

На правах рукописи

Просников Михаил Алексеевич

**Магнитная и решеточная динамика сложноструктурных  
антиферромагнитных оксидов  $3d$  переходных металлов**

Специальность 01.04.07 —  
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: **Писарев Роман Васильевич**  
д.ф.-м.н., профессор

Официальные оппоненты: **Голосовский Игорь Викторович**,  
д.ф.-м.н., доцент, Научно Исследовательский  
Центр “Курчатовский институт”, ведущий  
научный сотрудник Отдела исследования  
конденсированного состояния

**Запасский Валерий Сергеевич**, д.ф.-м.н.,  
Федеральное государственное бюджетное об-  
разовательное учреждение высшего образова-  
ния “Санкт-Петербургский государственный  
университет”, старший научный сотрудник  
Лаборатории оптики спина

Ведущая организация: Федеральное бюджетное учреждение  
науки Институт физических проблем  
им. П. Л. Капицы Российской академии наук

Защита состоится 14 марта 2019 г. в 16:30 на заседании диссертационно-  
го совета Д 002.205.01 при Федеральном государственном бюджетном  
учреждении наук Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе  
Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург,  
ул. Политехническая 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического  
института им. А. Ф. Иоффе РАН и на сайте <http://www.ioffe.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью  
учреждения, просьба направлять по адресу: 194021, Санкт-Петербург,  
ул. Политехническая 26, ученому секретарю диссертационного сове-  
та Д 002.205.01.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г..

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.205.01,  
к.ф.-м.н.

А. А. Петров

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** В настоящее время активно развиваются такие области физики конденсированного состояния как антиферромагнитная спинтроника [1; 2] и терагерцовая магноника [3], что обуславливает актуальность исследования и поиска новых антиферромагнитных (АФМ) кристаллов. Такие системы характеризуются высокими частотами магнитных возбуждений, вплоть до нескольких терагерц, быстрыми временами переключения, пренебрежимым влиянием дипольных взаимодействий из-за полного или практически полного, в случае слабых ферромагнетиков, отсутствия макроскопической намагниченности, наличием разнообразных спин-ориентационных переходов, представляющих как фундаментальный, так и практический интерес.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света, основной метод используемый в настоящей диссертации, позволяет исследовать как коллективные возбуждения различной природы, так и взаимодействия между ними. Этот метод прежде всего известен в области исследования динамики решетки, в частности мягких мод в сегнетоэлектриках [4], и структурных фазовых переходов. Более того, рамановское рассеяние успешно применяется для исследования спиновой динамики и магнитных структур, определения констант обменных взаимодействий и одноионной анизотропии в классических и квантовых магнетиках [5; 6]. Одним из ограничений этого метода является возможность измерения возбуждений лишь с малыми волновыми векторами вблизи центра зоны Бриллюэна. Однако это справедливо лишь для рассеяния первого порядка. Так многочастичные процессы, в частности двухфононное рассеяние, хотя и является более слабым, позволяет оценивать частоты вблизи границ зоны Бриллюэна. Другая ситуация с рассеянием на магнонах (спиновых волнах), где одно- и двухчастичные процессы обусловлены различными механизмами, а именно спин-орбитальным и обменным, соответственно [7]. Интенсивность рассеяния второго порядка на магнонах сравнима, а в некоторых случаях превосходит таковую для одномагнонного рассеяния [5], что можно использовать для установления и последующего уточнения моделей обменных структур.

**Целью** настоящей работы является комплексное исследование магнитной и решеточной динамики сложноструктурных антиферромагнетиков для определения обменных структур, констант обменного взаимодействия и одноионной анизотропии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Обоснованно выбрать объекты исследования — монокристаллы сложноструктурных антиферромагнетиков  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$ ,  $\text{PbFeBO}_4$ , характеризующихся нетривиальной магнитной динамикой.

2. Экспериментально исследовать фононные и спиновые возбуждения в широком спектральном диапазоне с использованием методики комбинационного рассеяния света в интервале температур 10–300 К.
3. Установить и разделить решеточные и магнитные вклады в спектры на основе правил отбора и температурного поведения.
4. Проанализировать экспериментальные результаты в приближении линейной теории спиновых волн для определения констант обменного взаимодействия, одноионной анизотропии и кривых дисперсии магнонов.

**Научная новизна.** Все результаты, полученные в ходе выполнения работы являются новыми. Впервые проведено подробное экспериментальное исследование магнитной и решеточной динамики монокристаллов сложноструктурных антиферромагнетиков  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{PbFeBO}_4$  с использованием взаимодополняющих методов в широком интервале температур. На основании экспериментальных данных спиновой динамики для  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{PbFeBO}_4$  предложены обменные модели. Впервые проведены расчеты спектров спиновых волн и строгий магнитный симметричный анализ, а также количественно установлены константы обменного взаимодействия и одноионной анизотропии.

**Практическая значимость.** Полученные в работе результаты вносят вклад в понимание магнитной динамики сложноструктурных оксидных антиферромагнетиков  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$ ,  $\text{PbFeBO}_4$  и изоструктурных и близких к ним соединений  $3d$  переходных металлов. Количественно определенные в диссертационной работе константы обменного взаимодействия служат важным заделом для последующих исследований спиновой динамики с привлечением других экспериментальных методов. Полная характеристика четных фононов, активных в процессах комбинационного рассеяния света, в широком интервале температур 10–300 К, представляет несомненную важность для разработки моделей динамики решетки сложноструктурных оксидов. Работа носит, преимущественно, фундаментальный характер, однако полученные результаты могут найти практическое применение в активно развивающихся областях антиферромагнитной спинтроники и терагерцовой магноники для создания новых типов устройств записи и обработки информации.

