

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Просников Михаил Алексеевич

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

Специальность 01.04.07 —
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Санкт-Петербург — 2018

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Магнитная и решеточная динамика	10
1.1 Динамика решетки	10
1.2 Магнитная динамика	12
1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	14
1.3.1 Краткая историческая справка	14
1.3.2 Теория рассеяния света	17
1.3.3 Магнитное рассеяние света	20
1.4 Обзор литературы	25
1.4.1 Комбинационное рассеяние света на решеточных возбуждениях	25
1.4.2 Комбинационное рассеяние света на магнитных возбуждениях	27
Глава 2. Экспериментальные и теоретические методы	30
2.1 Рост кристаллов и подготовка образцов	30
2.2 Комбинационное рассеяние света	31
2.3 Симметричный анализ	32
2.4 Линейная теория спиновых волн	34
Глава 3. Ортоборат никеля $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$	38
3.1 Введение и мотивация	38
3.2 Кристаллическая и магнитная структуры	39
3.3 Динамика решетки	41
3.4 Магнитная динамика	44
3.5 Краткие итоги	47
Глава 4. Вольфрамат никеля NiWO_4	48
4.1 Введение и мотивация	48
4.2 Кристаллическая и магнитная структуры	49

	Стр.
4.3 Динамика решетки	54
4.4 Магнитная динамика	57
4.4.1 Комбинационное рассеяние света	58
4.4.2 Дисперсия спиновых волн	62
4.5 Краткие итоги	64
Глава 5. Ниобат-борат никеля Ni_2NbVO_6	65
5.1 Введение и мотивация	65
5.2 Кристаллическая и магнитная структуры	66
5.2.1 Магнитный симметричный анализ	67
5.3 Динамика решетки	71
5.3.1 Спин-фононное взаимодействие	73
5.4 Магнитная динамика	76
5.4.1 Комбинационное рассеяние на магнитных возбуждениях	76
5.4.2 Спектр спиновых волн и сравнение с экспериментом	80
5.5 Краткие итоги	83
Глава 6. Свинцово-железный борат PbFeVO_4	84
6.1 Введение и мотивация	84
6.2 Кристаллическая и магнитная структуры	85
6.2.1 Магнитный симметричный анализ	86
6.3 Динамика решетки	89
6.3.1 Спин-фононное взаимодействие	92
6.4 Магнитная динамика	93
6.4.1 Комбинационное рассеяние на магнитных возбуждениях	93
6.4.2 Спектр спиновых волн и сравнение с экспериментом	95
6.5 Краткие итоги	101
Заключение	102
Список литературы	105

Введение

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 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, NiWO_4 , Ni_2NbBO_6 , 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 магнов.

Научная новизна. Все результаты, полученные в ходе выполнения работы являются новыми. Впервые проведено подробное экспериментальное исследование магнитной и решеточной динамики монокристаллов сложноструктурных антиферромагнетиков $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, Ni_2NbBO_6 , NiWO_4 , PbFeBO_4 с использованием взаимодополняющих методов в широком интервале температур. На основании экспериментальных данных спиновой динамики для Ni_2NbBO_6 , NiWO_4 , 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 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, NiWO_4 , Ni_2NbBO_6 , 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), инфракрасная спектроскопия поглощения/отражения (лаб. Фурье-спектроскопии, Институт спектроскопии РАН). 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 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 магнонной 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 Ni_2NbVO_6 вблизи 84 и 113 см^{-1} , являются двухмагнонными возбуждениями, обусловленными характерной формой плотности магнонных состояний. Ужесточение и смягчение части фононных мод обусловлено спин-фононным обменнотриксционным взаимодействием.
4. Обменная структура PbFeVO_4 является трехмерной, при этом необходим учет обменных взаимодействий до третьего ближайшего соседа. Наблюдаемое в эксперименте возбуждение вблизи 100 см^{-1} является оптическим магноном, а широкая асимметричная полоса с максимумом 180 см^{-1} — двухмагнонной 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 Собрание 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.

В изданиях из списка ВАК РФ

- 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**, [et al.] // Physical Review B. — 2016. — Vol. 93, no. 13. — P. 134306.
- A2. Lattice and magnetic dynamics of a quasi-one-dimensional chain antiferromagnet PbFeBO_4 / **M. A. Prosnikov**, A. N. Smirnov, [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2016. — Vol. 29, no. 2. — P. 025808.
- A3. Lattice dynamics and electronic structure of cobalt-titanium spinel Co_2TiO_4 / **M. A. Prosnikov**, A. D. Molchanova, [et al.] // Physics of the Solid State. — 2016. — Vol. 58, no. 12. — P. 2516—2522.
- A4. Lattice and spin dynamics in a low-symmetry antiferromagnet NiWO_4 / **M. A. Prosnikov**, V. Y. Davydov, [et al.] // 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**, [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, no. 17. — P. 174305.
- A6. Magnetic dynamics and spin-phonon coupling in the antiferromagnet Ni_2NbBO_6 / **M. A. Prosnikov**, A. N. Smirnov, [et al.] // Physical Review B. — 2018. — Vol. 98, no. 10. — P. 104404.

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

Основная часть работы имеет следующую структуру:

Глава 1 посвящена физическим основам решеточной и магнитной динамики, а также содержит краткий обзор литературы, описывающий комбинационное рассеяние света в магнитоупорядоченных кристаллах.

Глава 2 содержит обзор экспериментальных и теоретических методов, используемых в диссертационной работе, с указанием и описанием конкретных приборов и методик.

Глава 3 посвящена магнитной и решеточной динамике ортобората никеля $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$, исследуемой методом комбинационного рассеяния света. Обнаружены аномалии в правилах отбора четных фононов при переходе в магнитоупорядоченную фазу, которые были объяснены магнитоструктурным переходом.

Глава 4 посвящена изучению особенностей магнитной и решеточной динамики вольфрамата никеля NiWO_4 методами комбинационного рассеяния света. Предложена обменная модель магнитоупорядоченной фазы NiWO_4 и рассчитаны кривые дисперсии спиновых волн. Объяснены наблюдаемые в эксперименте возбуждения и расщепление акустической магнонной моды в отсутствие магнитного поля, количественно определены константы обмена и анизотропии.

В главе 5 приведены результаты исследования спиновой и решеточной динамики антиферромагнетика Ni_2NbVO_6 . Экспериментально обнаружено наличие интенсивного селективного спин-фононного взаимодействия, приводящего как к смягчению, так и к ужесточению определенных фононов при переходе в АФМ фазу при $T_N = 23.5$ К. Рассчитаны спектры спиновых волн и плотность магнонных состояний, обуславливающая экспериментально зарегистрированные полосы двухмагнонного рассеяния. Проведен детальный симметричный анализ, определены возможные магнитные подгруппы.

Глава 6 посвящена анализу спектров комбинационного рассеяния света на магнитных и решеточных возбуждениях в антиферромагнетике PbFeVO_4 . Используя методы линейной теории спиновых волн получены аналитические выражения для частот магнонов и показано, что наблюдаемые в эксперименте возбуждения являются оптическим магноном и двухмагнонной полосой.

В заключении сформулированы выводы диссертационной работы.

Глава 1. Магнитная и решеточная динамика

Макроскопические свойства кристаллов определяются, в том числе, и микроскопической динамикой, как решетки, так и магнитной структуры, например широко известен вклад магнонов в намагниченность ферромагнетика при низких температурах, получивший название закон “три вторых” [8]. Другим примером является влияние релаксации фононов, а именно фононного ангармонизма на структуру, проявляемую в виде температурной зависимости параметров решетки кристалла. Отдельный интерес представляют взаимодействия различных подсистем, проявляемых например в спин-фононном взаимодействии, когда частоты фононов существенно изменяются при переходе системы в магнитоупорядоченное состояние.

Таким образом, исследование динамики кристаллов, а именно возбуждений различной природы, позволяет, в том числе и количественно, устанавливать различные константы взаимодействия, такие как силовые в случае фононов и обменные в случае магнитных возбуждений, а их правила отбора позволяют идентифицировать симметрию фаз и детектировать фазовые переходы.

1.1 Динамика решетки

Основная идея этого раздела дать краткое представление о динамике решетки, фононах как возбуждениях и их дисперсии на основе простого модельного объекта — двухатомного одномерного кристалла. Описание процесса рассеяния на фононных возбуждениях будет приведено в соответствующем подразделе [1.3.2.1](#).

В качестве первого приближения рассмотрим одномерный кристалл диатомной цепи, состоящей из ионов с массами m и M , расположенных на расстоянии $a/2$, при этом постоянная решетки равна a . В этом случае, используя приближение классического гармонического осциллятора, получим:

$$V_{harm} = \frac{K}{2} \sum_s [u_1(sa) - u_2(sa)]^2 + \frac{K}{2} \sum_s [u_2(sa) - u_1([s+1]a)]^2, \quad (1)$$

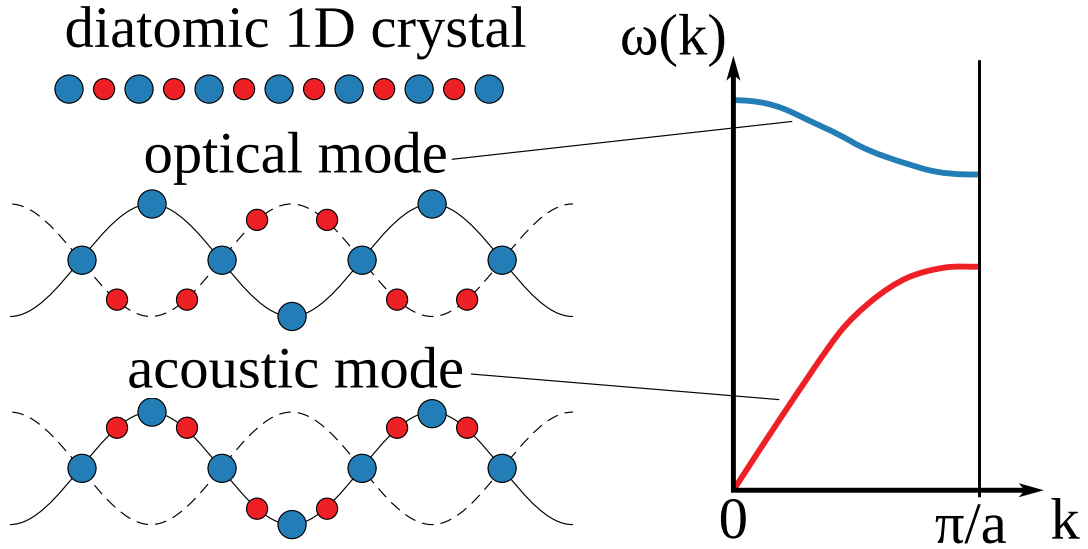


Рисунок 1 — Два типа фононных мод (оптическая и акустическая) в модельном одномерном диатомном кристалле с соответствующими кривыми дисперсии в первой зоне Бриллюэна.

где $u(sa)$ — смещение иона осциллирующего вблизи позиции sa . Тогда уравнения движения запишутся в следующем виде:

$$\begin{aligned} -\frac{\delta V_{harm}}{\delta u_1(sa)} &= -K[2u_1(sa) - u_2(sa) - u_2([s-1]a)], \\ -\frac{\delta V_{harm}}{\delta u_2(sa)} &= -K[2u_2(sa) - u_1(sa) - u_2([s+1]a)]. \end{aligned} \quad (2)$$

Будем искать решения в виде плоских волн $u_{1,2} \propto \exp[i(ksa - \omega t)]$ и решим детерминантное уравнение:

$$\begin{vmatrix} 2K - m\omega^2 & -K(1 + e^{ika}) \\ -K(1 + e^{ika}) & 2K - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (3)$$

двумя корнями которого являются решения:

$$\omega^2 = K \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm K \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(ka/2)}{mM}}, \quad (4)$$

описывающие две фононные ветви изображенные на рисунке 1. Решение с $\omega = 0$ при $k = 0$, описывает так называемую акустическую ветвь, при этом все ионы движутся синфазно, в то время как вторая мода имеет конечную энергию во всей зоне, обусловленную движением ионов в противофазе. Для более сложных структур дисперсия фононов выглядит похоже и выводится согласно аналогичным правилам.

Так как ионы несут заряд, определенные типы фононов могут быть связаны с изменением конечного дипольного момента. Такие фононы называются нечетными и обычно исследуются с использованием методов инфракрасного поглощения или отражения. Решеточные моды, связанные с изменением поляризуемости, а не дипольного момента, называются четными и исследуются методами комбинационного рассеяния света. Активность фононов в том или ином процессе и их правила отбора определяются симметрией кристалла, поэтому эксперимент по исследованию поляризационных зависимостей КРС или ИК спектров, позволяет определять симметрию кристалла и детектировать её изменение при фазовом переходе.

1.2 Магнитная динамика

Магноны являются возбуждениями волнового типа в массиве прецессирующих спинов. В этом разделе будет представлена общая квантовомеханическая теория магнонов на простейшем примере ферромагнетика. Формализм, описывающий процесс комбинационного рассеяния, приведен в разделе 1.3.3.2.

Рассмотрим простой гейзенберговский гамильтониан с учетом обменного взаимодействия и внешнего магнитного поля

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B B_0 \sum_i S_i^z, \quad (5)$$

где $\mathbf{S}$ обозначает оператор спинного углового момента магнитного иона на соответствующем узле решетки, $J_{i,j}$ — константа обменного взаимодействия между моментами. Последний член, включающий магнитное поле B_0 , представляет собой зеемановскую энергию, где g — фактор Ланде, а μ_B — магнетон Бора, причем поле приложено вдоль направления z , параллельно которому, при ненулевом внешнем поле, в случае ферромагнетика, выстраивается суммарный спиновый момент.

Примем нотацию, что $J_{i,j} > 0$ соответствует антиферромагнитному, а $J_{i,j} < 0$ ферромагнитному взаимодействию.

