimensional quantum spin systems / P. Lemmens, G. Gunterodt, and C. Gros // *Phys. Rep.* – 2003. – V. 375, No 1. – P. 1-104.
- [382] Raman scattering from magnetic excitations in the spin-ladder compounds CaV_2O_5 and MgV_2O_5 / M.J. Konstantinović, Z.V. Popović, M. Isobe, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, No 22. – P. 15185-15188.
- [383] Phonon and magnetic dimer excitations in Fe-based $S=2$ spin-ladder compound $\text{BaFe}_2\text{Se}_2\text{O}$ / Z.V. Popović, M.Šćepanović, N. Lazarević, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, No 1. – P. 014301-1–014301-4.
- [384] Cepas O. Detection of weak emergent broken-symmetries of the kagome antiferromagnet by Raman spectroscopy / O. Cepas, J. O. Haerter, and C. Lhuillier // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77, No 17. – P. 172406-1–172406-4.
- [385] Harris A.B. Ferroelectricity induced by incommensurate magnetism (invited) / A.B. Harris // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V. 99, No 8. – P. 08E303-1–08E303-6.
- [386] Kanamory J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / J. Kanamory // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1959. – V. 10, No 2-3. – P. 87–98.
- [387] Toth S. Linear spin wave theory for single-Q incommensurate magnetic structures / S. Toth and B. Lake // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2015. – V. 27, No 16. – P. 166002-1–166002-10.
- [388] Attfield J.P. Magnetic and crystal structures of iron borates / J.P. Attfield, J.F. Clarke, D.A. Perkins // *Physica B.* – 1992. – V. 180-181, No 2. – P. 581-584.
- [389] Electrostatically driven charge-ordering in Fe_2OBO_3 / J.P. Attfield, A.M.T. Bell, L.M. Rodriguez-Martinez, J.M. Greneche, [et al.] // *Nature (London).* – 1998. –

- V. 396, No 6712. – P. 655-658.
- [390] Attfield J.P. Synthesis, structure and properties of a semivalent iron oxoborate, Fe_2OBO_3 / J.P. Attfield, A. M. T. Bell, and D. A. Perkins // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9, No 1. – P. 205-209.
- [391] Titanium-III warwickites: A family of one-dimensional disordered magnetic systems / J.C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino, H. A. Borges, J. V. Valarelli, and A. Lacerda // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, No 22. – P. 16754-16757.
- [392] Norrestam R. Manganese(II,III) Oxyborate, Mn_2OBO_3 : A Distorted Homometallic Warwickite – Synthesis, Crystal Structure, Band Calculations, and Magnetic Susceptibility / R. Norrestam, M. Kritikos, and A. Sjödin // *J. Solid State Chem.* – 1995. – V. 114, No 2. –P. 311-316.
- [393] Dimensional crossover in magnetic warwickites / R.B. Guimarães, J. C. Fernandes, M. A. Continentino, H. A. Borges, [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, No 1. – P. 292-299.
- [394] Magnetic and transport properties of low-dimensional oxi-borates / M.A. Continentino, B. Boechat, R. B. Guimarães, [et al.] // *JMMM* – 2001. – V. 226-230, No 1. – P. 426-430.
- [395] Continentino M.A. Specific heat and magnetization studies of Fe_2OBO_3 , Mn_2OBO_3 , and MgScOBO_3 / M.A. Continentino, A.M. Pedreira, and J.C. Fernandes // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64, No 1. – P. 014406-1–014406-6.
- [396] Douvalis A.P. Mossbauer and magnetization studies of Fe_2BO_4 / A.P. Douvalis, V. Papaefthymiou, and G. Kallias // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2000. – V. 12, No 2. – P. 176-188.
- [397] Douvalis A.P. Electronic and magnetic properties of the iron borate Fe_2BO_4 / A.P. Douvalis, V. Papaefthymiou, and T. Bakas // *Hyperfine Interact.* – 2000. – V. 126, No 1. – P. 319-327.
- [398] Role of t_{2g} versus e_g Interactions in the Physical Properties of A_2OBO_3 (A = Mn, Fe) / B. Rivas-Murias, F. Rivadulla, M. Sánchez-Andújar, [et al.] // *Chem.*