**Методология и методы исследования.** В работе использовались взаимодополняющие экспериментальные методы: поляризационная спектроскопия комбинационного рассеяния света (лаб. спектроскопии твердого тела, ФТИ им. А. Ф. Иоффе), вибрационная магнитометрия и измерение теплоемкости (лаб. кинетических явлений в твердых телах при низких температурах, ФТИ им. А. Ф. Иоффе), оптическая спектроскопия (лаб. физики ферроиков, ФТИ им. А. Ф. Иоффе). Измерения проводились в широком температурном интервале 10–300 К, включающем температуры

переходов в магнитоупорядоченное состояние. Результаты по магнитной динамике интерпретировались в рамках линейной теории спиновых волн. Подробное описание методов исследования приведено в Главе 2.

### Основные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение правил отбора четных фононов в спектрах комбинационного рассеяния света  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  при переходе в антиферромагнитную фазу при  $T_N = 47$  К обусловлено магнитоструктурным переходом. Интенсивное взаимодействие магнитной и решеточной подсистем подтверждается аномальными температурными зависимостями частот фононов при переходе через  $T_N$ .
2. Обменная структура  $\text{NiWO}_4$  может быть описана с использованием трех обменных констант  $J_1 = -1.166$ ,  $J_2 = -1.168$ ,  $J_3 = 3.501$  мэВ для трех ближайших соседей. Снятие вырождения акустической магنونной моды в нулевом магнитном поле обусловлено двухосной анизотропией с константами  $A_{EP} = 0.056$  и  $A_{EA} = -0.171$  мэВ. Ужесточение всех наблюдаемых четных фононов является проявлением эффекта магнитострикции.
3. Магнитные моды, наблюдаемые ниже  $T_N = 23.5$  К в  $\text{Ni}_2\text{NbVO}_6$  вблизи  $84$  и  $113$   $\text{см}^{-1}$ , являются двухмагنونными возбуждениями, обусловленными характерной формой плотности магنونных состояний. Ужесточение и смягчение части фононных мод обусловлено спин-фононным обменнострикционным взаимодействием.
4. Обменная структура  $\text{PbFeVO}_4$  является трехмерной, при этом необходим учет обменных взаимодействий до третьего ближайшего соседа. Наблюдаемое в эксперименте возбуждение вблизи  $100$   $\text{см}^{-1}$  является оптическим магненом, а широкая асимметричная полоса с максимумом  $180$   $\text{см}^{-1}$  — двухмагنونной модой.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обусловлена применением современных экспериментальных взаимодополняющих методик, воспроизводимостью результатов измерений, подкреплением экспериментальных результатов анализом на основе строгого симметричного подхода и современных представлений физики конденсированного состояния. Также следует отметить высокое качество исследуемых образцов, подтверждаемое структурными дифракционными, магнитостатическими и оптическими измерениями.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях и симпозиумах, лабораторных семинарах, в частности: “Международная зимняя школа по физике полупроводников 2015”, “Spin physics, spin chemistry and spin technology 2015”, “Spin Waves 2015/2018”, “XXXVII Совещание по физике низких температур”, “ФизикА.СПб 2015/2016”, “Заседание секции Магнетизм Научного Совета РАН по физике конденсированных сред 2016/2017”, “VI Euro-Asian Symposium Trends in MAGnetism 2016”, “Saint

Petersburg OPEN 2017”, “Семинар-чтения: Спиновая динамика упорядоченных и квантовых магнетиков, посвященный памяти Л. А. Прозоровой 2017”, “Dzyaloshinskii-Moriya Interaction and Exotic Spin Structures 2017”, “Moscow International Symposium on Magnetism 2017”, “Second International Workshop Novel Trends in Physics of Ferroics 2017”, “6th Siberian seminar on Raman light scattering spectroscopy”, “14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity”, “Комбинационное рассеяние — 90 лет исследований”, “31st European Crystallographic Meeting”, “9th Joint European Magnetic Symposia”, научные семинары Лаборатории физики ферроиков, Лаборатории спектроскопии твердого тела Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе и др.

**Личный вклад автора.** Все представленные в диссертации результаты получены автором лично или при его определяющем участии, как то: подготовка объектов исследования, измерение спектров комбинационного рассеяния, обработка и анализ экспериментальных данных, магнитный симметричный анализ, численные и аналитические расчеты в приближении линейной теории спиновых волн. Постановка задач и осмысление результатов измерений осуществлялись совместно с научным руководителем. Автор также принимал ключевое участие в написании статей, подготовке докладов и выступлениях на научных конференциях и семинарах.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 27 печатных изданиях, 6 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 21 — в тезисах докладов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 117 страниц, включая 34 рисунка и 10 таблиц. Список литературы содержит 138 наименований.

## Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертации, формулируются цель и задачи, излагаются научная новизна и значимость, описывается личный вклад автора, приводится апробация результатов и положения выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена фундаментальным основам спиновой и решеточной динамики магнитоупорядоченных кристаллов. Введены основные понятия об исследуемых в работе возбуждениях, таких как фононы и магноны, рассмотрен эффект комбинационного рассеяния света, включая одно- и двухчастичные механизмы рассеяния. Показано, что метод комбинационного рассеяния эффективен для исследования четных возбуждений различной природы в широком классе магнетиков. Проведен краткий обзор научной литературы, преимущественно посвященной рамановскому рассеянию света на решеточных и магнитных возбуждениях.