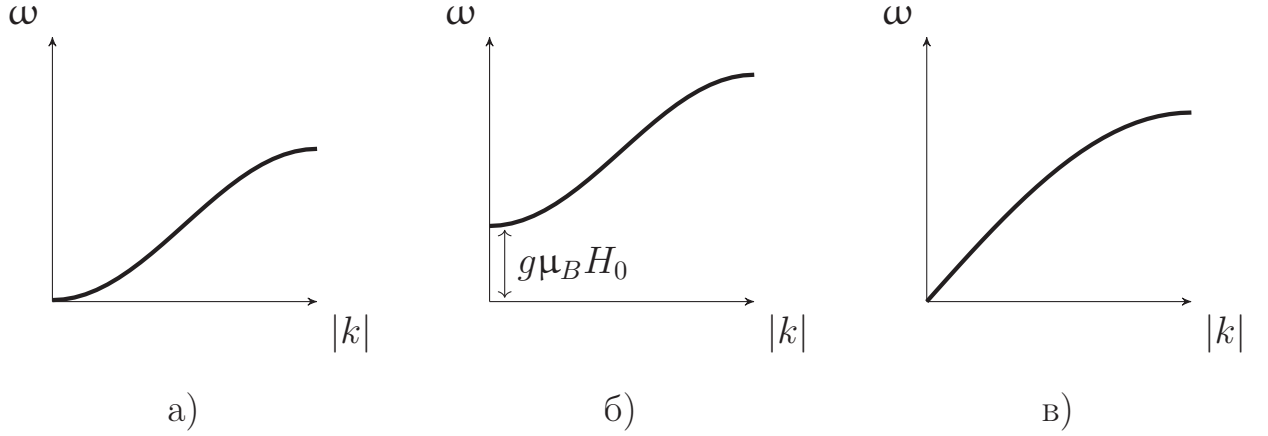


Рисунок 2 — Схематическое изображение дисперсионных законов для случая простых Гейзенберговских магнетиков: а) ферромагнетик в нулевом магнитном поле, б) ферромагнетик в магнитном поле H_0 , в) антиферромагнетик

Преобразуя спиновые операторы в бозонные с использованием подхода Холстейна-Примакова и используя приближение низких температур, гамильтониан (5) преобразуется в

$$\mathcal{H} = A_0 - \frac{1}{2}S \sum_{i,j} J_{ij}(a_i^+ a_j + a_j^+ a_i - a_i^+ a_i - a_j^+ a_j) + g\mu_B B_0 \sum_i a_i^+ a_i, \quad (6)$$

где A_0 — константа не зависящая от операторов рождения/уничтожения, a_j^+ и a_j — соответственно операторы рождения и уничтожения удовлетворяющие соотношению $[a_j, a_j^+] = \delta_{ij}$. Далее, используя преобразования Фурье получим:

$$\mathcal{H} = A_0 + \sum_{i,j} \omega(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}, \quad (7)$$

где

$$\omega(\mathbf{k}) = g\mu_B B_0 + S[J(0) - J(\mathbf{k})], \quad (8)$$

$$A_0 = -NS[g\mu_B B_0 + (1/2)SJ(0)], \quad (9)$$

где A_0 — энергия основного состояния, соответствующая случаю, когда все спины имеют максимальную проекцию на ось z . Второй член в (7) записан в квазичастичной форме и соответствует квазичастичным возбуждениям, являющимися магнонами, с частотой $\omega(\mathbf{k})$ определяемой в (8). При этом операторы $a_{\mathbf{k}}^+$ и $a_{\mathbf{k}}$ рожают или уничтожают магнон с волновым вектором $\mathbf{k}$, а $a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}$ является оператором числа магнонов с заданным волновым вектором. Типичные

формы дисперсионных кривых для простейших случаев ферромагнетика и антиферромагнетика приведены на рисунке 2. Обычно с увеличением волнового вектора сумма $J(\mathbf{k})$ уменьшается, поэтому энергия минимальна в центре зоны и равна $g\mu_B H_0$.

Стоит особо подчеркнуть, что уравнение (8) строго выполняется только в пределе $T \rightarrow 0$, так как при ненулевых температурах становится важным магнон-магнонное взаимодействие, в том числе приводящее к конечным временам жизни магнонов.

1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Монохроматическая волна в среде может быть рассеяна упруго, что часто называют Релеевским рассеянием или с изменением энергии, что и лежит в основе метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (далее КРС). При этом процессы неупругого рассеяния могут происходить на возбуждениях различной природы. Кроме того, процесс неупругого рассеяния может сопровождаться передачей энергии как от, так и к фотону, эти два случая соответствуют анти-Стоксовскому и Стоксовскому рассеянию, соответственно.

1.3.1 Краткая историческая справка

Эффект КРС был теоретически предсказан Смекалом в 1923 году [9], в том же году, когда Комптон обнаружил неупругое рассеяние рентгеновских фотонов [10]. Экспериментально же он был обнаружен в 1927 году, при этом мнения относительно первенства здесь расходятся. Так, жители бывших стран советского союза, включая Россию, сходятся во мнении, что лидерство принадлежит Ландсбергу и Мандельштаму [11], в то время как весь остальной мир считает первыми Рамана и Кришнана [12]. Именно поэтому в отечественной литературе эффект носит название комбинационного рассеяния света, а в зарубежной обычно используется термин рамановское рассеяние (Raman scattering). В настоящей диссертации оба термина применяются в качестве синонимов.

Так как сечение процесса комбинационного рассеяния света чрезвычайно мало (можно дать грубую оценку в один рассеянный фотон на миллиард исходных), то перед исследователями всегда стояла проблема выбора подходящего источника излучения. Так, в оригинальной работе Рамана [12] источником возбуждения служил сфокусированный солнечный свет. В дальнейшем, на несколько десятков лет, основным источником стала ртутная лампа высокого давления с набором узких и интенсивных линий. Изобретение [13] и распространение лазерных источников, обладающих одновременно высокой степенью монохроматичности и интенсивности излучения вдохнуло новую жизнь в уже ставший традиционным метод. Так, первый эксперимент с использованием гелий-неонового лазера в качестве источника описан в [14]. Зачастую для дополнительной монохроматизации возбуждающего излучения используются предмонохроматоры или нотч-фильтры, которые позволяют избавиться от слабых паразитных линий, затрудняющих интерпретацию эксперимента. Дальнейшее повышение интенсивности в импульсных источниках, например пико- и фемтосекундных лазерах, позволило работать даже с самыми сложными объектами. Отдельно стоит упомянуть синхротроны, традиционно известные как источники рентгеновского излучения, также позволяющие получать одновременно очень яркое и свободно перестраиваемое монохроматичное излучение в диапазоне от ультрафиолета до дальнего ИК.

В ранние годы основными диспергирующими элементами являлись оптические призмы, позднее же, после пятидесятих годов произошел постепенный переход на дифракционные решетки, обладающие большей эффективностью и угловой дисперсией, лучшей чувствительностью в длинноволновом оптическом диапазоне и большей эффективной площадью. Немаловажным оказалось наличие аналитического описания дисперсии, что существенно упростило процедуру калибровки спектрометров. В последующем наращивалось количество одновременно применяемых решеток до двух- и трех-решеточных систем с целью сложения угловой дисперсии или же минимизации вклада линии возбуждения. Кроме того происходило улучшение качества самих решеток, так одними из первых используемых решеток были нарезные (ruled), производимые механическим нарезанием канавок, которые, начиная с 1966 г., заменялись голографическими, производимыми активацией фоторезиста в интерферирующих лазерных лучах. Это позволило полностью избавиться от “духов” (ghost) и других артефактов связанных с несовершенством решеток. Существенным

прогрессом в области рамановской спектроскопии стало создание объемных голографических (Брэгговских) фильтров. В отличие от нотч-фильтров, они характеризуются существенно более узкой полосой поглощения, до 10 см^{-1} , что позволяет исследовать низкоэнергетичные возбуждения даже в одиночном режиме монохроматора. Однако ограничением их применения является возможность работы только на одной длине волны возбуждающего излучения.

Интерес к микро-рамановской спектроскопии, развитию метода с использованием микрообъективов для ввода и сбора рассеянного излучения, возник значительно позже открытия самого эффекта, так как считалось, что интенсивность сигнала пропорциональна рассеиваемому объему и его уменьшение приведет к его неоправданному ослаблению. Только в 1966 году была опубликована работа [15] в которой было показано, что такое ослабление может быть скомпенсировано увеличением эффективности сбора излучения. Впервые экспериментальная возможность регистрации спектров комбинационного рассеяния с использованием микроскопа была показана в работах [16; 17]. Высокоапертурные оптические микрообъективы позволяют собирать рассеянное излучение даже с большей эффективностью, чем лучшие макро-рамановские системы. Кроме того, в микро-режиме между непосредственно микроскопом и спектрометром находится промежуточная фокальная плоскость в которой конфокально установлен пинхол, эффективно блокирующий излучение вне объема рассеяния, таким образом значительно увеличивая соотношение сигнал-шум.

Существенные улучшения произошли и в детектирующей части экспериментальной установки. Так, для регистрации сигнала, в первых экспериментах использовались фотопластинки, часто нагреваемые для увеличения чувствительности, впоследствии сменившиеся фотопленкой, которая, в свою очередь, в 1930х годах была вытеснена фотоэлектронными умножителями (ФЭУ) [18] или матрицами фотодиодов, а затем и ПЗС (CCD) матрицами [19], которые на настоящий момент составляют абсолютное большинство используемых детекторов. Этап перехода детекторов к ФЭУ и ПЗС позволил осуществлять воспроизводимые количественные измерения. Дальнейшие улучшения детекторов были направлены на увеличение разрешения, квантового выхода и уменьшения шумов. Для последней цели применяется охлаждение модулей жидким азотом, приводящее к уменьшению темнового тока, что является важным для регистрации слабых сигналов при длительных экспозициях.

1.3.2 Теория рассеяния света

Типичный эксперимент по неупругому рассеянию света изображен на рисунке 3. Монохроматичная электромагнитная волна с частотой ω_I и поляризацией $\mathbf{e}_I$ падает на рассеивающую среду, тогда спектральная плотность рассеянного излучения с частотой ω_S и поляризацией $\mathbf{e}_S$ измеряется как зависимость интенсивности падающего на детектор излучения от его энергии. Рассеянный свет состоит из упругой ($\omega_S = \omega_I$), Стоксовской ($\omega_S < \omega_I$) и анти-Стоксовской ($\omega_S > \omega_I$) компонент. Электрическое поле падающей волны

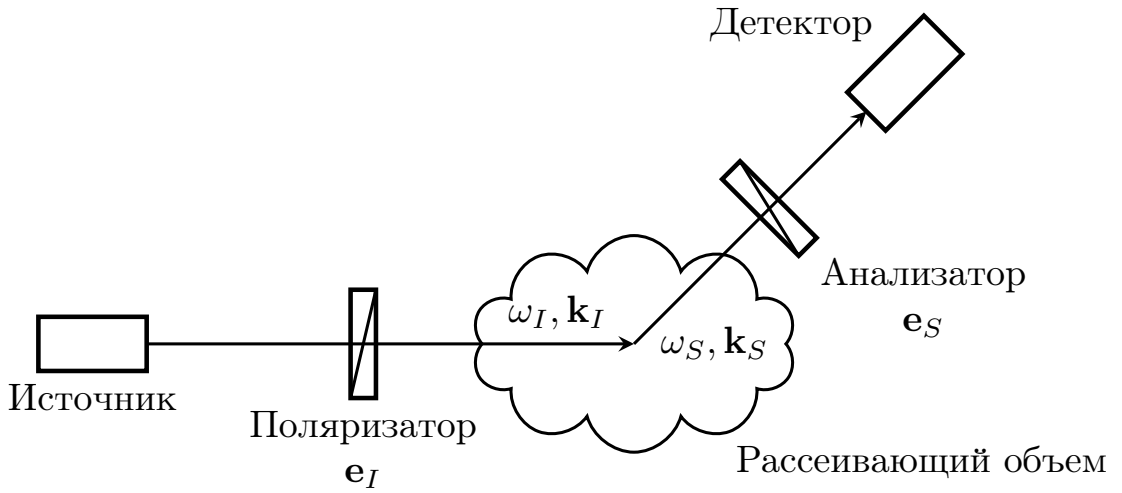


Рисунок 3 — Схема типичного эксперимента по комбинационному рассеянию света и обозначения основных величин.

$E(\omega, r)$ наводит в среде поляризацию $P(\omega, r)$ согласно:

$$P(\omega, r) = \chi(\omega)E(\omega, r), \quad (10)$$

где $\chi(\omega)$ – тензор восприимчивости среды. В реальных (неидеальных) средах $\chi(\omega)$ испытывает как пространственные так и временные флуктуации вызванные как квантовым, так и термическим движением частиц. В этом случае можно записать спектральную плотность рассеяния света:

$$p(q, \omega) \sim \int \langle \delta\chi^*(\mathbf{q}, t) \delta\chi(\mathbf{q}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (11)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_I - \mathbf{k}_S$ и $\omega = \omega_I - \omega_S$ — изменение волнового вектора и частоты света, соответственно. В конденсированных средах основными источниками флуктуаций тензора восприимчивости являются флуктуации плотности рассеивающей среды или внутренние степени свободы, такие как решеточные

(фононы) или магнитные (магноны) возбуждения. Флуктуации плотности приводят к рассеянию в виде континуума, так как в процессе передачи энергии от электромагнитного поля к низколежащим электронным состояниям отсутствуют ярко выраженные резонансы. Во втором же случае рассеянный свет обладает ярко выраженными максимумами в $p(\omega)$ на частотах соответствующих коллективным возбуждениям среды. Также существует другой способ описания эффекта КР в терминах дифференциального сечения рассеяния, которое можно записать в виде матричных элементов переходов в операторе восприимчивости [20]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \sim \sum_{i,f} P(E_i) |\mathbf{e}_S \cdot \langle f | \chi_{\alpha\beta} | i \rangle \cdot \mathbf{e}_I|^2 \delta\left[\frac{1}{\hbar}(E_i - E_f) - \omega\right], \quad (12)$$

где $P(E_i)$ — вероятность нахождения кристалла в начальном состоянии, Ω — телесный угол. Используя подход теории возмущений запишем восприимчивость в следующем виде:

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = 2 \sum_{i,f} \int \langle i\mathbf{k} | \hat{M}_\alpha | f\mathbf{k} \rangle \langle f\mathbf{k} | \hat{M}_\beta | i\mathbf{k} \rangle \times \left[\frac{1}{\omega_{fi}(\mathbf{k}) - \omega} + \frac{1}{\omega_{fi}(\mathbf{k}) + \omega} \right] \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (13)$$

где $\langle f\mathbf{k} | \hat{M}_\beta | i\mathbf{k} \rangle$ — дипольный матричный элемент перехода между заселенным и пустым состояниями, $\hat{M}_\alpha = e r_\alpha$, $\omega_{fi}(\mathbf{k}) = [E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})]/\hbar$.

Также следует отметить возможность рассеяния не только первого, но и высших порядков, когда в одном элементарном акте создаются (уничтожаются) сразу несколько частиц. Такой тип рассеяния будет рассмотрен в последующих разделах.