- Mater. – 2006. – V. 18, No19. – P. 4546-4552.
- [399] Goff R.J. Spin, charge, and orbital order in Mn_2OBO_3 / R.J. Goff, A.J. Williams, J.P. Attfield // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70, No 1. – P. 014426-1–014426-5.
- [400] Matos M. One-electron approach to describe charge and orbital order in Mn_2OBO_3 / M. Matos and R. B. Oliveira // Int. J. Quantum Chem. – 2006. – V. 106, No 13. 2736- 2746.
- [401] Incommensurate Charge Order Phase in Fe_2OBO_3 due to Geometrical Frustration / M. Angst, R. P. Hermann, W. Schweika, [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 99, No 25. – P. 256402-1–256402-4.
- [402] Electrospinning synthesis and structural characterization of manganese oxyborate (Mn_2OBO_3) necklace-like nanofibers / S. Li, J. Leng, Ya Fan, C. Fu, [et al.] // Phys. Status Solidi A – 2011. – V. 208, No 1. – P. 114-117.
- [403] Uniaxial anisotropy and low-temperature antiferromagnetism of Mn_2BO_4 single crystal / N.V. Kazak, M.S. Platunov, Yu.V. Knyazev, N.B. Ivanova, [et al.] // JMMM – 2015. – V. 393, No 1. – P. 316-324.
- [404] The homometallic warwickite V_2OBO_3 / E.M. Carnicom, K. Górnicka, T. Klimczuk, R.J. Cav // Journal of Solid State Chemistry – 2018. – V. 265. – P. 319-325.
- [405] 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 // ФHT. – 2019. – T. 45, № 9. – C. 1223–1230.
- [406] Study of mixed-valence Mn_2BO_4 using XRD, XPS and XAFS spectroscopies / N.V. Kazak, M.S. Platunov, Yu.V. Knyazev, E.M. Moshkina, [et al.] // Physica B: Condensed Matter – 2019. – V. 560, No 1. P. 228–235.
- [407] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry / K. Nakamoto – John Wiley & Sons, Hoboken, 2008. – 432 p.
- [408] Gale G.D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulations

of solids / G.D. Gale // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1997. – V. 93, No 4. – P. 629-637.

[409] Cottam M.G. Light scattering in magnetic solids / M.G. Cottam, D.J. Lockwood – Wiley New York, 1985. – 272 p.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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-магнонного 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. Курносов 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, В.П. Гнездилов, В.В. Цапенко, P. Lemmens, H. Berger // ФНТ. – 2012. – Т. 38, №6. – С. 627–638.
 14. Lattice and magnetic instabilities in $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) / 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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. Курносов**, 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 $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / 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 $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ / 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 $\text{La}_{1.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_4$ / 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 $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$ 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 $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ with $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ / 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 доступу 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. Курносков**, 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 антиферромагнітних станах LiCoPO_4 / В.В. Єременко, **В.С. Курносков**, 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. Курносів В.С. ІК спектри і аналіз коливань решітки тербієвого ферробората / **В.С. Курносів**, В.В. Цапенко // «Фізичні явища в твердих тілах»: XII Міжнародна конференція, 1-4 грудня, 2015: тези доповідей. – Харків, Україна, 2015. – С. 82.
 34. 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. 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.

ДОДАТОК Б

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- 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;

ДОДАТОК В

Розв'язок інтегрального рівняння для розрахунку форми двомагнетонної смуги раманівського розсіювання світла в $\text{La}_{5/3}\text{Sr}_{1/3}\text{NiO}_4$