Вторая глава посвящена краткому описанию объектов исследования — монокристаллам сложноструктурных антиферромагнетиков  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$  и  $\text{PbFeBO}_4$ . В этой главе приводится описание установки HORIBA T64000 (ФТИ им. А. Ф. Иоффе), используемой для проведения экспериментов методом поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) высокого разрешения [A1–A6]. Также представлены используемые в работе подходы для анализа экспериментальных данных, а именно методы магнитной симметрии и линейной теории спиновых волн, применяемые для интерпретации спектров магнитных возбуждений. Описаны процедуры расчета кривых дисперсии и определения констант обменного взаимодействия и анизотропии.

Третья глава посвящена исследованию решеточной и магнитной динамики орторомбического антиферромагнетика — ортобората никеля  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ . Используя метод измерения теплоемкости монокристалла, определена температура АФМ упорядочения  $T_N = 46.8$  К. Было показано, что магнитное поле величиной 2 Т, приложенное вдоль антиферромагнитного вектора, не оказывает существенного влияния на поведение теплоемкости.

С использованием метода рамановской спектроскопии высокого разрешения зарегистрированы 55 из 56 возможных оптических фононов, определены правила отбора и симметрия возбуждений. По температурным зависимостям динамики решетки было обнаружено ужесточение раман-активных фононов при переходе через  $T_N$ , что свидетельствует о проявлении спин-фононного взаимодействия в виде изменения частоты фононов при установлении дальнего магнитного порядка.

Кроме этого, было зарегистрировано изменение правил отбора части четных фононов, что изображено на рисунке 1. Упомянутые аномалии в

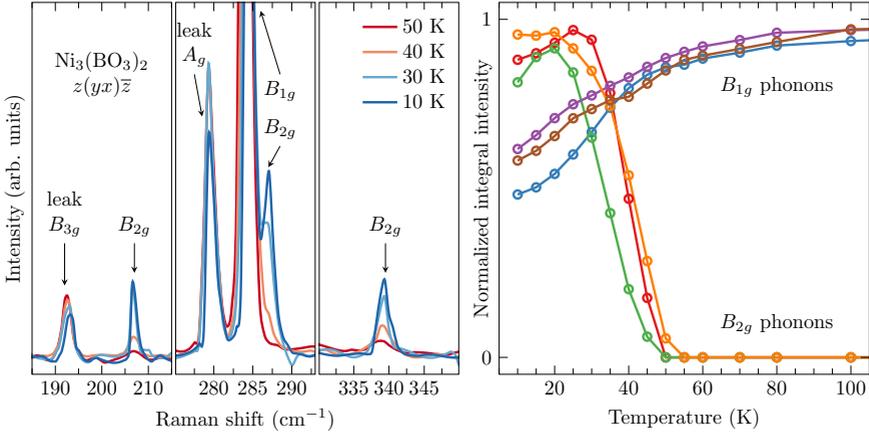


Рис. 1 — (слева) Спектры КРС для поляризации  $z(yx)\bar{z}$  при различных температурах. (справа) Температурные зависимости нормированной интегральной интенсивности разрешенных ( $B_{1g}$ ) и запрещенных ( $B_{2g}$ ) фононов.

динамике решетки, наблюдаемые при переходе в АФМ фазу, свидетельствуют о связанном магнитоструктурном переходе, что также подтверждается симметричным анализом эффективной пространственной группы упорядоченной фазы  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , допускающей активацию  $A_u$  мод в процессах ИК поглощения и разрешающей одновременное наблюдение мод симметрии  $B_{1g}$  и  $B_{2g}$  в одной поляризации спектров комбинационного рассеяния. Гипотеза о магнитоструктурном переходе также подтверждается активацией новых узких фононов, наблюдаемых в спектрах ИК отражения [A1].

Ниже  $T_N$  в спектрах КРС наблюдались узкие линии одномагнонных возбуждений, температурная зависимость частоты которых описывается функцией Бриллюэна. В рамановских спектрах в области частот 50–200  $\text{см}^{-1}$  обнаружена широкая полоса сложной структуры, состоящая из нескольких возбуждений с различными температурными зависимостями, интерпретируемая как мультимагнонная мода. Результаты измерений магнитной динамики могут быть использованы для определения магнитной структуры  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ , которая, на настоящий момент, неизвестна.

В четвертой главе представлено исследование монокристаллов моноклинного антиферромагнетика  $\text{NiWO}_4$  с использованием методов вибрационной магнитометрии и комбинационного рассеяния света. По кривым магнитной восприимчивости установлено основное антиферромагнитное состояние, определена температура магнитного упорядочения  $T_N = 62$  K, и парамагнитные температуры Кюри для трех осей  $\Theta_a = -106$ ,  $\Theta_b = -85$  и  $\Theta_c = -91$  K. Отрицательные температуры указывают на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий, а характер кривых восприимчивости — на трехмерность обменной структуры.