1.3.2.1 Однофононное рассеяние в адиабатическом приближении

Рассмотрим механизм однофононного рассеяния на оптической моде в Γ -точке зоны Бриллюэна с заданным собственным вектором $\mathbf{Q}_\nu$. В таком случае суммарное количество мод $\nu = 3N$, где N — число ионов в ячейке. Тогда, в адиабатическом приближении, можно рассматривать фонон как медленное смещение ионов в ячейке приводящее к наличию статического потенциала $\delta U_\nu(\mathbf{r})$ в пределах ячейки. Этот медленно (по сравнению с электронными переходами) изменяющийся потенциал приводит к сдвигу энергии состояния $|i\mathbf{k}\rangle$ на $\delta E_{i,\nu}(\mathbf{k}) =$

$\langle i\mathbf{k}|\delta U_{\nu}(\mathbf{r})|i\mathbf{k}\rangle$ и изменяет волновые функции $\delta|i\mathbf{k}\rangle = \sum_{f \neq i} \frac{\langle i\mathbf{k}|\delta U_{\nu}(\mathbf{r})|i\mathbf{k}\rangle}{E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})} |f\mathbf{k}\rangle$. Тогда, соответственно, произойдет изменение тензора восприимчивости:

$$\delta\chi_{\alpha\beta}^{\nu} = \sum_{a=1}^{N_c} Q_{a,\nu} \frac{\delta\chi_{\alpha\beta}(\omega)}{\delta Q_a}, \quad (14)$$

где a нумерует ион в ячейке. Тогда интенсивность рассеяния на фононе с частотой Ω_{ν} можно записать следующим образом:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\nu} I_R \frac{\gamma_{\nu}}{(\omega - \Omega_{\nu})^2 + \gamma_{\nu}^2}, \quad (15)$$

где γ_{ν} — ширина фононной линии, а $I_R \sim \omega^4 < (e_I^{\alpha} \delta\chi_{\alpha\beta}^{\nu} e_S^{\beta})^2$ — интегральная интенсивность. Следует отметить типичный для рассеяния света член пропорциональный четвертой степени частоты. Заметно, что интегральная интенсивность рассеяния на фононе состоит из двух вкладов, первый из которых зависит от энергии в определенной конфигурации ионов $\delta\omega_{fi}(\mathbf{k})/\delta Q_a$, а второй может быть отнесен к поляризации волновой функции и изменению длин межионных связей $\delta\langle f\mathbf{k}|\hat{M}_{\alpha,\beta}|i\mathbf{k}\rangle/\delta Q_a$. Также следует отметить, что однофононное рассеяние возникает в третьем порядке теории возмущений, а не в прямом взаимодействии света с фононом, что вызвано большим различием энергии падающего света, обычно в видимом или УФ диапазоне $\omega_I \approx 1-3$ эВ и энергии фонона $\Omega_{\nu} = 5-100$ мэВ. Отметим поляризационные правила отбора для процесса комбинационного рассеяния, которые возможно строго вывести с применением математического аппарата теории групп, однако интуитивно понятно, что производная $\delta U/\delta Q_a$ должна определяться симметрией кристалла.

1.3.2.2 Двухфононное рассеяние

Прежде чем приступить к описанию рассеяния второго порядка, кратко обсудим кинематику многочастичного процесса рассеяния. Для прозрачных кристаллов сохранение энергии и момента запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_I - \omega_S, \\ \mathbf{q} &= \mathbf{k}_I - \mathbf{k}_S. \end{aligned} \quad (16)$$

Отметим, что волновой вектор световой волны оптического диапазона чрезвычайно мал по сравнению с размерами первой зоны Бриллюэна, таким образом рассеяние первого порядка чувствительно лишь к возбуждениям вблизи центра зоны Бриллюэна. Однако в случае двухчастичных процессов ситуация другая, так как законы сохранения записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\omega_{\sigma\mathbf{q}} + \omega_{\sigma'\mathbf{q}'} &= \omega_I - \omega_S, \\ \mathbf{q} + \mathbf{q}' &= \mathbf{k}_I - \mathbf{k}_S,\end{aligned}\tag{17}$$

где индексы σ и σ' выбирают фононную ветвь. Итого остается лишь ограничение на суммарный момент, а именно $\mathbf{q} + \mathbf{q}' = 0$. При этом, в случае рассеяния на одной ветви, частоты при $\mathbf{q}$ и $-\mathbf{q}$ идентичны. В приближении невзаимодействующих фононов спектр рассеяния второго порядка пропорционален суммарной плотности состояний пар фононов:

$$\rho_2(\omega) = \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{\sigma\mathbf{q}} - \omega_{\sigma'\mathbf{q}'}). \tag{18}$$

Однако для понимания микроскопической природы процесса двухфононного рассеяния можно записать гамильтониан электрон-фононного взаимодействия до квадратичного члена:

$$\mathcal{H}_{e-p} = \sum_{\mathbf{q}} g_1(\mathbf{q})(\hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}})\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} g_2(\mathbf{q})(\hat{b}_{\mathbf{q}1}^\dagger\hat{b}_{\mathbf{q}2}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}1}^\dagger\hat{b}_{\mathbf{q}2} + \hat{b}_{\mathbf{q}1}\hat{b}_{\mathbf{q}2})\hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{k}}, \tag{19}$$

где g_2 — константа ангармонического взаимодействия. В этом случае рассматриваемые процессы являются обобщением процессов первого рода на более высокие порядки. Первый член в (19) соответствует одновременному рождению двух фононов с противоположными волновыми векторами вызванному ангармонизмом. Второй член, содержащий дополнительное виртуальное электронное состояние, описывает раздельное рождение двух фононов. В большинстве случаев фононное рассеяние высших порядков существенно слабее, однако позволяет получать оценки частот фононов вблизи границ зоны Бриллюэна.

1.3.3 Магнитное рассеяние света

Рассеяние света на магнитных возбуждениях также основывается на сходных принципах. Однако, как бы интуитивно не казалось, взаимодействие

осуществляется не через магнитодипольный механизм, связанный с магнитной компонентой световой волны, а через модуляцию тензора диэлектрической восприимчивости объекта. Обычно сечение подобного процесса существенно меньше, чем в случае рассеяния на фононах. Для магнитного рассеяния света разрешены и часто наблюдаются процессы рассеяния высших порядков, обычно двухмагнотные (2М). Рассмотрим рассеяние света на примере классического антиферромагнетика NiF_2 с $T_N = 73$ К [21] в котором наблюдалось как одномагнотное, вблизи 30 см^{-1} , так и двухмагнотное рассеяние на 200 см^{-1} . Эти возбуждения проявляют различные температурные зависимости. Например для одномагнотного характерно полное подавление интенсивности при приближении к T_N , тогда как двухмагнотное наблюдается при температурах вплоть до нескольких T_N . Кроме того, одномагнотная линия существенно смягчается (зависимость частоты от температуры следует функции Бриллюэна), тогда как для двухмагнотной подобное поведение наблюдается не всегда. Другой типичной особенностью является расщепление одномагнотного пика в приложенных магнитных полях.

1.3.3.1 Механизм магнитооптического взаимодействия

Феноменологически, взаимодействие света с магнитоупорядоченной средой обусловлено электродипольным взаимодействием поляризации среды P и электрической компонентой рассеянной световой волны E_S . Для магнитоупорядоченных объектов тензор восприимчивости зависит от спина, поэтому, следуя [22], его модуляция может быть разложена в ряд по степеням спиновых операторов:

$$\begin{aligned} \chi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = & \chi_0^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu} K_{\alpha\beta\mu}(\mathbf{r}) S_{\mathbf{r}}^{\mu} + \sum_{\mu,\nu} G_{\alpha\beta\mu\nu}(\mathbf{r}) S_{\mathbf{r}}^{\mu} S_{\mathbf{r}}^{\nu} + \\ & + \sum_{\delta} \sum_{\mu,\nu} H_{\alpha\beta\mu\nu}(\mathbf{r}, \delta) S_{\mathbf{r}}^{\mu} S_{\mathbf{r}+\delta}^{\nu} + \dots, \end{aligned} \quad (20)$$

где тензоры магнитооптических коэффициентов K , G , H определяют интенсивность взаимодействия света и магнитоупорядоченной среды, а постоянный член $\chi_0^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ соответствует упругой части рассеянного света. Следует подчеркнуть, что члены, содержащие тензоры K и G включают спиновые операторы только

одного узла $\mathbf{r}$, в то время как члены с H содержат узлы, разнесенные на вектор $\boldsymbol{\delta}$. Линейные члены $S_{\mathbf{r}}^{\mu}$ могут быть записаны в виде комбинации операторов $S_{\mathbf{r}}^{+}$ и $S_{\mathbf{r}}^{-}$ соответствующие операторам рождения и уничтожения единичного магнона. Комбинация вектора электрической компоненты световой волны с этими членами определяет правила отбора, так для систем с кубической симметрией одномагнонное рассеяние наблюдается только в случаях $E_I^z E_S^+ - E_I^+ E_S^z \neq 0$. Кроме этого, квадратичный по спиновым операторам член для ионов в позициях, описываемых радиус-вектором $\mathbf{r}$ приводит к одномагнонному рассеянию, так как они пропорциональны $S_{\mathbf{r}}^{+} S_{\mathbf{r}}^z$, $S_{\mathbf{r}}^z S_{\mathbf{r}}^{+}$, $S_{\mathbf{r}}^{-} S_{\mathbf{r}}^z$ и $S_{\mathbf{r}}^z S_{\mathbf{r}}^{-}$. Другой квадратичный член с ионами в различных позициях также дает вклад, пропорциональный $S_{\mathbf{r}}^{+} S_{\mathbf{r}+\boldsymbol{\delta}}^z$, $S_{\mathbf{r}}^z S_{\mathbf{r}+\boldsymbol{\delta}}^{+}$, $S_{\mathbf{r}}^{-} S_{\mathbf{r}+\boldsymbol{\delta}}^z$ и $S_{\mathbf{r}}^z S_{\mathbf{r}+\boldsymbol{\delta}}^{-}$. Однако в большинстве случаев подобный вклад пренебрежимо мал, так как он возникает в возмущениях более высокого порядка. Описываемый механизм возбуждения одномагнонного рассеяния известен как механизм Элиотта-Лаудона. Для описания двухмагнонного рассеяния необходимо также использовать более высокие порядки теории возмущений, однако в этом случае, как уже упоминалось, сечение рассеяния будет недетектируемо малым.

1.3.3.2 Одномагнонное рассеяние

Остановимся подробнее на механизме одномагнонного рассеяния, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием [23]. Характерные зависимости энергии магнонов от волнового вектора в простых ферро- и антиферромагнетиках приведены на рисунке 2. Однако, ограничиваясь случаем одночастичных возбуждений и процессом комбинационного рассеяния, возможно пробировать только энергию возбуждений вблизи центра зоны из-за малости волнового вектора света оптического диапазона.

Рассмотрим диаграмму энергетических уровней иона с нулевым орбитальным угловым моментом и спином S в основном состоянии, изображенную слева на рисунке 4. Эффективное магнитное поле расщепит это состояние на $(2S + 1)$ компонент и в этом случае у иона будет возбужденный уровень с $L = 1$ и S таким же как в его основном состоянии. В этом случае оно будет расщеплено на три компоненты, соответствующие полному угловому моменту

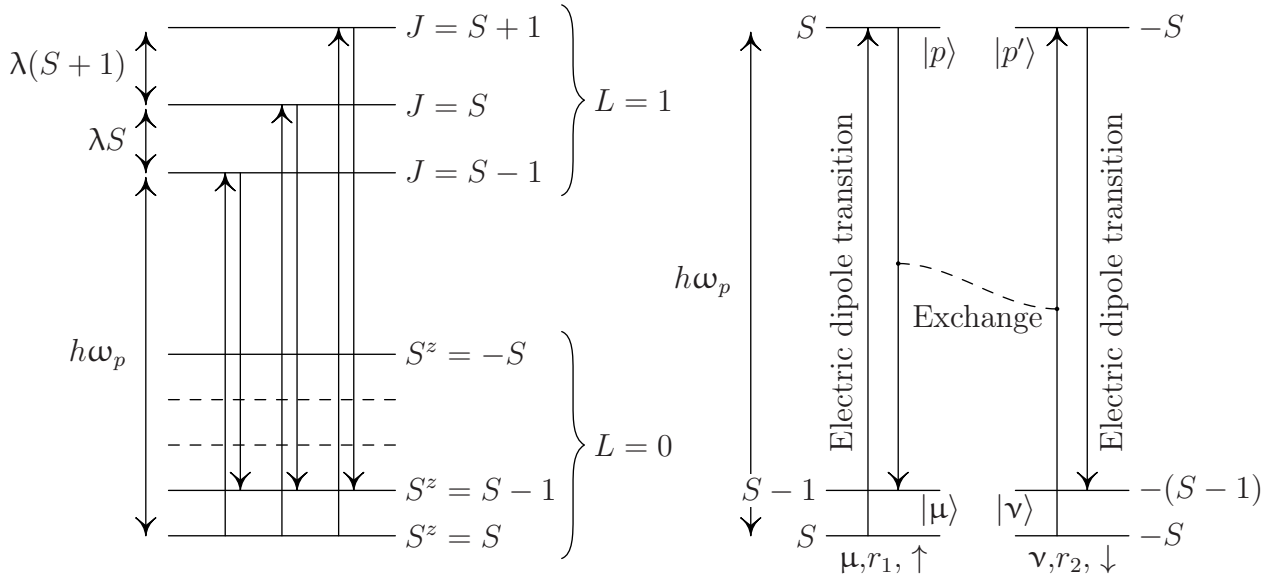


Рисунок 4 — (слева) Схематичное изображение механизма одномагнонного рассеяния. (справа) Механизм двухмагнонного рассеяния.

$J = S+1, S, S-1$, спин-орбитальным взаимодействием $\lambda L \cdot S$, где λ постоянная спин-орбитального взаимодействия величиной $\approx 10\text{--}10^2 \text{ см}^{-1}$. В этом случае любое возбужденное состояние $|J, J^z\rangle$ может быть представлено линейной комбинацией состояний $|L^z, S^z\rangle$ и переходы из $S^z = S$ основного состояния в $S^z = S-1$ будут происходить через электродипольные переходы с вовлечением виртуального промежуточного состояния $L=1$. В случае же если рассматриваемый магнитный ион не обладает основным состоянием с $L=0$, тогда наличие кристаллического поля может приводить к магнитным возбуждениям путем изменения обеих орбитальной и спиновой компонент.

1.3.3.3 Двухмагнонное рассеяние

Вкладом в интенсивность одномагнонного рассеяния от члена, содержащего два спиновых оператора на различных позициях магнитных ионов, обычно пренебрегают ввиду его малости, однако именно он обуславливает двухмагнонные процессы, соответствующие рождению или уничтожению пары магнонов. Описанный в предыдущем разделе электродипольный процесс Элиотта-Лаудона, хотя и дает вклад в двухмагнонное рассеяние, но он на несколько порядков

величины меньше наблюдаемого в эксперименте. Это противоречие было устранено введением альтернативного механизма рассеяния, подробно описанного в [5].

Рассмотрим простой антиферромагнетик, обладающий двумя магнотными ветвями с дисперсией $\omega^\pm(\mathbf{k})$. Как было показано ранее, эти ветви соответствуют возбуждениям, при которых происходит изменение оператора S^z на единицу. Обозначив волновые функции для уменьшения или увеличения оператора через $|\mathbf{k}, +\rangle$ и $|\mathbf{k}, -\rangle$, сконструируем линейно независимые двухмагнотные комбинации:

$$\begin{aligned} \Delta S^z \\ |a\rangle &= |\mathbf{k}, +\rangle |-\mathbf{k}, +\rangle & +2, \\ |b\rangle &= 1/\sqrt{2} [|\mathbf{k}, +\rangle |-\mathbf{k}, -\rangle + |\mathbf{k}, -\rangle |-\mathbf{k}, +\rangle] & 0, \\ |c\rangle &= 1/\sqrt{2} [|\mathbf{k}, +\rangle |-\mathbf{k}, -\rangle - |\mathbf{k}, -\rangle |-\mathbf{k}, +\rangle] & 0, \\ |d\rangle &= |\mathbf{k}, -\rangle |-\mathbf{k}, -\rangle & -2. \end{aligned} \tag{21}$$

Как видно, существуют различные возможности для создания двухмагнотного состояния с $\Delta S^z = \pm 2$ и $\Delta S^z = 0$. Случай $\Delta S^z = \pm 2$ возникает в четвертом порядке теории возмущений, втором по электродипольному взаимодействию и втором по спин-орбитальному взаимодействию, что полностью соответствует механизму Эллиота-Лаудона для более высокого порядка.