У виразі (3.18a), величини u_q , v_q , ξ_q і ζ_q є дійсними числами, тому операція витягу уявної частини може бути винесена з під знаку суми. Величини ξ_q і ζ_q зручно розділити на два доданки, кожен з яких вміщує свою константу поляризованості p або p'' :

$$\begin{aligned}\xi_q &= \xi_{1q} + \xi_{2q}, & \xi_{1q} &= 2Sp \sin \varphi_y \sin \varphi_x, & \xi_{2q} &= 2Sp'' \sin 2\varphi_y \sin 2\varphi_x, \\ \zeta_q &= \zeta_{1q} + \zeta_{2q}, & \zeta_{1q} &= -2Sp \sin \varphi_y \cos \varphi_x, & \zeta_{2q} &= 2Sp'' \sin 2\varphi_y \cos 2\varphi_x.\end{aligned}$$

Тепер раманівську інтенсивність (3.18a) можна записати у наступному вигляді:

$$\begin{aligned}I(\omega + \omega_0) &\propto \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \text{Im} \sum_{\mathbf{qk}} \left[(u_q^2 + v_q^2)(u_k^2 + v_k^2) \xi_q \xi_k + \zeta_q \zeta_k \right] G_{\mathbf{qk}}(\omega + i\varepsilon) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \text{Im} \left\{ g_{11}(\omega) + g_{12}(\omega) + g_{21}(\omega) + g_{22}(\omega) + f_{11}(\omega) + f_{12}(\omega) + f_{21}(\omega) + f_{22}(\omega) \right\},\end{aligned}$$

де введено функції:

$$\begin{aligned}g_{ij}(\omega) &\propto 2\pi \sum_{\mathbf{qk}} (u_q^2 + v_q^2)(u_k^2 + v_k^2) \xi_{iq} \xi_{jk} G_{\mathbf{qk}}(\omega + i\varepsilon) \\ f_{ij}(\omega) &\propto 2\pi \sum_{\mathbf{qk}} \zeta_{iq} \zeta_{jk} G_{\mathbf{qk}}(\omega + i\varepsilon)\end{aligned} \tag{B.1}$$

Введення функцій

$$\begin{aligned}L_q^i(\omega) &= 2\pi(\omega + 2\Omega_q) \sum_{\mathbf{k}} \xi_{ik} (u_k^2 + v_k^2) G_{\mathbf{qk}}(\omega), \\ M_q^i(\omega) &= 2\pi(\omega + 2\Omega_q) \sum_{\mathbf{k}} \zeta_{ik} G_{\mathbf{qk}}(\omega)\end{aligned} \tag{B.2}$$

дозволяє переписати (B.1) у вигляді:

$$g_{ij}(\omega) = \sum_q \frac{(u_q^2 + v_q^2) \xi_{iq} L_q^j(\omega)}{\omega + 2\Omega_q}, \quad f_{ij}(\omega) = \sum_q \frac{\zeta_{iq} M_q^j(\omega)}{\omega + 2\Omega_q}. \tag{B.3}$$

З рівняння руху для функції Гріна

$$(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}) G_{\mathbf{qk}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{p}} \frac{V_{\mathbf{qp}}}{\hbar} G_{\mathbf{pk}}(\omega)$$

легко одержати рівняння руху для функцій (B.2):

$$\begin{aligned} L_q^i(\omega) &= (u_q^2 + v_q^2) \xi_{iq} - \frac{1}{N} \sum_p \frac{V_{pq}}{\hbar(\omega + 2\Omega_p)} L_p^i(\omega), \\ M_q^i(\omega) &= \zeta_{iq} - \frac{1}{N} \sum_p \frac{V_{pq}}{\hbar(\omega + 2\Omega_p)} M_p^i(\omega) \end{aligned} \quad (B.4)$$

Розглянемо докладно властивості V_{pq} :

$$\begin{aligned} -V_{pq} &= u_q^2 u_p^2 \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p}) + v_q^2 v_p^2 \gamma^*(\mathbf{q} - \mathbf{p}) + u_p v_p (u_q^2 \gamma(\mathbf{q}) + v_q^2 \gamma^*(\mathbf{q})) + \\ &+ u_q v_q (u_p^2 \gamma^*(\mathbf{p}) + v_p^2 \gamma(\mathbf{p})) + 2u_q v_q u_p v_p \gamma_0 \end{aligned}$$