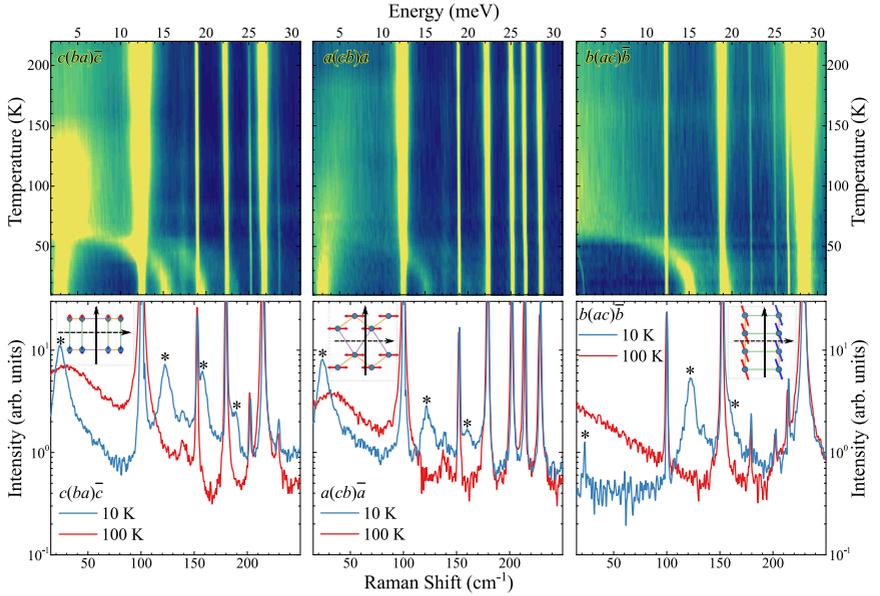


Рис. 2 — (сверху) Карты температурной зависимости спектров комбинационного рассеяния света  $\text{NiWO}_4$ . (снизу) Спектры для температур  $T = 10$  и  $T = 100$  K. Скрещенные поляризации указаны для каждой панели и показаны по отношению к магнитной структуре. Звездами отмечены возбуждения магнитной природы.

Детально исследована динамика решетки, обнаружены все рассчитанные в рамках теоретико-группового анализа 18 раман-активных фононных мод, установлены правила отбора и измерены температурные зависимости их частот, полуширин и интенсивностей. Ниже температуры магнитного упорядочения, было обнаружено ужесточение всех наблюдаемых фононных мод на величины не превышающие  $1 \text{ cm}^{-1}$ ; при этом частоты в парамагнитной фазе описывались моделью ангармонизма с учетом трех- и четырех-фононной релаксаций. Полуширины фононов хорошо следовали ангармоничными моделями, в том числе и в магнитоупорядоченной фазе. Подобное взаимодействие решеточной и магнитной подсистем, вероятно, носит магнестрикционную природу, проявляющуюся как изменение объема кристаллографической ячейки; при этом знак эффекта (увеличение частоты) указывает на её уменьшение при переходе в АФМ фазу.

В низкочастотной области обнаружен богатый спектр магнитных возбуждений с частотами  $22.5$ ,  $24$ ,  $123.3$ ,  $157.9$  и  $189.2 \text{ cm}^{-1}$  с различным поляризационным и температурным поведением, см. рисунок 2. Так, моды  $22.5$  и  $123.3 \text{ cm}^{-1}$  проявляют существенное смягчение и при повышении температуры следуют функции Бриллюэна для  $S = 1$ , исчезая при

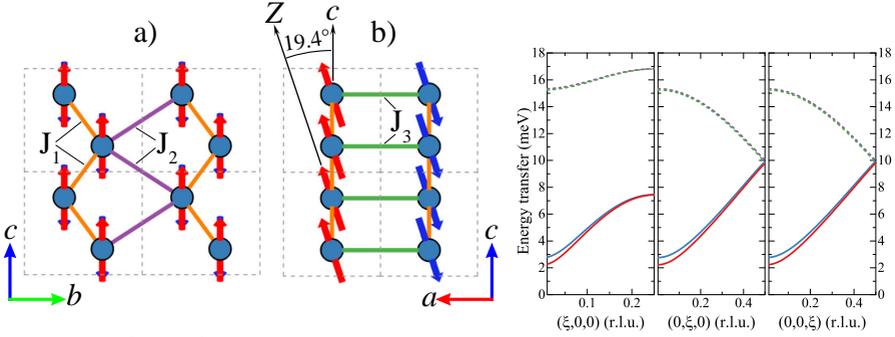


Рис. 3 — (слева) Магнитная структура АФМ фазы  $\text{NiWO}_4$  с отмеченными обменными взаимодействиями. Изображены только магнитные ионы. Штрихованными линиями показаны кристаллографические ячейки. (справа) Рассчитанные спектры спиновых волн. Сплошными и штрихованными линиями изображены акустические и оптические моды, соответственно.

приближении к  $T_N$ , что характерно для одномагнонных возбуждений. Возбуждение с частотой  $24 \text{ cm}^{-1}$  обладает на несколько порядков большей интегральной интенсивностью и полушириной; при этом оно не смягчается при повышении температуры и наблюдается вплоть до  $3T_N$ , подобное поведение указывает на немагнонную природу моды. Высоочастотные моды  $157.9$  и  $189.2 \text{ cm}^{-1}$ , вероятно, являются смешанными магнон-фононными возбуждениями.

Для интерпретации эксперимента был проведен магнитный симметричный анализ  $\text{NiWO}_4$  с известной пространственной группой  $P2/c$  и волновым вектором магнитной структуры  $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$  для ионов в позициях  $2f$ . Установлена магнитная пространственная группа  $P_a2/c$  ( $\#13.70$ ) с эквивалентным представлением  $mY1-$ . Показано, что для этой группы магнитные моменты ограничены в плоскостях  $ac$ .