Однако случай $\Delta S^z = 0$ получается в третьем порядке, втором по электродипольному взаимодействию и первом по обменному взаимодействию. При этом возбужденные состояния обусловлены отклонением моментов на двух узлах, связанных обменным взаимодействием, что схематично представлено справа на рисунке 4. Очевидно, что этот механизм более эффективен, чем предыдущий и так как он является принципиально другим, он не обязан быть слабее одномагнотного рассеяния. Четное состояние $|b\rangle$ соответствует двухмагнотному рассеянию, а нечетное $|c\rangle$ – двухмагнотному поглощению [5].

Из-за короткодействующей природы обменного взаимодействия описанный механизм эффективен для ближайших соседей в противоположных подрешетках, что объясняет наличие подобного механизма даже в парамагнитной фазе, наблюдаемое, например, в классическом магнетике NiF_2 [21]. В большинстве случаев двухмагнотный спектр характеризуется пиком плотности состояний вблизи границы зоны Бриллюэна из-за наличия “горизонтальных”

участков дисперсионных кривых с малой кривизной, при этом экспериментально регистрируемые полосы существенно уширены из-за интенсивного магнон-магнонного взаимодействия.

1.4 Обзор литературы

В данном разделе приведен краткий обзор некоторых классических и современных работ, целью которого является ознакомление с особенностями применения техники комбинационного рассеяния света для исследования магнитной и решеточной динамики различных объектов. Приведенный обзор ограничен довольно узкой областью перечисленных выше явлений, при этом являющихся тематикой настоящей диссертационной работы, практически целиком игнорируя рассеяние на свободных электронах [24], как в полупроводниках [25], так и в металлах или сверхрешетках [26], сверхпроводниках [27; 28], поверхностно-усиленное рамановское рассеяние (SERS) [29] и др.

1.4.1 Комбинационное рассеяние света на решеточных возбуждениях

Методики комбинационного рассеяния света традиционно зарекомендовали себя для исследования решеточных возбуждений конденсированных сред, начиная с экспериментов Ландсберга и Мандельштама [11], объектом исследования в которых выступал кристаллический кварц. В последующей работе [30] исследовалось рассеяние в кварце вблизи фазового перехода из альфа в бета фазу происходящее при $T = 573$ К, где наблюдалось существенное смягчение одной из фононных мод при приближении к точке фазового перехода. Эти наблюдения стимулировали развитие теории динамики решетки кристаллов при фазовых переходах второго рода [31], которая была использована для описания физики фазовых переходов в сегнетовой соли, NaNO_2 , NaClO_3 и других кристаллах. Подобные исследования позволяют устанавливать температуры и типы фазовых переходов, определять формы потенциальных кривых.

Другим направлением исследований динамики решетки стало изучение ангармонизма в кристаллах, преимущественно при высоких температурах, где становятся существенны фонон-фононные взаимодействия. Так, в одной из классических работ [32] рассматривалось изменение частот и полуширин линий при изменении температуры. Показано, что из-за вклада ангармонизма, обусловленного трех- и четырехфононной релаксацией, при повышении температуры фононы смягчаются и существенно уширяются. Подобный анализ бывает полезен для выделения более слабых вкладов в фононную динамику, например обусловленных взаимодействием решеточной и магнитной подсистем.

Подобные эффекты, применительно к магнитоупорядоченным объектам, называются спин-фононными взаимодействиями и обычно проявляются в виде дополнительных вкладов в температурные зависимости различных параметров фононов, будь то их частоты, интенсивности или времена жизни. Общая теория спин-зависимого комбинационного рассеяния в магнитоупорядоченных кристаллах была описана в работе [33]. Одним из известнейших примеров яркого проявления спин-фононного взаимодействия является рассеяние в NiF_2 и MnF_2 [34], где оно проявлялось в виде обменно-стрикционного ужесточения одного типа фононов и смягчения другого. Впоследствии схожее взаимодействие регистрировалось в самых разнообразных системах начиная от классического CuO [35], редкоземельных манганатов [36] до мультиферроика MnWO_4 [37; 38].

Более того, в случае CuO в спектрах комбинационного рассеяния наблюдался так называемый фолдинг фононов вызванный переходом в магнитоупорядоченное состояние [39], приводящий к активации фонона с границы зоны. Применительно к рамановскому рассеянию спин-фононное взаимодействие открывает возможности измерения, в том числе и количественного, температур переходов и статических корреляционных спин-спиновых функций по фононным спектрам, которые, преимущественно, более просты в измерении и существенно более интенсивны в сравнении с рассеянием на магнитных возбуждениях. Однако сложностью подобного подхода является необходимость детальной информации о исследуемых фононах, а именно векторы нормальных мод, обычно получаемые из первопринципных расчетов. Кроме того необходимы спектрометры, характеризующиеся высоким разрешением и способные регистрировать слабые сдвиги пиков, зачастую не превышающие 1 см^{-1} .

Развитие технологий двумерных объектов, по всей видимости связанное с интересом научного сообщества к графену (и последующей Нобелевской

премией) привело, в том числе, и к популярности двумерных магнетиков, яркими примерами которых являются галогениды переходных металлов CrCl_3 , CrBr_3 , CrI_3 и фосфохалькогениды FePS_3 , FePSe_3 и NiPS_3 . В ранних исследованиях макроскопических слоистых магнетиков дополнительно было обнаружено проявление эффектов спин-фононного взаимодействия [40–44]. Так, в FePS_3 ниже температуры антиферромагнитного упорядочения $T_N = 118$ К, наблюдалось [41; 42] появление новых фононных линий в низкочастотной области, усиление и интенсивное сужение фононов в высокочастотной части спектра, которые, аналогично CuO , были объяснены фолдингом зон Бриллюэна при магнитном упорядочении за счет появления магнитной сверхструктуры с удвоением кристаллической ячейки вдоль оси c . В этом же объекте наблюдалось спин-фононное взаимодействие, проявляющееся в изменении интенсивности фононов. В современных работах исследовались одиночные чешуйки перечисленных двумерных магнетиков с конечным количеством слоев, например методами микро-рамановской спектроскопии были обнаружены эффекты изменения температуры магнитного упорядочения при изменении количества слоев, а именно понижение T_N с 117 до 104 К [45].

Таким образом, возможно заключить, что комбинационное рассеяние света представляет собой мощный экспериментальный метод для исследования динамики решетки в различных объектах физики конденсированного состояния.

1.4.2 Комбинационное рассеяние света на магнитных возбуждениях

Впервые комбинационное рассеяние на магнитных возбуждениях (магнонах) было экспериментально обнаружено в 1966 году в кристаллах антиферромагнетика FeF_2 [46]. Кроме одномагнонного рассеяния, была зарегистрирована интенсивная двухмагнонная полоса, что было удивительно и не сразу понято, так как обычно рассеяние высших порядков существенно слабее. В последующие годы была существенно развита теория двухмагнонного рассеяния [47] где наблюдаемые явления были объяснены новым механизмом обменного рассеяния. Также была показана важность магнон-магнонного взаимодействия [5],

характерного для магнетиков и являющееся признаком сильно-коррелированных систем, приводит к изменению форм полос двухмагнонных возбуждений. Было показано отличное согласие разработанной теории с экспериментом на примере модельных на настоящий день магнетиков KNiF_3 [48], K_2NiF_4 , RbNiF_3 [49]. Из теории следовало, что в большинстве случаев, экспериментально наблюдаемые полосы пропорциональны плотностям магнонных состояний в которые, преимущественно, дают вклад магноны на границе зоны, поэтому метод КРС также позволил оценивать обменные константы магнетиков.

Позднее, в 1973 году, в связи с развитием техники многопроходных интерферометров, получила развитие методика Бриллюэн-Мандельштамовского рассеяния на спиновых волнах, при этом изучались возбуждения с энергией $< 5 \text{ см}^{-1}$ в железо-иттриевом гранате и других магнетиках.

Кроме рассеяния на магнитных возбуждениях, КРС нашел применение, например для исследования неупорядоченных сред, таких как спиновые стекла Fe_8V_2 [50; 51], где был показан значительный вклад структурного разупорядочения в возбуждения с малым волновым вектором, движущихся доменных границ, излучающих фононы [52] и других систем.

Исследование одно- и двуслойных магнитных пленок [53; 54], позволило установить особенности рассеяния на поверхностных спиновых волнах, наблюдать параметрическое возбуждение магнонов в нелинейном режиме. Для систем двух ферромагнитных пленок железа, разделенных хромом [55] именно методом рассеяния света было установлено возникновение эффективного антиферромагнитного взаимодействия при определенной толщине разделяющей пленки. Последующие эксперименты на магнитных сверхрешетках объяснили вклады полей размагничивания на спиновую динамику.

В работе [56] изучались системы иона Co^{2+} с сильнейшим среди $3d$ элементов спин-орбитальным взаимодействием в которых было обнаружено рассеяние на одноионных возбуждениях и магнитных экситонах, в том числе и в магнитных полях.

В последние годы фокус смещается к более экзотическим системам, частным примером которых могут служить мультиферроики, несоразмерные магнетики и $5d$ магнетики.

Магнитное рассеяние в мультиферроиках, в частности Ni_3TeO_6 , наблюдалось в [57], где были обнаружены магнитные возбуждения вблизи 13 и 35 см^{-1} , интерпретируемые как электромагноны, которые также были обнаружены в

спектрах пропускания в терагерцовой области спектра. В спектрах КРС был дополнительно обнаружен высокочастотный магнон вблизи 206 см^{-1} , а также широкая полоса, соответствующая мультимагнонному рассеянию.

Впервые зарегистрированное двухмагнонное рассеяние в $5d$ антиферромагнетике со структурой пирохлора состоящей из магнитных моментов расположенных по вершинам тетраэдров чередующихся направлением, так называемый тип “все-внутри-все-наружу”, описано в $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ [58], Используя данные КРС, в рамках линейной теории спиновых волн установлена большая величина одноионной анизотропии (-5.3 мэВ) и наличие взаимодействия Дзялошинского-Мории. Кроме того, в этой работе было обнаружено сложное взаимодействие между решеточными и электронными степенями свободы, выраженное в переходе металл-изолятор.

Сравнительно недавно было впервые обнаружено комбинационное рассеяния на амплитудных (Хиггсовских) модах в квазидвумерном моттовском изоляторе Ca_2RuO_4 , основное состояние которого является конденсатом спин-орбитальных экситонов [59].

Глава 2. Экспериментальные и теоретические методы

Настоящая глава посвящена как экспериментальным, так и теоретическим методам используемым в диссертационной работе. Работа, преимущественно, носит экспериментальный характер, поэтому соответствующим разделам, в особенности спектроскопии комбинационного рассеяния света — основному методу исследования, будет уделено существенно больше внимания.

2.1 Рост кристаллов и подготовка образцов

Объекты исследования диссертационной работы являются монокристаллами, выращенными методами спонтанной кристаллизации из расплава, которые обычно характеризуются малыми размерами, что затрудняет их исследование многими методами, для которых нужны большие площади или объем образца, например инфракрасная спектроскопия, неупругое рассеяние нейтронов, измерение теплоемкости и др.

Стоит отметить, что много внимания уделялось характеристике кристаллов, а именно с использованием оптического микроскопа для установления отсутствия двойникования и структурных доменов, с привлечением методов рентгеновской дифракции, свидетельствующей о структурном совершенстве образцов, с измерением кривых магнитной восприимчивости и теплоемкости для определения основных состояний и температур переходов. Объекты, исследуемые в настоящей диссертации, являются сложноструктурными и характеризуются низкой симметрией (орторомбической для $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, Ni_2NbBO_6 , PbFeBO_4 и моноклинной в случае NiWO_4), поэтому для полного измерения всех неэквивалентных геометрий/поляризаций необходимы кристаллы со всеми тремя простыми плоскостями. Для этого каждый из образцов разрезался с использованием пилы с внутренней алмазной кромкой, после чего шлифовался и полировался. Основными методами исследования являлись оптические, поэтому пристальное внимание уделялось качеству поверхности, что особенно важно

для комбинационного рассеяния света. Полировка позволяет существенно улучшить качество поверхности и позволяет минимизировать упруго рассеянный (паразитный) свет.

2.2 Комбинационное рассеяние света

Основными требованиями, предъявляемыми к установке в настоящей работе, являются возможность исследования низкочастотной части спектра, представляющей особый интерес, вызванный взаимодействием магнитных и решеточных возбуждений в этой области.

Эксперименты по рассеянию света осуществлялись на установке HORIBA T64000 (Jobin-Yvon), позволяющей работать в режимах одиночного и тройного монохроматоров. Режим одиночного монохроматора подразумевает использование только одной решетки монохроматора в качестве диспергирующего элемента, что позволяет существенно снизить оптические потери, однако ограничивает низкочастотную область, в этом режиме невозможно измерять сигналы со сдвигами менее 50 см^{-1} . Тройной режим с вычитанием дисперсии, наоборот, характеризуется низким световым потоком, однако позволяет приближаться к линии возбуждения вплоть до 10 см^{-1} , в то время как режим со сложением дисперсии позволяет достигать наибольшего оптического разрешения.

Основной используемый источник излучения — лазер 532 нм (2.33 мэВ) (Torus, Laser Quantum, Inc) основными преимуществами которого является узкая ширина линии возбуждения и отсутствие плазменных пиков в спектре излучения, характерных для газовых лазеров. Спектральные характеристики излучения лазера дополнительно улучшались предмонохроматором и интерференционным фильтром.

Ввод возбуждающего и сбор рассеянного излучения осуществлялся через оптические объективы $\times 50$ и $\times 100$, одновременно позволяя работать с малыми объектами и захватывать большую часть рассеянного излучения благодаря высоким угловым апертурам микрообъективов.

Дифракционные решетки 600 и 1800 штрихов/мм позволили как измерять большую спектральную область, так и селективно исследовать меньшие области с высоким разрешением.

Охлаждение образцов до температур от 60 К осуществлялось азотным криостатом (Linkam), для температур от 10 К использовался гелиевый криостат замкнутого цикла (Cryo Industries, Inc.). В обоих случаях стабильность температуры была лучше 1 К. Предварительная калибровка спектрометра перед каждой экспериментальной сессией осуществлялась по фоновой линии 520.7 см^{-1} монокристаллического кремния.

В диссертационной работе для обозначения поляризаций и геометрий рассеяния будет использована стандартная нотация Порто: $A(BC)D$, где A — направление распространения возбуждающего света ($\mathbf{k}_I$), B — поляризация возбуждающего излучения ($\mathbf{E}_I$), C — поляризация рассеянного излучения ($\mathbf{E}_S$), D — направление падения рассеянного света ($\mathbf{k}_I$). Так как все эксперименты были проведены в геометрии обратного рассеяния, то $D = \bar{A}$, где чертой обозначено противоположное направление распространения.

2.3 Симметричный анализ

Кристаллы обладают определенными свойствами симметрии по отношению к отражениям и поворотам, которая приводит к закономерностям и запретам, выраженным в виде симметрии материальных тензоров. При этом, симметричный анализ является не только инструментом интерпретации эксперимента, но также методом подготовки к нему. Например, зная пространственную группу кристалла и позиции ионов, возможно вычислить количество фононов, их активность в процессах КРС и ИК, правила отбора, определить количество необходимых для эксперимента геометрий и др.