Сума перших двох доданків може бути записана наступним чином:

$$\begin{aligned} (u_q^2 u_p^2 + v_q^2 v_p^2) \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{p} - \mathbf{q}) + i(u_q^2 u_p^2 - v_q^2 v_p^2) \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{p} - \mathbf{q}) = \\ \frac{1}{2} \left((u_q^2 + v_q^2)(u_p^2 + v_p^2) + 1 \right) \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{p} - \mathbf{q}) + i(u_q^2 + v_q^2) \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \end{aligned}$$

В третьому доданку множник

$$u_q^2 \gamma(\mathbf{q}) + v_q^2 \gamma^*(\mathbf{q}) = (u_q^2 + v_q^2) \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q}) + i \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{q}).$$

Так що вираз для V_{pq} , набуває вигляду:

$$\begin{aligned} -V_{pq} &= \frac{1}{2} \left((u_q^2 + v_q^2)(u_p^2 + v_p^2) + 1 \right) \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p}) + u_p v_p (u_q^2 + v_q^2) \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q}) + \\ &+ u_q v_q (u_p^2 + v_p^2) \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{p}) + 2u_q v_q u_p v_p \gamma_0 + \\ &+ i \left\{ (u_q^2 + v_q^2) \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p}) + u_p v_p \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{q}) - u_q v_q \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{p}) \right\}. \end{aligned}$$

Підстановка у вираз для $g_{11}(\omega)$ з (B.3) виразу для $L_q^1(\omega)$ з (B.4) призводить до рівняння:

$$g_{11}(\omega) = \sum_q \frac{(u_q^2 + v_q^2) \xi_{1q} L_q^1(\omega)}{\omega + 2\Omega_q} = \sum_q \frac{(u_q^2 + v_q^2)^2 \xi_{1q}^2}{\omega + 2\Omega_q} - \frac{1}{N} \sum_{qp} \frac{V_{pq} (u_q^2 + v_q^2) \xi_{1q}}{\hbar(\omega + 2\Omega_q)} \frac{L_p^1(\omega)}{(\omega + 2\Omega_p)}$$

Підстановка явного виразу для V_{pq} та підсумовування по \mathbf{q} у другому доданку призводить його до вигляду:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{V_{\mathbf{p}\mathbf{q}} (u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}}}{\hbar(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}})} = & \left(\frac{-1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\frac{1}{2} (u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2)^2 \xi_{1\mathbf{q}} \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p})}{\hbar(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}})} \right) (u_{\mathbf{p}}^2 + v_{\mathbf{p}}^2) + \\
& \left(\frac{-1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\frac{1}{2} (u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}} \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p})}{\hbar(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}})} \right) + \\
& i \left(\frac{-1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{u_{\mathbf{q}}^2 (u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}} \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p})}{\hbar(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}})} \right) + \\
& i \left(\frac{-1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}} \operatorname{Im} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p})}{\hbar(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}})} \right) v_{\mathbf{p}}^2.
\end{aligned} \tag{B.5}$$

У виразі (B.5) залишено тільки ті доданки, які не зникають при підсумовуванні, приймаючи до уваги властивості парності $\xi_{\mathbf{q}}$, $\operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q})$ та $\operatorname{Im} \gamma(\mathbf{q})$ по відношенню до зміни знака q_x та q_y .

Наступне перетворення пов'язане зі зняттям залежності від різниці хвильових векторів в множниках $\operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p})$ та $\operatorname{Im} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p})$. Використовуючи властивість симетрії $\xi_{\mathbf{q}}$ можна одержати наступний результат:

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p}) = & \frac{1}{4} \left\{ \operatorname{Re} \gamma(q_x - p_x, q_y - p_y) - \operatorname{Re} \gamma(-q_x - p_x, q_y - p_y) + \right. \\
& \left. \operatorname{Re} \gamma(-q_x - p_x, -q_y - p_y) - \operatorname{Re} \gamma(q_x - p_x, -q_y - p_y) \right\} = \\
& 2J \sin \varphi_x^{\mathbf{q}} \sin \varphi_y^{\mathbf{q}} \sin \varphi_x^{\mathbf{p}} \sin \varphi_y^{\mathbf{p}} + 2J_2 \sin 2\varphi_x^{\mathbf{q}} \sin 2\varphi_y^{\mathbf{q}} \sin 2\varphi_x^{\mathbf{p}} \sin 2\varphi_y^{\mathbf{p}} = \\
& \xi_{1\mathbf{q}} \xi_{1\mathbf{p}} \frac{2J}{4S^2 p^2} + \xi_{2\mathbf{q}} \xi_{2\mathbf{p}} \frac{2J_2}{4S^2 p'^2}.
\end{aligned}$$

Тут розписано підсумовування по \mathbf{q} в чотирьох квадрантах з урахуванням зміни при цьому знака $\xi_{\mathbf{q}}$. Тільки такі комбінації дадуть ненульовий результат в першому і другому доданках (B.5). Змінні розділяються і для першого доданка (B.5) виходить вираз:

$$\left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\frac{1}{2}(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2)^2 \xi_{1\mathbf{q}} \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p})}{\hbar(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}})} \right) (u_{\mathbf{p}}^2 + v_{\mathbf{p}}^2) = \left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2)^2 \xi_{1\mathbf{q}}^2}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} \right) A (u_{\mathbf{p}}^2 + v_{\mathbf{p}}^2) \xi_{1\mathbf{p}} +$$

$$\left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2)^2 \xi_{1\mathbf{q}} \xi_{2\mathbf{q}}}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} \right) B (u_{\mathbf{p}}^2 + v_{\mathbf{p}}^2) \xi_{2\mathbf{p}} ,$$

де $A = \frac{J}{\hbar 4S^2 p^2}$, $B = \frac{J_2}{\hbar 4S^2 p'^2}$. Другий доданок, відповідно, буде записуватися

як:

$$\left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\frac{1}{2}(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}} \operatorname{Re} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p})}{\hbar(\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}})} \right) = \left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}}^2}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} \right) A \xi_{1\mathbf{p}} +$$

$$\left(\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}} \xi_{2\mathbf{q}}}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} \right) B \xi_{2\mathbf{p}} .$$

Для перетворення третього і четвертого доданків в (B.5) вводяться симетричні комбінації за вищенаведеною схемою:

$$\operatorname{Im} \gamma(\mathbf{q} - \mathbf{p}) = \frac{1}{4} \left\{ \operatorname{Im} \gamma(q_x - p_x, q_y - p_y) - \operatorname{Im} \gamma(-q_x - p_x, q_y - p_y) + \right.$$

$$\left. \operatorname{Im} \gamma(-q_x - p_x, -q_y - p_y) - \operatorname{Im} \gamma(q_x - p_x, -q_y - p_y) \right\} =$$

$$-2J \cos \varphi_x^{\mathbf{q}} \sin \varphi_y^{\mathbf{q}} \sin \varphi_x^{\mathbf{p}} \sin \varphi_y^{\mathbf{p}} + 2J_2 \cos 2\varphi_x^{\mathbf{q}} \sin 2\varphi_y^{\mathbf{q}} \sin 2\varphi_x^{\mathbf{p}} \sin 2\varphi_y^{\mathbf{p}} =$$

$$\zeta_{1\mathbf{q}} \xi_{1\mathbf{p}} A + \zeta_{2\mathbf{q}} \xi_{2\mathbf{p}} B .$$

Ці складові, як видно, містять комбінації типу $\zeta_{i\mathbf{q}} \xi_{j\mathbf{q}}$, які дадуть нульовий результат при підсумовуванні по ЗБ, оскільки вони мають різну парність по відношенню до зміни знака q_x . Після всіх проміжних обчислювань шукана функція має вигляд:

$$g_{11}(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2)^2 \xi_{1\mathbf{q}}^2}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2)^2 \xi_{1\mathbf{q}}^2}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} A \sum_{\mathbf{p}} \frac{(u_{\mathbf{p}}^2 + v_{\mathbf{p}}^2) \xi_{1\mathbf{p}} L_{\mathbf{p}}^1(\omega)}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{p}}} +$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2)^2 \xi_{1\mathbf{q}} \xi_{2\mathbf{q}}}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} B \sum_{\mathbf{p}} \frac{(u_{\mathbf{p}}^2 + v_{\mathbf{p}}^2) \xi_{2\mathbf{p}} L_{\mathbf{p}}^1(\omega)}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{p}}} + \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}}^2}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} A \sum_{\mathbf{p}} \frac{\xi_{1\mathbf{p}} L_{\mathbf{p}}^1(\omega)}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{p}}} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{(u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2) \xi_{1\mathbf{q}} \xi_{2\mathbf{q}}}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{q}}} B \sum_{\mathbf{p}} \frac{\xi_{2\mathbf{p}} L_{\mathbf{p}}^1(\omega)}{\omega + 2\Omega_{\mathbf{p}}} .$$

Паралельно з $g_{ij}(\omega)$ зручно ввести додаткові функції:

$$l_{ij}(\omega) = \sum_p \frac{\xi_{ip} L_p^j(\omega)}{\omega + 2\Omega_p} \text{ та } Q_{ij}^k(\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \frac{(u_q^2 + v_q^2)^k \xi_{iq} \xi_{jq}}{\omega + 2\Omega_q}.$$

З їх врахуванням вираз (B.6) може бути записано в наступній формі:

$$g_{11}(\omega) = NQ_{11}^2(\omega) + Q_{11}^2(\omega) Ag_{11}(\omega) + Q_{12}^2(\omega) Bg_{21}(\omega) + \\ Q_{11}^1(\omega) Al_{11}(\omega) + Q_{12}^1(\omega) Bl_{21}(\omega).$$

Слідуючи вищенаведеній схемі для $g_{11}(\omega)$ одержуються рівняння для $g_{21}(\omega)$,

$l_{11}(\omega)$ та $l_{21}(\omega)$:

$$g_{21}(\omega) = NQ_{12}^2(\omega) + Q_{12}^2(\omega) Ag_{11}(\omega) + Q_{22}^2(\omega) Bg_{21}(\omega) + \\ Q_{12}^1(\omega) Al_{11}(\omega) + Q_{22}^1(\omega) Bl_{21}(\omega), \\ l_{11}(\omega) = NQ_{11}^1(\omega) + Q_{11}^1(\omega) Ag_{11}(\omega) + Q_{12}^1(\omega) Bg_{21}(\omega) + \\ Q_{11}^0(\omega) Al_{11}(\omega) + Q_{12}^0(\omega) Bl_{21}(\omega), \\ l_{21}(\omega) = NQ_{12}^1(\omega) + Q_{12}^1(\omega) Ag_{11}(\omega) + Q_{22}^1(\omega) Bg_{21}(\omega) + \\ Q_{12}^0(\omega) Al_{11}(\omega) + Q_{22}^0(\omega) Bl_{21}(\omega).$$

З цієї системи лінійних рівнянь обчислюються значення $g_{11}(\omega)$ та $g_{21}(\omega)$.

Система рівнянь для відшукування другої пари функцій $g_{22}(\omega)$ та $g_{12}(\omega)$ виходить аналогічним чином заміною $i \leftrightarrow j$, $A \leftrightarrow B$. Вона має вигляд:

$$g_{22}(\omega) = NQ_{22}^2(\omega) + Q_{22}^2(\omega) Bg_{22}(\omega) + Q_{12}^2(\omega) Ag_{12}(\omega) + \\ Q_{22}^1(\omega) Bl_{22}(\omega) + Q_{12}^1(\omega) Al_{12}(\omega), \\ g_{12}(\omega) = NQ_{12}^2(\omega) + Q_{12}^2(\omega) Bg_{22}(\omega) + Q_{11}^2(\omega) Ag_{12}(\omega) + \\ Q_{12}^1(\omega) Bl_{22}(\omega) + Q_{11}^1(\omega) Al_{12}(\omega), \\ l_{22}(\omega) = NQ_{22}^1(\omega) + Q_{22}^1(\omega) Bg_{22}(\omega) + Q_{12}^1(\omega) Ag_{12}(\omega) + \\ Q_{22}^0(\omega) Bl_{22}(\omega) + Q_{12}^0(\omega) Al_{12}(\omega), \\ l_{12}(\omega) = NQ_{12}^1(\omega) + Q_{12}^1(\omega) Bg_{22}(\omega) + Q_{11}^1(\omega) Ag_{12}(\omega) + \\ Q_{12}^0(\omega) Bl_{22}(\omega) + Q_{11}^0(\omega) Al_{12}(\omega).$$