Используя экспериментальные данные, такие как частоты магнитных возбуждений, поле спин-флоп перехода [8] и магнитную структуру [9], предложен гейзенберговский гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} J_2 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle} J_3 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_i A_{EP} S_i^{a^2} + \sum_i A_{EA} S_i^{b^2}, \quad (1)$$

где  $J_1$ ,  $J_2$  и  $J_3$  — константы обменного взаимодействия для трех ближайших соседей, необходимые для построения трехмерной обменной структуры, изображенной слева на рисунке 3. Кроме этого учитываются две константы анизотропии: легкая ось  $A_{EA}$  (под углом  $19.4^\circ$  к оси  $c$  в плоскости  $ac$ ) и легкая плоскость  $A_{EP}$  (в плоскости  $ac$ ), воспроизводящие расщепление акустической ветви в нулевом магнитном поле, наблюдаемое в спектрах ИК поглощения [10]. Определенные константы равны

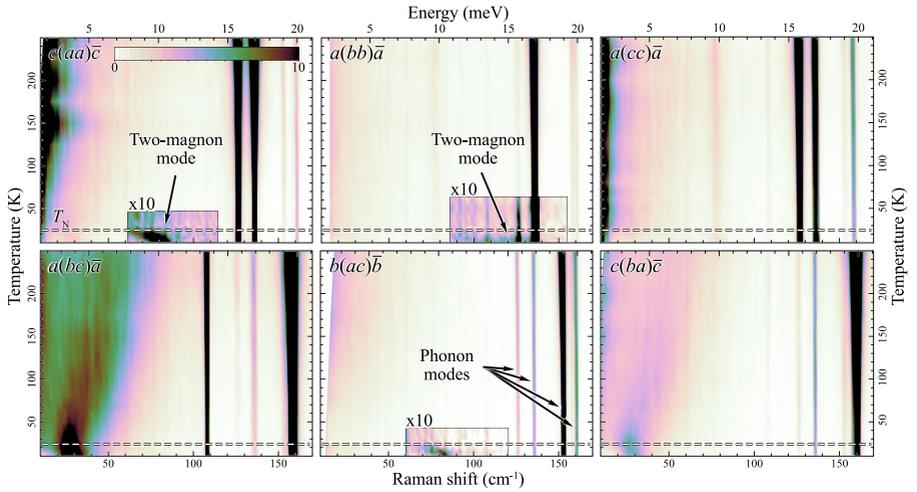


Рис. 4 — Карты температурной зависимости низкочастотной области спектров комбинационного рассеяния света  $\text{Ni}_2\text{NbVO}_6$  для шести неэквивалентных поляризаций. На вставках отмечены области с увеличенной интенсивностью, показывая слабые двухмагнонные моды. Горизонтальная штриховая линия отмечает температуру АФМ перехода  $T_N = 23.5$  К.

$J_1 = -1.166$ ,  $J_2 = -1.168$ ,  $J_3 = 3.501$ ,  $A_{EP} = 0.056$ ,  $A_{EA} = -0.171$  мэВ. Кривые дисперсии спиновых волн для акустических и оптических ветвей в  $\text{NiWO}_4$  приведены справа на рисунке 3, а КРС эксперимент на рисунке 2.

**Пятая глава** посвящена исследованию магнитной и решеточной динамики ниобоксоортобората никеля  $\text{Ni}_2\text{NbVO}_6$  методом комбинационного рассеяния света. Обнаружены 57 из 60 возможных четных раман-активных фононов, исследованы температурные зависимости частот, полуширин и интенсивностей. Показано, что при переходе в антиферромагнитную фазу, при  $T_N = 23.5$  К наблюдается нетривиальное взаимодействие решеточной и магнитной подсистем, проявляющееся как в виде смягчения, так и ужесточения определенных фононных мод при переходе в магнитоупорядоченную фазу; при этом магнитные вклады пропорциональны  $\lambda \langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \rangle$ , где  $\lambda$  — постоянная спин-фононного взаимодействия. Отсутствие аномалий в полуширинах подтверждает нерелаксационную природу изменения частот. Причем, в отличие от  $\text{NiWO}_4$ , разные знаки свидетельствуют о локальной обменно-стрикционной природе спин-фононного взаимодействия, происходящего без существенного изменения объема ячейки.

В низкочастотной части спектров рассеяния магнитоупорядоченной фазы обнаружены магнитные возбуждения с частотами 24, 84.3 и 112.7  $\text{cm}^{-1}$ . Обе высокочастотные моды существенно смягчались и становились неразличимы при  $T > T_N$ .