Магнитные фазовые переходы происходят с нарушением симметрии, поэтому их характеристика в терминах симметрии является абсолютно необходимым условием для исследования магнитоупорядоченных сред. Симметрия соразмерных магнитных фаз описывается магнитными пространственными группами, а несоизмерных — магнитными сверхпространственными. Следует

отметить, что все объекты, рассматриваемые в диссертации, являются соразмерными антиферромагнетиками.

Для описания симметрии магнитоупорядоченных объектов используется дополнительный элемент, называемый обращением или инверсией времени, приводящий к изменению знака всех магнитных моментов без изменения немагнитных степеней свободы. Обозначим такую операцию символом $'$. По определению, переход в соразмерную магнитоупорядоченную фазу происходит с нарушением симметрии парамагнитной фазы. Если G является пространственной группой такой фазы, то её полная симметрия будет описываться серой магнитной группой $G1'$, которая, в свою очередь, может быть представлена в виде классов смежности (*coset*) $G1' = G + \{1'|0,0,0\}G$. Таким образом, серая группа содержит все элементы группы G и все эти же элементы, умноженные на инверсию времени с нулевой трансляцией. Тогда пространственная группа соразмерной магнитоупорядоченной фазы, назовем её Ω , является подгруппой $G1'$. При этом Ω не должна содержать отдельный элемент $\{1'|0,0,0\}$. Таким образом эта подгруппа обязана содержать либо штрихованный, либо нештрихованный элемент, но не оба. Также, будучи соразмерной, она сохраняет решетку парамагнитной фазы и, в общем случае, может быть представлена в виде классов смежности по отношению к подгруппе F группы G тремя способами: $\Omega = F$, $\Omega = F + \{\mathbf{R}'_0|\mathbf{t}\}F$, $\Omega = F + \{1'|\mathbf{L}\}F$, где $\{\mathbf{R}'_0|\mathbf{t}\}$ и $\{1'|\mathbf{L}\}$ — операции серой группы $G1'$, а вектор $\mathbf{L}$ — трансляция в парамагнитной фазе. Такие три типа нарушения симметрии соответствуют особым случаям магнитных пространственных групп, известных как типы I, III и IV. Тип II описывает серые группы. Как может быть указано, тип I не содержит элементов, связанных с инверсией времени, в то время как тип III не содержит антитрансляций (трансляция с инверсией времени). Тип IV содержит антитрансляции, которые обозначают в виде нижнего индекса символа решетки пространственной группы, например P_a для трансляции $(1/2,0,0)$ или P_b для трансляции $(0,1/2,0)$.

Все возможные 1651 магнитные пространственные группы были табулированы в работе [60].

Таким образом, зная пространственную группу парамагнитной фазы и позиции ионов, можно вычислить реализующиеся магнитные подгруппы с определенными ограничениями на направления магнитных моментов и симметрией материальных тензоров, определяющих физические свойства, что продемонстрировано в последующих главах диссертационной работы.

Следует отметить существование специальных сервисов, позволяющих существенно упростить процедуры вычисления магнитных подгрупп, например комплекс программ, размещенных на кристаллографическом сервере Бильбао (Bilbao Crystallographic Server) [61]. Также стоит отметить программу с применением методов неприводимых представлений ISODISTORT [62].

Отдельно хочется упомянуть подробную монографию чл.-кор. РАН Е. А. Турова, посвященную различным аспектам симметрии антиферромагнетиков [63].

2.4 Линейная теория спиновых волн

Линейная теория спиновых волн (linear spin-wave theory, LSWT), метод расчета спектров возбуждений, была независимо предложена Слейтером [64] и Блохом [8]. Впоследствии происходило развитие метода вторичного квантования бозонных операторов, предложенного Холстейном и Примаковым [65] и далее развитого Дайсоном [66] для описания взаимодействия спиновых волн. Однако аналитическая теория была плохо применима для сложноструктурных многоподрешеточных магнетиков, поэтому получили развитие численные методы. Сначала для случая соразмерных структур и изотропных обменных взаимодействий [67; 68] и далее обобщенных для анизотропных обменов и несоизмеримых фаз [69].

Для вычисления спектра магнонных возбуждений используется общая форма гамильтониана упорядоченной системы взаимодействующих магнитных моментов, где квадратичная форма обмена выражается в виде матриц 3×3 . В этом случае обменная энергия двух спинов равна $\mathbf{S}_i^T J \mathbf{S}_j^T$, где $\mathbf{S}_i$ — вектор столбец 3×1 спиновых операторов S_i^x, S_i^y, S_i^z для иона в позиции i , а J — обменная матрица. Одноионная анизотропия вводится аналогично $\mathbf{S}_i^T A \mathbf{S}_i^T$. Суммируя вышперечисленное запишем гейзенберговский гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \sum_{mi,nj} \mathbf{S}_i^T J \mathbf{S}_j^T + \sum_{mi} \mathbf{S}_i^T A \mathbf{S}_i^T, \quad (22)$$

где индексы m и n нумеруют кристаллографическую ячейку, а i и j — магнитные ионы внутри ячейки. Для вычисления спектра возбуждений необходимо знать основное состояние магнетика, которое не всегда известно.

Существуют различные методы вычисления основных состояний, например подход Luttinger–Tisza или Монте–Карло. Допустим, что основное состояние рассматриваемой системы известно априори. В этом случае, для решения в приближении линейной теории спиновых волн, будем рассматривать малые отклонения спинов от их основного состояния. Малость отклонения спинов, как правило, осуществляется при больших значениях S и низких температурах, поэтому в случае $S = 1/2$ обычно учитываются дополнительные поправки. Следует отметить, что объектами исследования являются системы $S \geq 1$, а исследование проведено при температурах существенно ниже T_N , поэтому применимость линейного приближения оправдана.

Представим спиновые операторы в виде бозонных операторов рождения и уничтожения для позиции каждого иона, сохранив только линейные члены разложения:

$$\begin{aligned} S_{nj}^+ &= \sqrt{2S_j} b_{nj}, \\ S_{nj}^- &= \sqrt{2S_j} b_{nj}^\dagger, \\ S_{nj}^z &= S_j - b_{nj}^\dagger b_{nj}, \end{aligned} \quad (23)$$

где $b_{nj}^\dagger$ и b_{nj} уменьшают или увеличивают спиновое квантовое число на единицу и удовлетворяют бозонным коммутационным соотношениям:

$$[b_{mi}, b_{nj}^\dagger] = \delta_{mn} \delta_{ij}, \quad (24)$$

Вещественные компоненты спиновых операторов записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} S_{nj}^1 &= \frac{\sqrt{2S_j}}{2} (b_{nj} + b_{nj}^\dagger), \\ S_{nj}^2 &= \frac{\sqrt{2S_j}}{2i} (b_{nj} - b_{nj}^\dagger), \\ S_{nj}^3 &= S_j - b_{nj}^\dagger b_{nj}. \end{aligned} \quad (25)$$

Для диагонализации гамильтониана магнитная структура должна быть преобразована в ферромагнитную, используя новую систему координат [69], в которой выражение (22) преобразуется в:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{mi,nj} \left\{ \sqrt{\frac{S_i}{2}} (\bar{\mathbf{u}}_i^T b_{mi} + \mathbf{u}_i^T b_{mi}^\dagger) + \mathbf{v}_i^T (S_i - b_{mi}^\dagger b_{mi}) \right\} R_m^T J_{mi,nj} \times \\ &\times R_n \left\{ \sqrt{\frac{S_j}{2}} (\bar{\mathbf{u}}_j b_{nj} + \mathbf{u}_j b_{nj}^\dagger) + \mathbf{v}_j (S_j - b_{nj}^\dagger b_{nj}) \right\}, \end{aligned} \quad (26)$$

где $u_j^\alpha = R_j'^{\alpha 1} + iR_j'^{\alpha 2}$, $v_j^\alpha = R_j'^{\alpha 3}$, а R_j' являются локальными матрицами поворота момента в позиции j . После разложения в представлении бозонных операторов первый член в (26) равен энергии основного состояния, а члены с двумя операторами будут описывать дисперсию магнитных возбуждений — спиновых волн. В линейном приближении членами высших порядков пренебрегают. $R_m^T J_{mi,nj}$ соответствует повороту матрицы обменного взаимодействия для различных кристаллографических ячеек, нумеруемых нижними индексами. Для диагонализации выражения с двумя бозонными операторами необходимо использовать преобразование Фурье:

$$b_{mi} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{B.Z.} b_i(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}r_m}, \quad (27)$$

где суммирование осуществляется по всей первой зоне Бриллюэна ($B.Z.$). В этом случае двухоператорный член может быть представлен в матричной форме:

$$\mathcal{H} = \sum_{B.Z.} \mathbf{x}^\dagger(\mathbf{k}) h(\mathbf{k}) \mathbf{x}(\mathbf{k}), \quad (28)$$

где $\mathbf{x}$ — вектор столбец бозонных операторов

$$\mathbf{x} = \left[b_1(\mathbf{k}), \dots, b_N(\mathbf{k}), b_1^\dagger(-\mathbf{k}), \dots, b_1^\dagger(-\mathbf{k}) \right]^T. \quad (29)$$

Эрмитова матрица $h(\mathbf{k})$ содержит подматрицы:

$$h(\mathbf{k}) = \begin{bmatrix} A(\mathbf{k}) - C & B(\mathbf{k}) \\ B^\dagger(\mathbf{k}) & \bar{A}(-\mathbf{k}) - C \end{bmatrix}, \quad (30)$$

которые, в свою очередь, содержат следующие элементы:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k})^{i,j} &= \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \mathbf{u}_i^T J'_{ij}(-\mathbf{k}) \bar{\mathbf{u}}_j, \\ B(\mathbf{k})^{i,j} &= \frac{\sqrt{S_i S_j}}{2} \mathbf{u}_i^T J'_{ij}(-\mathbf{k}) \mathbf{u}_j, \\ C(\mathbf{k})^{i,j} &= \delta_{ij} \sum_l S_l \mathbf{v}_i^T J'_{il}(0) \mathbf{v}_l. \end{aligned} \quad (31)$$

Для вычисления спектра возбуждений квадратичного гамильтониана необходимо диагонализировать квадратную матрицу $h(\mathbf{k})$ (см. (30)). Хотя она и является Эрмитовой, диагонализация нетривиальна, так как операторы b_i' должны одновременно удовлетворять коммутационным соотношениям. Такое

условие выполняется только если $h(\mathbf{k})$ является положительно определённой матрицей и в этом случае собственными членами гамильтониана будут только положительные дважды вырожденные члены. Один из методов диагонализации бозонного гамильтониана был предложен в [70] и заключается в записи коммутационных соотношений операторов b_i в матричной форме:

$$[\mathbf{x}, \mathbf{x}^\dagger] = \mathbf{x}(\mathbf{x}^*)^T - (\mathbf{x}^* \mathbf{x}^T)^T = g, \quad (32)$$

где $\mathbf{x}^*$ — матрица эрмитово-сопряженных операторов. В этом случае матрица-коммутатор равна:

$$g = \begin{bmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{bmatrix}, \quad (33)$$

где $\mathbb{1}$ — единичные матрицы $N \times N$. Используя разложение Холецкого для $h(\mathbf{k})$, получим комплексную матрицу K , удовлетворяющую условию $h(\mathbf{k}) = K^\dagger K$, после чего необходимо найти собственные значения эрмитовой матрицы $KgK^\dagger$.

Для этого, из собственных векторов конструируется матрица U , таким образом, что первые N диагональных элементов диагонализированной матрицы $L = U^\dagger KgK^\dagger U$ положительны, а последние N — отрицательны. В этом случае матрица $E = gL$, в которой первые N диагональных элементов $E_i(\mathbf{k}) = E_{ii}$ равны энергиям соответствующих спин-волновых мод для заданного $\mathbf{k}$.

Вышеописанный подход реализован в виде библиотеки SPINW [69] для среды MATLAB. Корректность вычислений в рамках линейной теории спин-волн для различных кристаллов, в том числе с малым значением спина, подтверждается работами [71–74].

Глава 3. Ортоборат никеля $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$

3.1 Введение и мотивация

В этой главе представлены экспериментальные и теоретические результаты исследования решеточной и магнитной динамики монокристаллов $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$. Настоящая глава, преимущественно, обобщает результаты работы [75].

Несмотря на то, что кристаллы группы ортоборатов известны достаточно давно, например первые упоминания можно проследить даже до монографии Менделеева [76], в литературе практически отсутствует информация как о динамике решетки, так и о магнитной динамике.

Кристаллическая структура была определена в [77], магнитостатические свойства изучались в работах [78; 79], где была определена температура магнитного упорядочения 46.3 К. Кроме того, известны схожие и даже изоструктурные бораты с другими $3d$ ионами, например $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ изоструктурен $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$. Однако магнитные свойства бората кобальта существенно отличаются, а именно кривые намагничивания для осей, перпендикулярных антиферромагнитному вектору, перестают быть эквивалентны [79; 80], что, предположительно, связано с влиянием спин-орбитального взаимодействия, усложняющего одноионную анизотропию. Кроме того, известен триклинный, из-за эффекта Яна-Теллера, кристалл $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$, решеточная динамика которого исследована методами рамановской и ИК спектроскопии в широком интервале температур в работе [81].

Кристаллы $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ были выращены в Институте физики твердого тела сибирского отделения РАН, г. Красноярск и обладают глубоким зеленым цветом, характерным для оксидных соединений с ионом Ni^{2+} в октаэдрической координации.

Таблица 1 — Сравнение рассчитанных и экспериментальных [77] структурных параметров $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$: параметры решетки ($\text{\AA}$), объем ячейки ($\text{\AA}^3$) и координаты атомов в долях параметров решетки

		Расчет [75]			Эксперимент [77]		
a		5.39419			5.396		
b		4.45751			4.459		
c		8.29442			8.297		
Volume		199.43			199.63		
Ni($2a$)	0	0	0	0	0	0	0
Ni($4f$)	0	0.5000	0.3150	0	0.5000	0.3157	
B($4g$)	0.2545	0.5418	0	0.2551	0.5439	0	
O1($4g$)	0.3239	0.2440	0	0.3243	0.2489	0	
O2($8h$)	0.2018	0.7023	0.1403	0.2011	0.7012	0.1399	

3.2 Кристаллическая и магнитная структуры

Кристаллы принадлежат орторомбической сингонии с пространственной группой $Pn\bar{m}$ (#58, $Z=2$) и точечной mmm . Структурные параметры приведены в таблице 1. Пример дифрактограммы монокристалла, исследуемого в настоящей диссертационной работе, приведен на вставке рисунка 5 и свидетельствует о высоком структурном качестве объекта исследования.

Указанная группа centrosymmetric, поэтому четные и нечетные фононы являются взаимоисключающими и активны в различных процессах. Основными структурными элементами являются октаэдрические группы $[\text{NiO}_6]$ и близкие к планарным треугольные группы $[\text{BO}_3]$. Следует отметить, что особенностью структур ортоборатов является наличие магнитных ионов в двух неэквивалентных позициях $2a$ и $4f$ с позиционной симметрией $..2/m$ и $..2$ соответственно.