Аналогічно обчислюються і функції f_{ij} :

$$\begin{aligned}
m_{11}(\omega) &= NR_{11}^1(\omega) + R_{11}^2(\omega)Am_{11}(\omega) + R_{12}^2(\omega)Bm_{21}(\omega) + \\
&\quad R_{12}^1(\omega)Af_{11}(\omega) + R_{12}^1(\omega)Bf_{21}(\omega), \\
m_{21}(\omega) &= NR_{12}^1(\omega) + R_{12}^2(\omega)Am_{11}(\omega) + R_{22}^2(\omega)Bm_{21}(\omega) + \\
&\quad R_{12}^1(\omega)Af_{11}(\omega) + R_{22}^1(\omega)Bf_{21}(\omega), \\
f_{11}(\omega) &= NR_{11}^0(\omega) + R_{11}^1(\omega)Am_{11}(\omega) + R_{12}^1(\omega)Bm_{21}(\omega) + \\
&\quad R_{11}^0(\omega)Af_{11}(\omega) + R_{12}^0(\omega)Bf_{21}(\omega), \\
f_{21}(\omega) &= NR_{12}^0(\omega) + R_{12}^1(\omega)Am_{11}(\omega) + R_{22}^1(\omega)Bm_{21}(\omega) + \\
&\quad R_{12}^0(\omega)Af_{11}(\omega) + R_{22}^0(\omega)Bf_{21}(\omega) ; \\
m_{22}(\omega) &= NR_{22}^1(\omega) + R_{22}^2(\omega)Bm_{22}(\omega) + R_{12}^2(\omega)Am_{12}(\omega) + \\
&\quad R_{12}^1(\omega)Bf_{22}(\omega) + R_{12}^1(\omega)Af_{12}(\omega), \\
m_{12}(\omega) &= NR_{12}^1(\omega) + R_{12}^2(\omega)Bm_{22}(\omega) + R_{11}^2(\omega)Am_{12}(\omega) + \\
&\quad R_{12}^1(\omega)Bf_{22}(\omega) + R_{11}^1(\omega)Af_{12}(\omega), \\
f_{22}(\omega) &= NR_{22}^0(\omega) + R_{22}^1(\omega)Bm_{22}(\omega) + R_{12}^1(\omega)Am_{12}(\omega) + \\
&\quad R_{22}^0(\omega)Bf_{22}(\omega) + R_{12}^0(\omega)Af_{12}(\omega), \\
f_{12}(\omega) &= NR_{12}^0(\omega) + R_{12}^1(\omega)Bm_{22}(\omega) + R_{11}^1(\omega)Am_{12}(\omega) + \\
&\quad R_{12}^0(\omega)Bf_{22}(\omega) + R_{11}^0(\omega)Af_{12}(\omega) .
\end{aligned}$$

Де також використовуються допоміжні функції $m_{ij}(\omega) = \sum_p \frac{(u_p^2 + v_p^2) \zeta_{ip} M_p^j(\omega)}{\omega + 2\Omega_p}$ та

$$R_{ij}^k(\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \frac{(u_q^2 + v_q^2)^k \zeta_{iq} \zeta_{jq}}{\omega + 2\Omega_q} .$$

У численних розрахунках резонансний знаменник типу $\omega + 2\Omega_q$ в функціях g_{ij}, f_{ij}, l_{ij} та m_{ij} вміщує малий уявний параметр загасання $i\epsilon$, що заміщує δ -функцію на вузьку лоренціану.