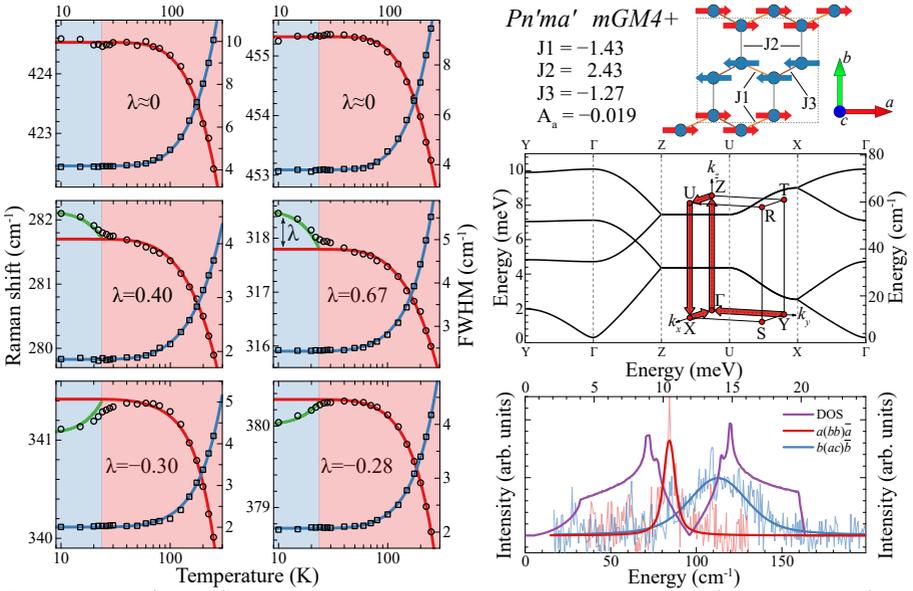


Рис. 5 — (слева) Температурные зависимости частот (окружности) и полных ширин (квадраты) части фононов в парамагнитной и антиферромагнитной фазах. Сплошные красные и синие линии соответствуют расчетам ангармонических моделей. Сплошной зеленой кривой изображен спин-фононный вклад. (справа) Сравнение результатов расчетов в приближении линейной теории спиновых волн с экспериментальными данными. Изображен набор констант обменного взаимодействия и предполагаемая магнитная структура [11], кривые дисперсии и экспериментально зарегистрированные полосы двухмагнонного рассеяния в сравнении с рассчитанной плотностью магнитных состояний.

На основании обменных констант, предложенных в работе [11], запишем гамильтониан с учетом анизотропии типа легкая ось вдоль  $a$ :

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J1 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} J2 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle} J3 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_i A S_i^{a2}, \quad (2)$$

где  $J1$ ,  $J2$  и  $J3$  — константы обменного взаимодействия для трех ближайших соседей, адаптированные из работы [11], были рассчитаны спектры спиновых волн и плотности магнитных состояний (DOS), изображенные справа на рисунке 5. Показано, что существуют четыре дважды вырожденные магнитные ветви и при этом энергия акустической ветви (в центре зоны) находится существенно ниже минимальной регистрируемой в эксперименте частоты. Анализ плотности состояний, обладающей характерной формой с двумя максимумами, позволил установить принадлежность мод

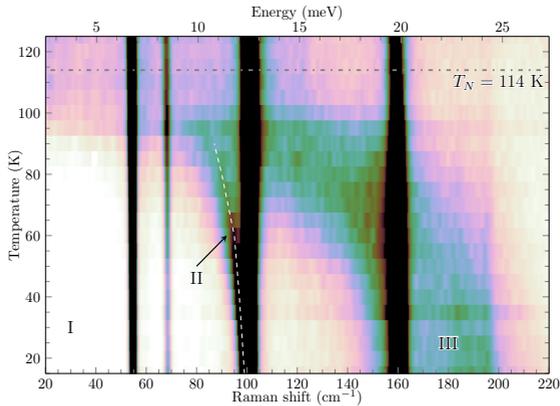


Рис. 6 — Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния света  $\text{PbFeVO}_4$  в поляризации ( $bb$ ). Горизонтальная штриховая линия соответствует температуре перехода. На рисунке отмечены: I — вымораживание квазиупругого рассеяния при температурах существенно ниже  $T_N$ , II — оптический магнон, III — широкая двухмагнонная полоса.

84.3 и  $112.7 \text{ cm}^{-1}$  к двухмагнонному рассеянию. Путем сравнения с известным полем спин-флоп ориентационного перехода была определена константа одноионной анизотропии  $A = -0.019 \text{ мэВ}$ . Также в области спектрального пересечения мод вблизи  $130 \text{ cm}^{-1}$  обнаружено проявление фонон-магнонного взаимодействия в виде существенного усиления интегральной интенсивности части фононов.

Используя методы магнитных пространственных групп и неприводимых представлений проведен симметричный анализ для родительской группы  $Pnma$  с волновым вектором магнитной структуры  $\mathbf{k} = (0,0,0)$  и ионов в позициях  $8d$ . Установлены все восемь возможных  $k$ -максимальных магнитных подгрупп, показано что магнитной пространственной группой АФМ фазы  $\text{Ni}_2\text{NbVO}_6$ , предложенной в работе [11] является  $Pn'ma'$ , а её эквивалентным представлением —  $mGM4+$ .

**Шестая глава** посвящена исследованию спиновой и решеточной динамики монокристаллов антиферромагнетика  $\text{PbFeVO}_4$  с  $T_N = 114 \text{ K}$ . При детальном исследовании спектров комбинационного рассеяния в области частот  $15\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  были обнаружены 32 из 36 четных фононов. Поляризационные измерения позволили установить их симметрию и правила отбора. Эксперименты в широком интервале температур  $10\text{--}300 \text{ K}$  позволили определить температурные зависимости частот, полуширин и интенсивностей. Наблюдалось интенсивное спин-фононное взаимодействие, особенно ярко проявляющееся на фоне симметрии  $A_g$  с частотой  $495 \text{ cm}^{-1}$  в виде его ужесточения на  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