В работе [78], методами нейтронной дифракции была предпринята попытка установить магнитную структуру ортоборатов никеля и кобальта, однако был установлен только волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (1/2, 0, 1/2)$, что соответствует учетверению ячейки. В более поздних работах [79] были

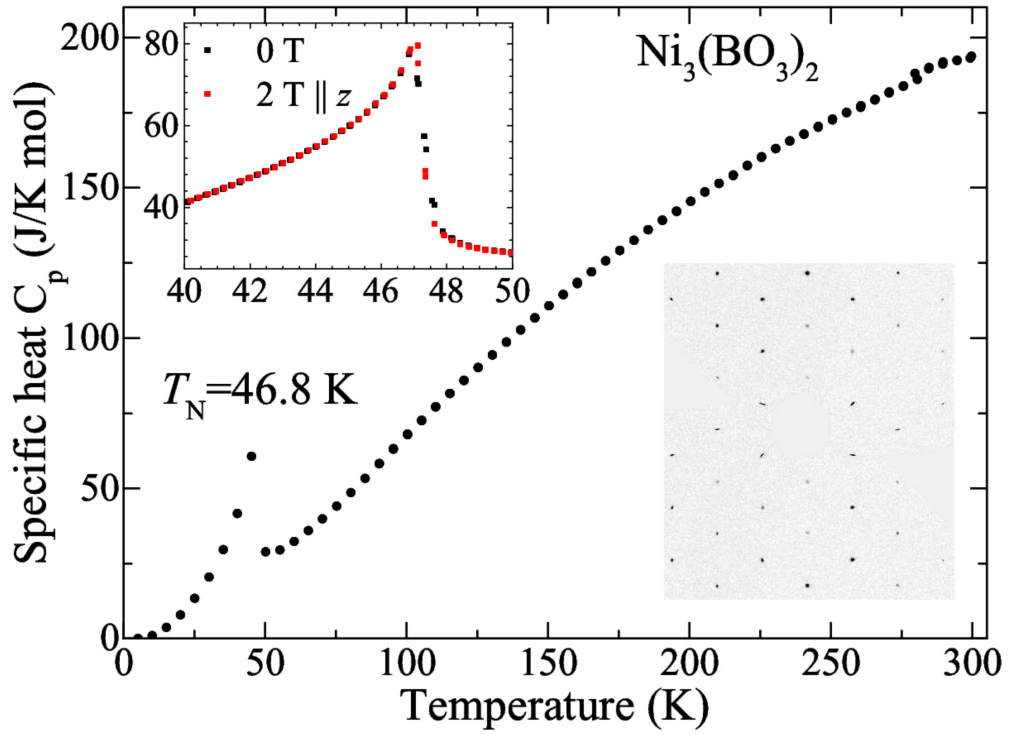


Рисунок 5 — Температурная зависимость теплоемкости с характерной λ -аномалией, обусловленной переходом в АФМ фазу. На вставках изображена зависимость теплоемкости в нулевом и магнитном поле 2 Т и дифрактограмма монокристалла, свидетельствующая о его высоком структурном качестве.

предприняты попытки анализа и конструирования обменной структуры на основании данных магнитостатических измерений, однако они были сделаны без учета ненулевого $\mathbf{k}$, что ставит под вопрос справедливость их выводов.

Нами была измерена температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, изображенная на рисунке 5. Характерная лямбда-аномалия свидетельствует об установлении дальнего магнитного порядка при температуре $T_N = 46.8$ К, что находится в хорошем согласии с результатами работы [79]. Приложение магнитного поля величиной 2 Т вдоль кристаллографической оси c , вдоль которой расположен антиферромагнитный вектор, не вызывает существенных изменений в теплоемкости, что указывает на трехмерность магнитной структуры.

3.3 Динамика решетки

В данном разделе приводятся результаты исследования динамики решетки ортобората никеля $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в широком интервале температур с использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Оси x , y , z параллельны кристаллографическим осям a , b и c , соответственно.

Согласно теоретико-групповому анализу для $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ ожидается наличие 66 фононных мод:

$$\begin{aligned} \Gamma = & 8A_g(xx,yy,zz) + 8B_{1g}(xy) + 7B_{2g}(xz) + \\ & + 7B_{3g}(yz) + 7A_u + 7B_{1u}(z) + 11B_{2u}(y) + 11B_{3u}(x), \end{aligned} \quad (34)$$

3 из которых являются акустическими. Ожидается наличие 30 Раман-активных и 26 полярных мод. Тензоры комбинационного рассеяния имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \quad B_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ B_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B_{3g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (35)$$

Характерной для орторомбических кристаллов особенностью является наличие неэквивалентных диагональных элементов в соответствующем тензоре, приводящее к тому, что фононные моды одной симметрии, в данном случае A_g , наблюдаются во всех полносимметричных поляризациях, но могут иметь различную, в том числе и нулевую, интенсивность. В этом случае возникает необходимость исследования всех полносимметричных поляризаций. Такой случай продемонстрирован на примере фонона с частотой 238 см^{-1} на рисунке 6, где этот фонон наблюдается, преимущественно, в поляризации $x(zz)\bar{x}$.

Спектры комбинационного рассеяния света на фононах для всех информативных поляризаций приведены на рисунке 6 и характеризуются узкими, даже при комнатной температуре, и интенсивными линиями. Используя фитирование с описанием формы линий кривыми Фохта в программном пакете

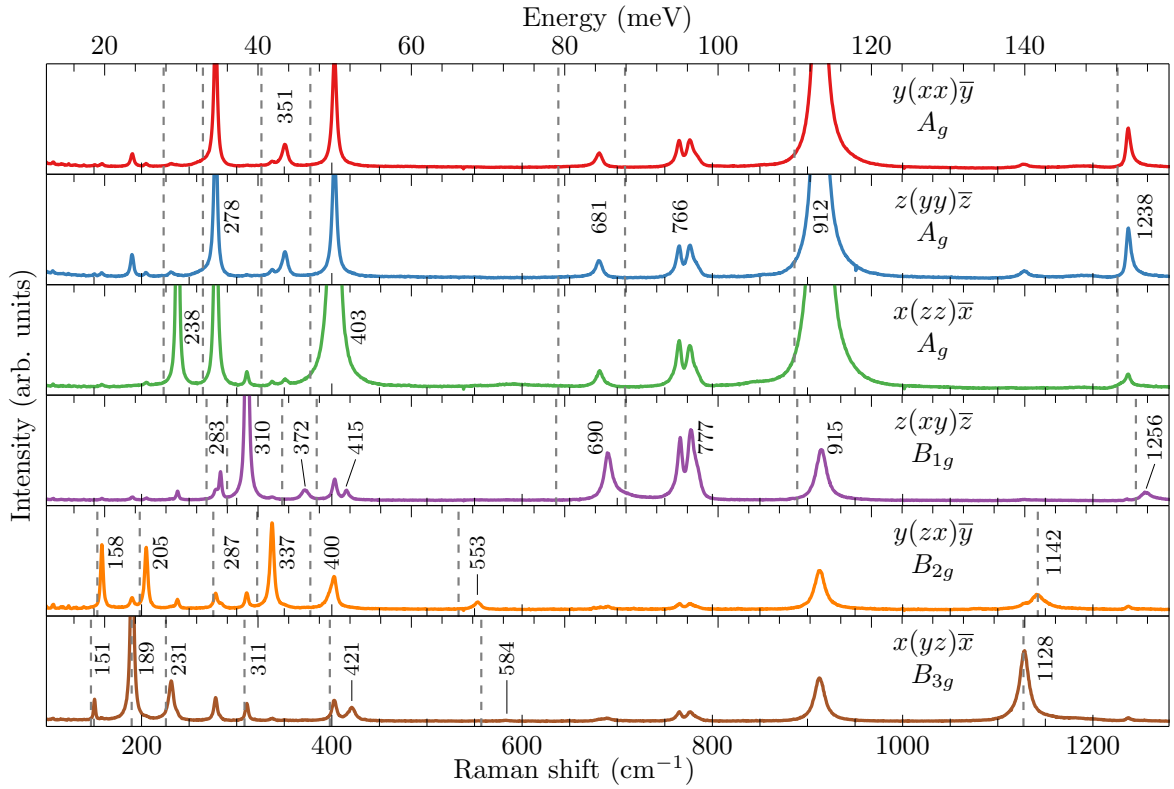


Рисунок 6 — Спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре. Для каждого спектра указаны поляризации и симметрия активных в ней фононов. Штриховыми вертикальными линиями отмечены рассчитанные, а числами указаны зарегистрированные частоты фононов (в cm^{-1}).

FITYK [82] были извлечены частоты, полуширины, интегральные и абсолютные интенсивности всех наблюдаемых фононов. Частоты фононов приведены в таблице 2 в конце главы.

Для интерпретации эксперимента по динамике решетки были использованы расчеты из первых принципов выполненные А. Н. Смирновым (СПбГУ) и Е. М. Рогиным (ФТИ им. А. Ф. Иоффе) в программе DMOL3 и опубликованные в [75]. Вычисления осуществлялись в приближении локальной плотности с обменно-корреляционным функционалом Perdew-Wang. Перед расчетом частот фононов осуществлялась геометрическая оптимизация с релаксацией позиций ионов и параметров решетки. Структура воспроизводит экспериментально наблюдаемую с хорошей точностью, см. таблицу 1. Различия в рассчитанных и зарегистрированных частотах обусловлены сложностью структуры $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ и её ковалентно-ионной природой. Результаты экспериментального исследования динамики решетки, а именно частоты всех четных и нечетных фононов,

могут быть использованы для разработки моделей применимых к ортоборатам и другим сложным объектам.

Температурные зависимости спектров КРС приведены на рисунке 7. В $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ наблюдался характерный для многих магнетиков эффект спин-фононного взаимодействия, проявляющийся в изменении частот фононов в магнитоупорядоченной фазе, так один из нечетных интенсивных фононов с энергией около 255 см^{-1} ужесточается почти на 1 см^{-1} [75]. При этом температурная зависимость частоты следует квадрату функции Бриллюэна. Первопринципные расчеты [75] указывают на то, что эта мода преимущественно соответствует встречному движению ионов никеля внутри кислородных октаэдров, изменяя длину связи Ni–Ni, что приводит к модуляции обменного взаимодействия.

Особенностью четных фононов в спектрах комбинационного рассеяния является необычное поведение части фононов, проявляемое в виде изменения правил отбора при переходе в АФМ фазу. Так, в одной из скрещенных поляризаций $z(yx)\bar{z}$, в которой симметрично разрешены фононы типа B_{1g} (см. матрицы рассеяния (35)), происходила активация запрещенных фононов симметрии B_{2g} , см. рисунок 7 справа. Если спин-фононное взаимодействие обычно проявляется в виде дополнительных вкладов в силовые константы фононов и обусловлено магнитным упорядочением, то для активации новых мод как правило необходимо статическое изменение структуры. Наблюдаемое изменение правил отбора также свидетельствует в пользу статического структурного перехода.

Таким образом, наблюдаемые решеточные аномалии, а именно изменение правил отбора, дают основание предполагать наличие связанного магнито-структурного перехода в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, что также подтверждается результатами ИК измерений, в которых наблюдалась активация новых узких фононных линий [75]. Настоящая работа является заделом для дальнейшего исследования сложного магнитоструктурного перехода другими экспериментальными и теоретическими методами.

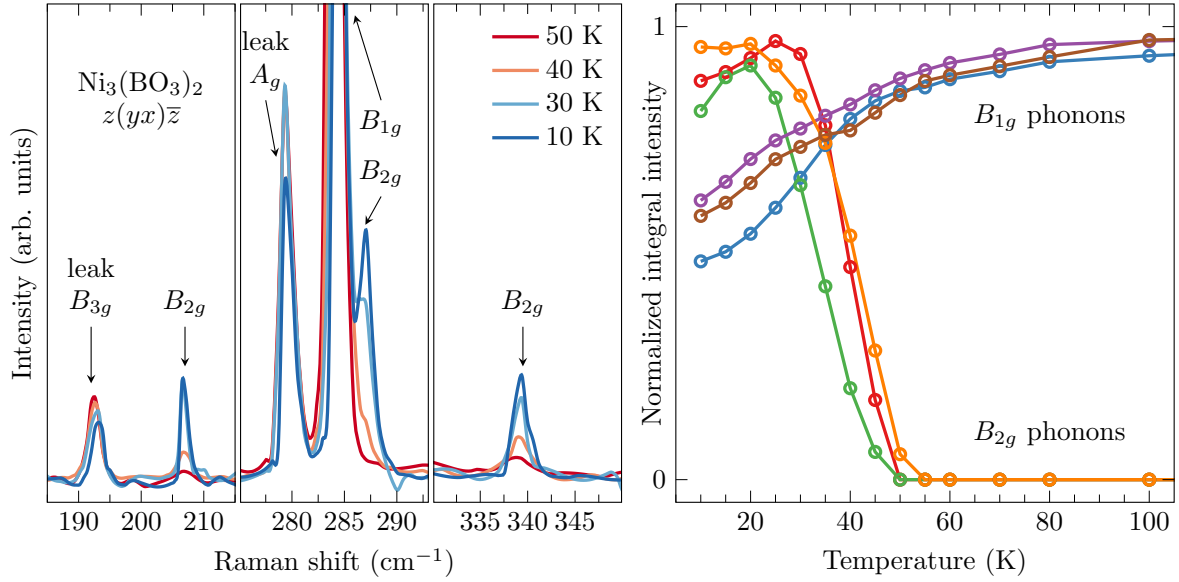


Рисунок 7 — (слева) Спектры КРС для поляризации $z(yx)\bar{z}$ при различных температурах. (справа) Температурные зависимости нормированной интегральной интенсивности разрешенных (B_{1g}) и запрещенных (B_{2g}) фононов.

3.4 Магнитная динамика

Как уже упоминалось выше, при температуре $T_N = 46.8$ К $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ переходит в магнитоупорядоченное состояние, явно регистрируемое по особенностям магнитной восприимчивости [79] и λ -аномалии в теплоемкости (см. рисунок 5). В магнитоупорядоченной фазе наблюдались дополнительные возбуждения, которые можно однозначно приписать магнитным. Так как происходит учетверение ячейки, то ожидается наличие большого количества ветвей спиновых волн, дважды вырожденных в предположении отсутствия анизотропных взаимодействий и внешнего магнитного поля.

Так, в области частот до 50 см^{-1} , в спектрах КРС наблюдались узкие линии с характерной температурной зависимостью, изображенной на рисунке 8а. Энергия возбуждений и температурное поведение, следующее кривой Бриллюэна для $S = 1$, позволяют утверждать, что наблюдаемая мода является одномагнонной.

Кроме того, только в спектрах рассеяния в области частот $70\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ обнаружена широкая полоса сложной формы, наблюдаемая преимущественно, в полносимметричных поляризациях типа $y(zz)\bar{y}$ и $x(zz)\bar{x}$ и изображенная на рисунке 8б. Полоса может быть разложена на четыре отдельные компоненты,

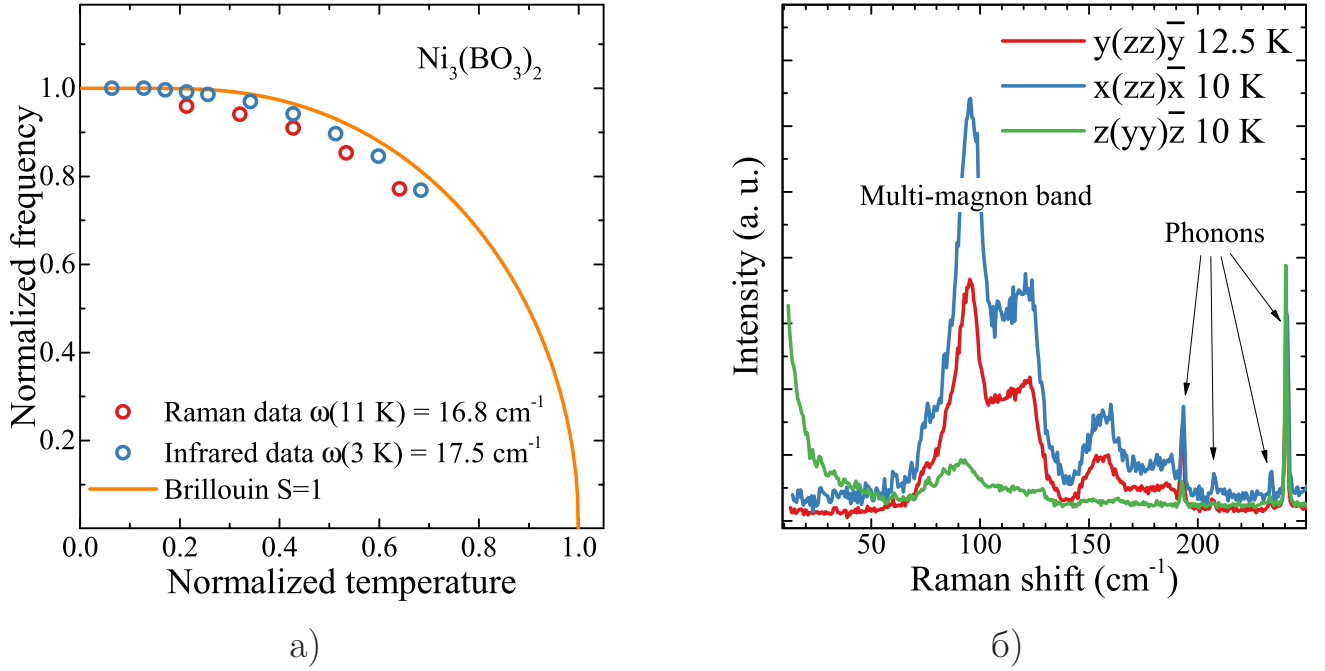


Рисунок 8 — (а) Температурная зависимость нормированной на максимум частоты одномагнонной моды, наблюдаемой в ИК отражении и КРС в сравнении с кривой Бриллюэна. (б) Спектры комбинационного рассеяния мультимагнонной полосы для различных поляризаций. Дополнительно указаны линии рассеяния на фононных модах.

как это показано на рисунке 9а. При этом при повышении температуры вплоть до температуры перехода полоса уширяется и её отдельные компоненты сливаются. Однако стоит отметить, что компоненты могут быть разделены на две группы в соответствии с их температурными зависимостями. Так, одна частота одной из компонент следует кривой Бриллюэна (см. рис 9б), в то время как три другие смягчаются линейно. Такие различия в поведении компонент позволяют утверждать, что полоса является мультимагнонной.

Таким образом, в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ наблюдался богатый спектр решеточных и магнитных возбуждений. На основании наблюдения спин-фононного взаимодействия и признаков магнитоструктурного перехода, установлено наличие сильного взаимодействия решеточной и магнитной подсистем. Однако разработать теоретическую модель, описывающую наблюдаемые спиновые возбуждения, на настоящий момент не представляется возможным, так как магнитная структура $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ не известна. Поэтому результаты этого раздела, посвященного магнитным возбуждениям, могут быть использованы для определения основного состояния $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ и соответствующих констант обменного взаимодействия и одноионной анизотропии.

Таблица 2 — Симметрия, частоты и ширины раман-активных фононов (в см^{-1}).

Симметрия	DFT [75]	Эксперимент	Приписание	
			Ni(4f)	[BO ₃]
A_g	223.2	238	T_z	T_x
	264.5	278		T_y
	326.0	351		R_z
	377.4	403		T_x
	638.1	681		ν_4
	708.2	766		ν_2
	886.3	912		ν_1
	1225.9	1238		ν_3
B_{1g}	268.3	283	T_z	
	289.9	310		T_y
	347.8	372		R_z
	384.1	415		T_x
	635.8	690		ν_4
	708.7	777		ν_2
	889.2	915		ν_1
	1245.2	1256		ν_3
B_{2g}	153.5	158	T_y	
	198.1	205	T_x	T_z
	275.4	287		T_z, R_y
	321.5	337	T_z	T_z, R_y
	377.4	400		R_x
	533.2	553		ν_4
	1142.1	1142		ν_3
B_{3g}	146.8	151	T_x	R_y
	189.6	189	T_y	T_z
	225.6	231		T_z
	308.2	311		R_y
	397.9	421		R_x
	557.1	584		ν_4
	1127.0	1128		ν_3

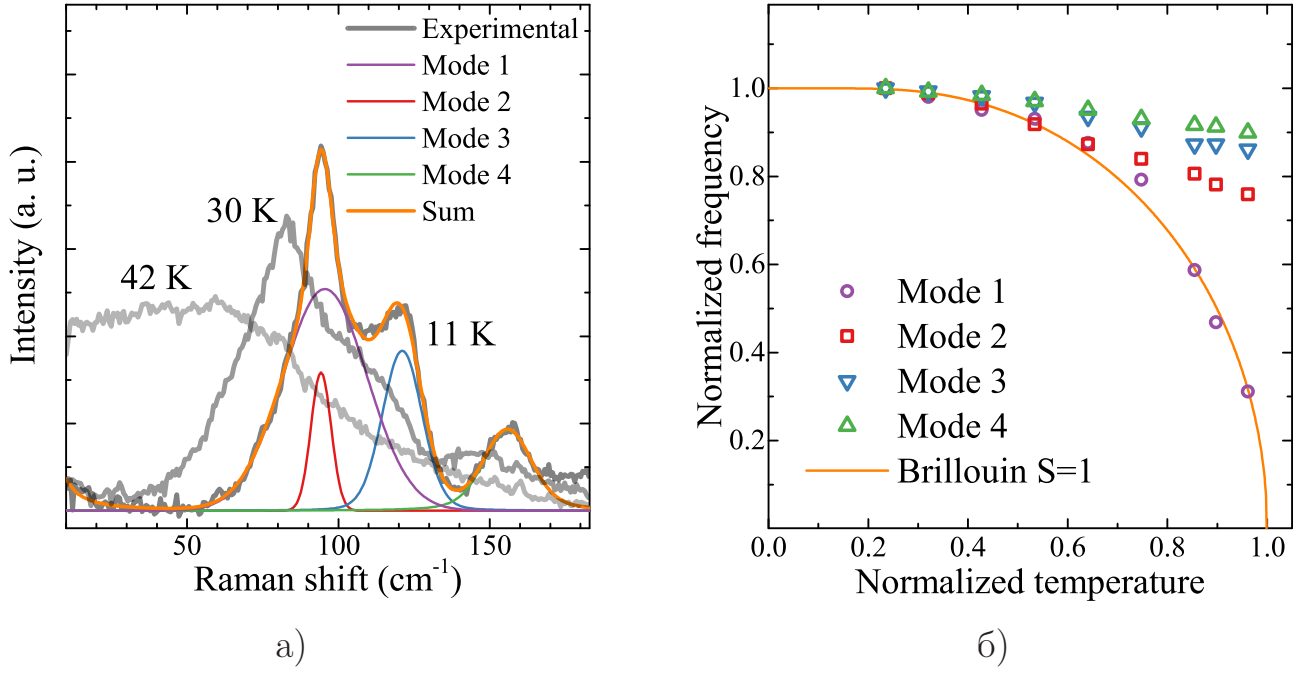


Рисунок 9 — (а) Спектры комбинационного рассеяния для трех температур ниже T_N . Дополнительно показан набор контуров, аппроксимирующих мультимагнонную полосу при 11 К. (б) Температурная зависимость нормированных на максимум частот компонент мультимагнонной полосы.

3.5 Краткие итоги

- Детально исследована динамика решетки монокристаллов ортобората никеля $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$. Используя метод КРС зарегистрированы все 30 рассчитанных фононов.
- Ужесточение некоторых фононов при переходе через T_N свидетельствует о проявлении спин-фононного взаимодействия.
- Изменение правил отбора части Раман-активных фононов при переходе в АФМ фазу свидетельствует о связанном магнитоструктурном переходе, что также подтверждаются симметричным анализом. Кроме того, появление новых узких фононов в спектрах ИК поглощения [75] подтверждает предложенную модель.

Глава 4. Вольфрамат никеля NiWO_4

4.1 Введение и мотивация

В этой главе приведены экспериментальные и теоретические результаты исследования решеточной и магнитной динамики вольфрамата никеля методом комбинационного рассеяния света. Настоящая глава основана на работе [83].

Несмотря на то, что различные вольфраматы типа AWO_4 известны довольно давно, в настоящее время наблюдается возрождение интереса к этой группе, что, преимущественно обусловлено вольфраматом марганца MnWO_4 , который является мультиферроиком с несоразмерной магнитной структурой [84; 85]. Другие изоструктурные кристаллы, например NiWO_4 или CoWO_4 , хотя и не обладают мультиферроичными свойствами, не менее интересны, а их динамические свойства слабо исследованы.

Синтез монокристаллов NiWO_4 был подробно описан в [86], а структура исследовалась в работах [77; 87]. С использованием методов нейтронной дифракции в [88; 89] магнитная структура части вольфраматов, включая NiWO_4 , была определена.

В работе [90], посвященной исследованию магнитной динамики методом ИК спектроскопии, сообщалось о трех модах с частотами 17.9, 22.4 и 119 см^{-1} которые характеризовались различными интенсивностями, правилами отбора и поведением во внешнем магнитном поле. Так, поле 1.8 Т, приложенное вдоль оси Z , расщепляло высокочастотную моду и приводило к сдвигу пары низкочастотных возбуждений. Эти результаты подтверждают отсутствие вырождения акустической магнитной ветви даже в нулевых полях и свидетельствуют о наличии нескольких осей анизотропии или сложных недиагональных компонент в тензорах обменного взаимодействия. Однако в последующих исследованиях порошков вольфрамата никеля с использованием синхротронного излучения в ИК [91] и видимом [92] диапазонах не сообщалось о наблюдении магнитных мод, поэтому стоит предположить, что важным фактором является исследование *монокристаллических* образцов высокого качества.

Структура магнитных доменов в полях и спин-флоп переходы описаны в работах [93; 94]. Кроме того, существуют работы, посвященные магнитному

резонансу в родственных соединениях, например в CoWO_4 [95]. Также были предприняты попытки расчета динамики решетки кристаллов NiWO_4 методами теории функционала плотности [96; 97]. Более подробное описание ранних исследований будет приведено в соответствующих подразделах диссертации.

Монокристаллы NiWO_4 , являющиеся основным объектом исследования этой главы, были синтезированы группой P. Becker и L. Bohatý из университета Кёльна, Германия (University of Cologne, Sect. Crystallography, Institute of Geology and Mineralogy, Germany). Смесь порошков NiWO_4 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и WO_3 смешанные в пропорции 1:2:3 гомогенизировалась и нагревалась до 1373 К в течение 24 часов и охлаждалась со скоростью 3 К/ч до 1023 К с последующим охлаждением до комнатной температуры за 24 ч. Сформировавшиеся кристаллы темно-желтого цвета были отделены от флюса с использованием водного раствора аммиака. Выращенные кристаллы характеризовались ярко-выраженной морфологией форм $\{100\}$, $\{110\}$, $\{010\}$ и $\{102\}$. Во всех использованных образцах не наблюдалось двойникования и они были тщательно сошлифованы до пластин с характерными размерами $\approx 3 \times 2 \times 0.4$ мм для обеспечения оптимального охлаждения в криостате. В дальнейшем, поверхности, на которых проводились эксперименты по комбинационному рассеянию, дополнительно полировались для минимизации паразитного рассеяния.

Несмотря на то, что строго кристаллы NiWO_4 являются моноклинными, угол β близок к 90° , поэтому можно использовать псевдо-орторомбическую систему координат для обозначения геометрии/поляризации комбинационного рассеяния, где все три оси условно ортогональны. В магнитоупорядоченной фазе будем использовать альтернативную систему координат, а именно Z параллельно антиферромагнитному вектору $\mathbf{L}$ который лежит в плоскости ac под углом 19.4° к оси b в тупом β [89], $Y \parallel b$ и $X \perp Z$.

4.2 Кристаллическая и магнитная структуры

Вольфрамат никеля принадлежит моноклинной сингонии с точечной группой $2/m$ и пространственной $P2/c$ (#13, $Z=2$), кристаллические параметры приведены в Таблице 3. Структуру NiWO_4 возможно рассматривать как искаженную структуру типа *шеелита*, типичную для других вольфраматов,

например CaWO_4 (от этого минерала и произошло название *шеелит*), PbMoO_4 , PbWO_4 [98]. Следует отметить, что родственное соединение — вольфрамат меди CuWO_4 , характеризуется еще более низкой тригональной симметрией [98], что связано с дополнительным искажением решетки, вызванным эффектом Яна-Теллера.

Таблица 3 — Кристаллические параметры NiWO_4 согласно [88].

Пространственная группа	Тип иона и позиция Вайкоффа	Редуцированная координата		
		x	y	z
$Pnma (D_{2h}^{16}) \#62$				
$a = 4.5992 \text{ \AA}$	Ni ($2f$)	0.5000	0.6616	0.2500
$b = 5.0606 \text{ \AA}$	W ($2e$)	0.0000	0.1786	0.2500
$c = 4.9068 \text{ \AA}$	O1 ($4g$)	0.2241	0.1105	0.9204
$\beta = 90.03^\circ$	O2 ($4g$)	0.2644	0.3772	0.3953

Для характеристики образцов были использованы методы структурной рентгеновской дифракции и магнитостатические измерения. Дифракционные измерения синхротронного рентгеновского излучения (эксперименты проведенные на линии SNBL в ESRF, Франция) подтвердила все предыдущие структурные исследования и справедливость установления пространственной группы $P2_1/c$. Кроме того, было показано, что структурные переходы отсутствуют вплоть до 70 K при атмосферном давлении.

Вольфрамат никеля является антиферромагнетиком с ранее измеренной температурой перехода $T_N = 67 \text{ K}$ [99]. Однако, согласно результатам магнитостатических измерений (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, лаб. М.П. Волкова) на монокристаллических образцах, температура перехода составляет $T_N = 62 \text{ K}$. Часть кривых магнитной восприимчивости приведена на рисунке 10. Магнитостатические измерения проводились в полях до 14 Т вдоль всех простых осей при температурах между 5 и 60 K, где отсутствуют признаки слабого ферромагнитного момента или спин-ориентационных переходов. В работах [93; 94] сообщается о спин-флоп переходе при магнитном поле 17.5 Т, что свидетельствует о большой величине константы одноионной анизотропии.