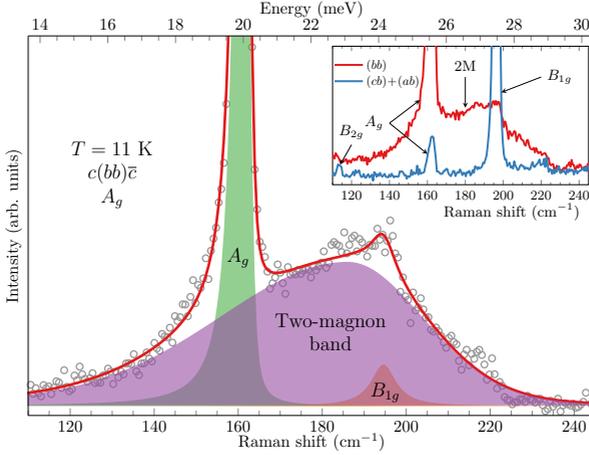


Рис. 7 — Спектр комбинационного рассеяния света  $\text{PbFeVO}_4$  в поляризации  $c(bb)\bar{c}$  при температуре 11 К. Серые окружности — эксперимент, фиолетовым цветом отмечена двухмагнонная полоса, оранжевым — “протечка”  $B_{1g}$  моды, зеленым —  $A_g$  фонов. Следует отметить асимметричную форму фоновой линии, вызванную магнон-фононным взаимодействием. На вставке показано наличие 2M полосы только в поляризации  $(bb)$ .

В спектрах рассеяния магнитоупорядоченной фазы обнаружены магнитные возбуждения с частотами  $100$  и  $180 \text{ cm}^{-1}$ , показанные на рисунке 6. Обнаружен эффект фонон-магнонного взаимодействия в области спектрального пересечения  $A_g$  фоновой частотой  $158 \text{ cm}^{-1}$  и двухмагнонной полосы проявляющийся в виде асимметричного резонанса (см. рис 7).

Анализ с применением линейной теории спиновых волн на основе гамильтониана, схожего с (2), позволил установить принадлежность наблюдаемых мод к оптическому магнону и двухмагнонной полосе, соответственно, что также подтверждается правилами отбора и температурным поведением мод.

По результатам экспериментов определены константы обменного взаимодействия и одноионная анизотропия:  $J_1 = 2.2045$ ,  $J_2 = 0.084$ ,  $J_3 = 0.2304$  и  $A = -0.0016$  мэВ. Полученные значения находятся в согласии с результатами измерения парамагнитной температуры Кюри [12].

Магнитный симметричный анализ для родительской группы  $Pnma$  с волновым вектором магнитной структуры  $\mathbf{k} = (0,0,0)$  и ионами в позициях  $4a$  позволил определить четыре возможные  $k$ -максимальные магнитные подгруппы и установить пространственную группу антиферромагнитной фазы  $\text{PbFeVO}_4$  —  $Pnma$ .

В **заклЮчении** кратко перечислены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Проведено детальное исследование динамики решетки монокристаллов  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$ ,  $\text{PbFeBO}_4$  в широком интервале температур, включающем  $T_N$ . Впервые обнаружено большинство предсказанных теорией групп фононов и измерены температурные зависимости их частот, полуширин и интенсивностей.
2. Экспериментально показано, что изменение правил отбора комбинационного рассеяния света в  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  ниже  $T_N = 47$  К обусловлено магнитоструктурным переходом. Связь магнитной и решеточной подсистем дополнительно подтверждается ужесточением части фононных мод в антиферромагнитной фазе.
3. По результатам исследования магнитоэластических свойств и магнитной динамики  $\text{NiWO}_4$  предложена обменная структура с учетом констант до третьего ближайшего соседа:  $J_1 = -1.166$ ,  $J_2 = -1.168$ ,  $J_3 = 3.501$  мэВ. Снятие вырождения моды антиферромагнитного резонанса (акустического магнона) в нулевом магнитном поле обусловлено двухосной анизотропией с константами  $A_{EP} = 0.056$  и  $A_{EA} = -0.171$  мэВ. Экспериментально наблюдаемое ужесточение всех фононных мод при переходе в магнитоупорядоченную фазу при  $T_N = 62$  К обусловлено магнотриплекцией, приводящей к уменьшению объема ячейки. Проведен детальный симметричный анализ, установлена магнитная пространственная группа  $P_62/c$  для  $\text{NiWO}_4$ .
4. Показано, что характерная форма плотности магнитных состояний в  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$  ниже  $T_N = 23.5$  К определяет двухмагнитные моды вблизи  $84$  и  $113$   $\text{cm}^{-1}$ . Используя результаты магнитного рассеяния света и известного поля спин-флоп перехода определена константа одноионной анизотропии  $A = -0.019$  мэВ. Показано что магнитной пространственной группой АФМ фазы является  $Pn'ma'$ . Обнаружено нетривиальное спин-фононное взаимодействие, проявляющееся как в виде смягчения, так и ужесточения определенных фононных мод при переходе в магнитоупорядоченную фазу. В области частот  $130$   $\text{cm}^{-1}$  наблюдалось фонон-магнонное взаимодействие в виде существенного усиления интегральной интенсивности фононов.
5. Определена магнитная пространственная группа АФМ фазы  $\text{PbFeBO}_4$  —  $Pnma$ . Рассчитаны кривые дисперсии спиновых волн. Показано, что возбуждения с частотами  $100$  и  $180$   $\text{cm}^{-1}$  являются оптическим магконом и двухмагнонной модой, соответственно.

## Публикации автора по теме диссертации

- A1. Lattice dynamics and a magnetic-structural phase transition in the nickel orthoborate  $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$  / R. V. Pisarev, **M. A. Prosnikov**, V. Y. Davydov, A. N. Smirnov, E. M. Roginskii, K. N. Boldyrev, A. D. Molchanova, M. N. Popova, M. B. Smirnov, V. Y. Kazimirov // *Physical Review B*. — 2016. — Vol. 93, no. 13. — P. 134306.
- A2. Lattice and magnetic dynamics of a quasi-one-dimensional chain antiferromagnet  $\text{PbFeBO}_4$  / **M. A. Prosnikov**, A. N. Smirnov, V. Y. Davydov, K. A. Sablina, R. V. Pisarev // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2016. — Vol. 29, no. 2. — P. 025808.
- A3. Lattice dynamics and electronic structure of cobalt-titanium spinel  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$  / **M. A. Prosnikov**, A. D. Molchanova, R. M. Dubrovin, K. N. Boldyrev, A. N. Smirnov, V. Y. Davydov, A. M. Balbashov, M. N. Popova, R. V. Pisarev // *Physics of the Solid State*. — 2016. — Vol. 58, no. 12. — P. 2516—2522.
- A4. Lattice and spin dynamics in a low-symmetry antiferromagnet  $\text{NiWO}_4$  / **M. A. Prosnikov**, V. Y. Davydov, A. N. Smirnov, M. P. Volkov, R. V. Pisarev, P. Becker, L. Bohatý // *Physical Review B*. — 2017. — Vol. 96, no. 1. — P. 014428.
- A5. Lattice dynamics and electronic transitions in a structurally complex layered copper borate  $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$  / A. D. Molchanova, **M. A. Prosnikov**, R. M. Dubrovin, V. Y. Davydov, A. N. Smirnov, R. V. Pisarev, K. N. Boldyrev, M. N. Popova // *Physical Review B*. — 2017. — Vol. 96, no. 17. — P. 174305.
- A6. Magnetic dynamics and spin-phonon coupling in the antiferromagnet  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$  / **M. A. Prosnikov**, A. N. Smirnov, V. Y. Davydov, R. V. Pisarev, N. A. Lyubochko, S. N. Barilo // *Physical Review B*. — 2018. — Vol. 98, no. 10. — P. 104404.

## Список литературы

1. *Gomonay, E. V.* Spintronics of antiferromagnetic systems / E. V. Gomonay, V. M. Loktev // *Low Temperature Physics*. — 2014. — Vol. 40, no. 1. — P. 17—35.
2. Antiferromagnetic spintronics / V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, T. Moriyama, T. Ono, Y. Tserkovnyak // *Reviews of Modern Physics*. — 2018. — Vol. 90, no. 1.
3. Magnon spintronics / A. V. Chumak, V. I. Vasyuchka, A. A. Serga, B. Hillebrands // *Nature Physics*. — 2015. — Vol. 11, no. 6. — P. 453.
4. *Scott, J. F.* Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions / J. F. Scott // *Reviews of Modern Physics*. — 1974. — Vol. 46, no. 1. — P. 83.
5. *Fleury, P. A.* Scattering of light by one and two-magnon excitations / P. A. Fleury, R. Loudon // *Physical Review*. — 1968. — Vol. 166, no. 2. — P. 514.
6. *Lemmens, P.* Magnetic light scattering in low-dimensional quantum spin systems / P. Lemmens, G. Güntherodt, C. Gros // *Physics Reports*. — 2003. — Vol. 375, no. 1. — P. 1—103.
7. *Cottam, M. G.* Light scattering in magnetic solids / M. G. Cottam, D. J. Lockwood. — Wiley New York (NY) et al., 1986.
8. *Eremenko, V. V.* Domain structure induced by a strong magnetic field in monoclinic antiferromagnet  $\text{NiWO}_4$  / V. V. Eremenko, K. L. Dudko, N. V. Gapon // *Journal of Applied Physics*. — 1979. — Vol. 50, B11. — P. 7754—7756.
9. *Wilkinson, C.* The magnetic structures of  $\text{NiWO}_4$  and  $\text{CoWO}_4$  / C. Wilkinson, M. J. Sprague // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. — 1977. — Vol. 145, no. 1—6. — P. 96—107.
10. Low Frequency Excitations in Antiferromagnetic Tungstates ( $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$ ) / V. V. Eremenko, V. M. Naumenko, A. I. Zvyagin, A. I. Maslennikov // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. — 1974. — Vol. 22, no. 12. — P. 1069—1072.
11. Antiferromagnetism of  $\text{Ni}_2\text{NbBO}_6$  with  $S = 1$  dimer quasi-one-dimensional armchair chains / G. Narsinga Rao, V. N. Singh, R. Sankar, I. P. Muthuselvam, G.-Y. Guo, F. C. Chou // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Vol. 91, no. 1. — P. 014423.
12. Magnetic and dielectric properties of the  $\text{PbFeBO}_4$  single crystal / A. Pankrats, K. Sablina, D. Velikanov, A. Vorotynov, O. Bayukov, A. Eremin, M. Molochev, S. Popkov, A. Krasikov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2014. — T. 353. — C. 23—28.

*Просников Михаил Алексеевич*

Магнитная и решеточная динамика сложноструктурных  
антиферромагнитных оксидов  $3d$  переходных металлов

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать \_\_\_\_\_.\_\_\_\_.\_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_\_

Формат  $60 \times 90/16$ . Усл. печ. л. 1. Тираж 50 экз.

Типография \_\_\_\_\_