Анализ температурных зависимостей восприимчивости (с учетом данных из диапазона 95–300 K, где минимальны эффекты ближнего упорядочения)

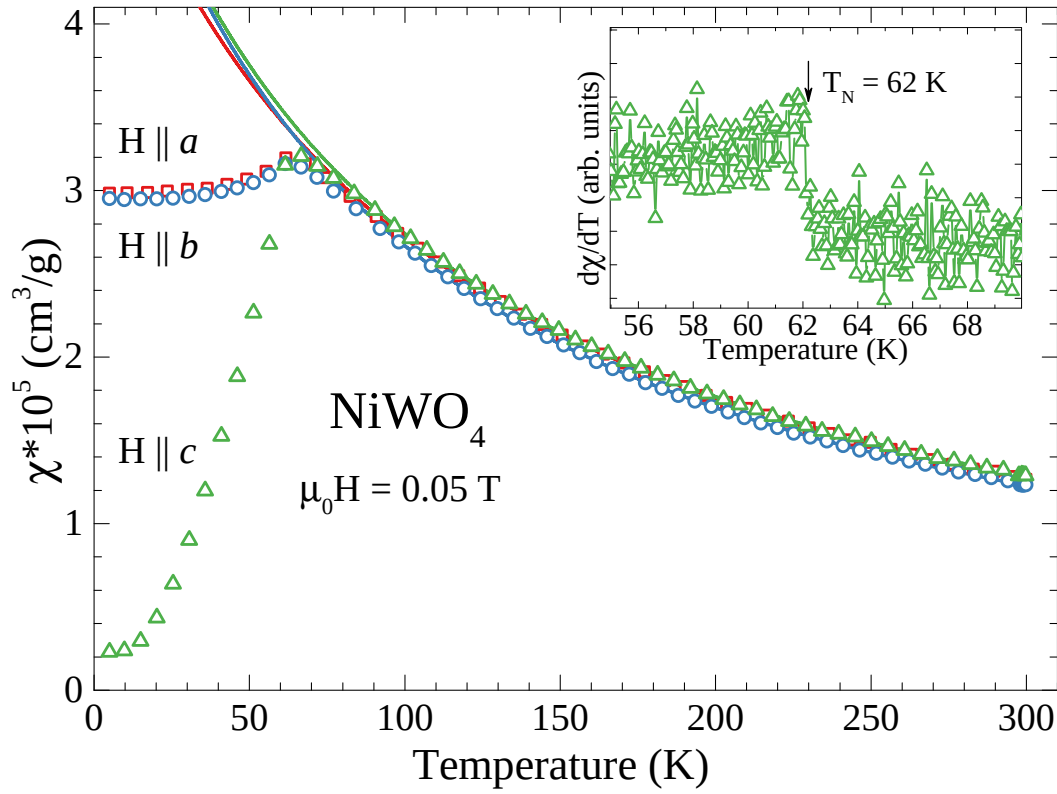


Рисунок 10 — Температурные зависимости магнитной восприимчивости вольфрамата никеля для трех неэквивалентных кристаллографических направлений. Сплошные кривые показывают расчеты в модели Кюри-Вейсса. На вставке изображена зависимость первой производной восприимчивости $H \parallel c$, резкий излом соответствует температуре магнитного упорядочения $T_N = 62$ K.

в модели Кюри-Вейсса с учетом независимых от температуры вкладов (диамагнетизм и Ван-Флековский парамагнетизм) позволил установить магнито-статические постоянные. Согласно формуле (36) были определены компоненты эффективных магнитных моментов на кристаллографические направления и парамагнитные температуры Кюри: $\mu_{a,eff} = 3.19\mu_B$, $\mu_{b,eff} = 2.93\mu_B$, $\mu_{c,eff} = 3.01\mu_B$, $\Theta_a = -106$ K, $\Theta_b = -85$ K и $\Theta_c = -91$ K.

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} + \chi_0. \quad (36)$$

Измеренные значения эффективных моментов близки к чисто спиновым $\mu = 2.83$ для ионов с $S = 1$ и находятся в пределах 2.9–3.3 для ионов $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ в октаэдрическом окружении. Зная чисто спиновый вклад в эффективный магнитный момент, можно вычислить g -факторы, равные 2.25, 2.07 и 2.13 для упомянутых осей, соответственно. Они также близки к характерным значениям для ионов никеля [100]. Отрицательные парамагнитные температуры Кюри ожидаемо указывают усредненные антиферромагнитные корреляции в системе. Кроме того,

измеренные значения парамагнитных температур отличаются от измеренных ранее в [99] для NiWO_4 $\Theta = -54$ К, что может быть использовано в дальнейшем для уточнения статических магнитных моделей.

Используя измеренные величины температуры перехода и парамагнитной температуры Кюри, можно рассчитать индекс фрустрации $f = |\Theta|/T_N \approx 1.5$, где Θ считается усредненной величиной для всех трех осей. Малость индекса указывает на пренебрежимо малую роль магнитных фрустраций в NiWO_4 .

Как упоминалось ранее, магнитная структура вольфрамата никеля уже была определена в [88; 89], однако нигде не сообщалось о проведении магнитного симметричного анализа для определения условий её существования, чему посвящена оставшаяся часть этого раздела. Для NiWO_4 известен как волновой вектор магнитной структуры, равный $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$, так и пространственная группа парамагнитной фазы, чего достаточно для использования метода магнитных пространственных групп. Нет оснований полагать, что магнитная группа является не максимальной, поэтому в дальнейшем будут рассмотрены только максимальные, изображенные на Рисунке 11. Две подгруппы допускают существование только M_y проекций моментов, а две другие одновременное присутствие компонент M_x и M_z . Из экспериментов по нейтронной дифракции известно, что моменты Ni^{2+} лежат в плоскостях ac и ферромагнитно связаны вдоль направления $[001]$. Таким образом, очевидно, что вторая слева группа на рисунке 11 описывает магнитную симметрию АФМ фазы NiWO_4 , эта группа P_a2/c (#13.70 (BNS) – нотация Беловой-Нероновой-Смирнова) или $P_{2a}2/c$ (#13.6.82 в нотации (OG) Opechowski-Guccione). Расщепления позиций магнитных ионов, вызванного магнитным упорядочением, не происходит. Все подгруппы центросимметричны и, следовательно, спонтанная электрическая поляризация также отсутствует. Порядок группа/подгруппа равен двум, следовательно ожидается только наличие тривиальных АФМ доменов с инвертированными спинами.

Симметричный анализ, основанный на теории неприводимых представлений, проведен с использованием кода ISODISTORT [62]. Магнитный вектор $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$ соответствует Y-точке зоны Бриллюэна, где для NiWO_4 существует четыре представления: i) $mY2+$ и $mY2-$ с одной степенью свободы для моментов, лежащих вдоль оси b , ii) $mY1+$ и $mY1-$ с двумя степенями свободы для моментов, ограниченных в плоскости ac . Структуры, описываемые этими представлениями, изображены на Рисунке 11. Эти представления одномерны

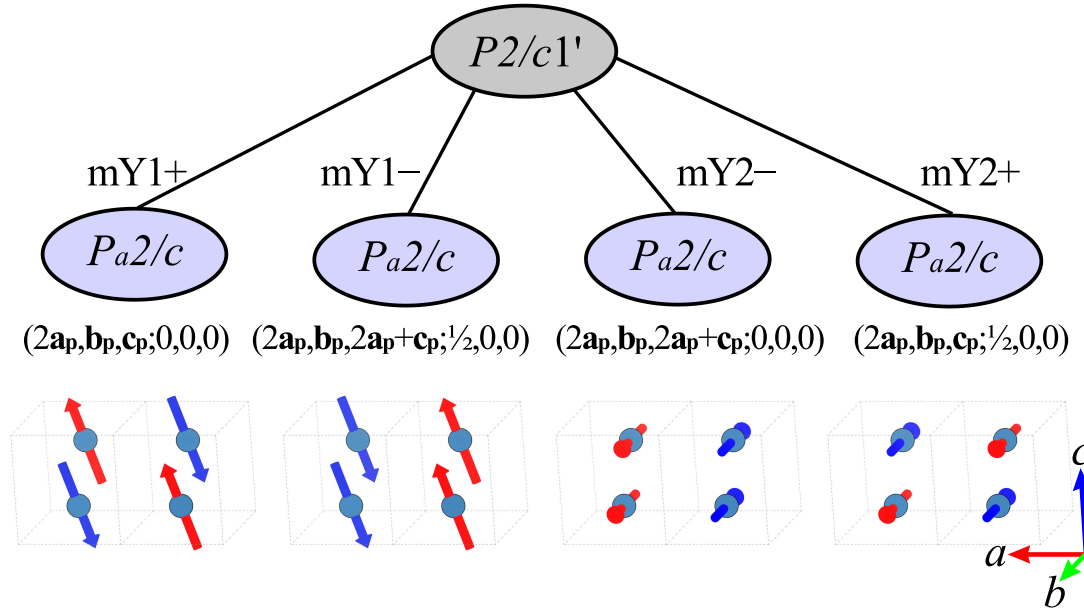


Рисунок 11 — Четыре k -максимальные магнитные подгруппы с соответствующими неприводимыми представлениями, рассчитанные для магнитного вектора $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$ и ионов Ni^{2+} в позициях $2f$. Матрицы трансформации в стандартную установку приведены в скобках. Индекс (G:Gmag) для каждой пары группа/подгруппа равен двум. Магнитные ячейки представлены в родительской установке и удвоены вдоль оси a относительно кристаллографической ячейки. Для двух первых слева подгрупп моменты симметрично ограничены в плоскости ac , для двух других вдоль оси b .

(1D) и поэтому подобное описание полностью эквивалентно методу магнитных пространственных групп.

Для известной магнитной структуры [89] можно предложить минимальный набор обменных взаимодействий, приводящий к реализации этой трехмерной антиферромагнитной структуры. Возможно ограничиться тремя обменными связями, которые изображены на рисунке 12. Ферромагнитное упорядочение в кристаллографической ячейке и антиферромагнитное между ними, прямо указывает на знаки постоянных обменного взаимодействия, а именно, ФМ J1 и J2 и АФМ J3.

Сверхобменный путь J1 осуществляется через общие ребра октаэдрических групп $[\text{NiO}_6]$ с расстояниями Ni-O-Ni равными 2.06144 и 2.06759 Å и одинаковыми углами $\approx 95.7^\circ$, близкими к 90° . Согласно правилам Гуденафа-Канамори-Андерсона, взаимодействие в подобной геометрии должно быть ферромагнитным. J1 связывает ионы в зигзагообразные ферромагнитные цепи,

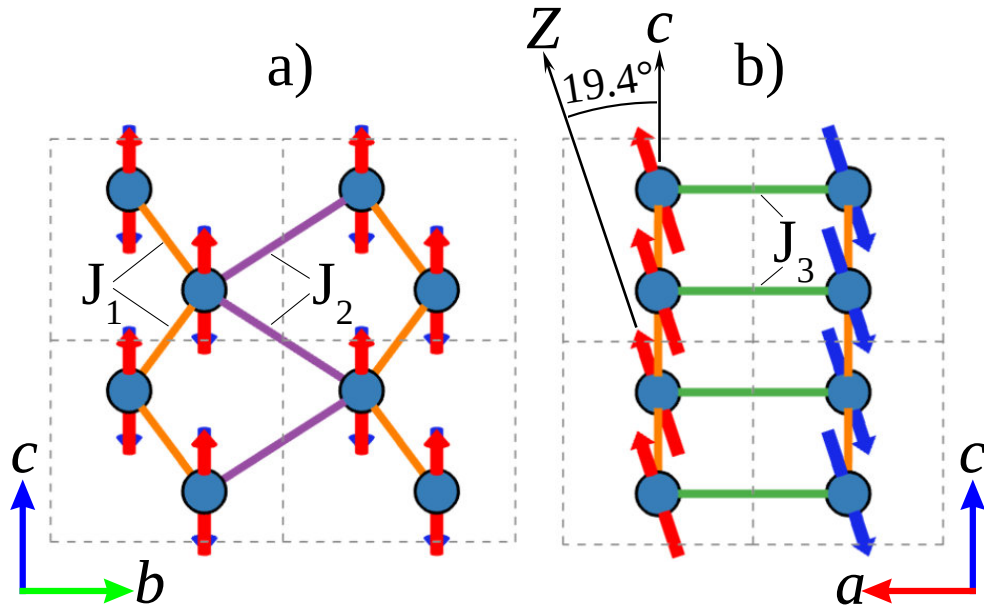


Рисунок 12 — а) $[100]$ б) $[010]$ проекции обменной структуры NiWO_4 , находящейся в согласии с экспериментом и симметричным анализом. Изображены только ионы Ni; штриховыми линиями отмечены кристаллографические ячейки, сверхобменные пути изображены сплошными.

располагающиеся вдоль оси c , далее связываемые сверх-сверхобменным взаимодействием J_2 (расстояние Ni-Ni $4.549 \text{ \AA}$) с образованием двумерных ФМ листов, которые, в свою очередь, антиферромагнитно связаны через путь J_3 (расстояние Ni-Ni $4.599 \text{ \AA}$), формируя итоговое основное антиферромагнитное состояние NiWO_4 . Величины обменных констант и роль одноионной анизотропии будут обсуждаться в последующих подразделах, посвященных магнитной динамике.

4.3 Динамика решетки

Ячейка NiWO_4 содержит 12 ионов, поэтому ожидается наличие 36 фононных мод, указанных в выражении (37), из которых три ($1A_u + 2B_u$) являются акустическими. Раман-активны 18 четных мод ($8A_g + 10B_g$), 15 мод ($7A_u + 8B_u$) ИК-активны.

$$\Gamma = 8A_g + 10B_g + 8A_u + 10B_u. \quad (37)$$

Соответствующие тензоры комбинационного рассеяния для четных мод представлены ниже:

$$A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix}, \quad B_g = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Особенностью низкосимметричных, в данном случае моноклинных, кристаллов является характерный вид тензоров со смешанными диагональными и недиагональными компонентами. Поэтому моды симметрии A_g могут наблюдаться не только в полносимметричных, но и в скрещенных поляризациях. Так, один из фононов вблизи 225 см^{-1} был одновременно обнаружен в (cc) и (ca) поляризациях.

Измеренные спектры комбинационного рассеяния приведены на рисунке 13. Деполяризация на оптических элементах и неточности в установке поляризации света относительно осей кристалла приводит к наличию “протечек” запрещенных фононов. Поэтому, для однозначного определения симметрии каждого фонона необходимо измерить все компоненты тензора рассеяния. Наличие тяжелых ионов вольфрама приводит к существованию низкочастотных мод, самый низкоэнергетичный из которых — фонон симметрии B_g с частотой 99 см^{-1} . Самая высокочастотная и, одновременно, интенсивная мода расположена на 892 см^{-1} . Кроме того, при более высоких частотах наблюдалось рассеяние второго порядка на фононах, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве кристаллов.

Извлечение количественной информации о частотах, интенсивностях и полуширинах из экспериментальных спектров было проведено с использованием пакета FITUK [82]. Для описания формы спектральных линий были использованы кривые Фойта, являющиеся сверткой кривых Гаусса и Лоренца, что позволило учесть уширение линий, обусловленное экспериментальной установкой.

Сравнение экспериментально зарегистрированных мод с расчетами из первых принципов приведено в таблице 4. В измерениях низкочастотной области $12\text{--}620 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне $10\text{--}300 \text{ К}$ не зарегистрировано появления новых фононов, что указывает на отсутствие структурных переходов, однако для большинства фононов, обнаружено явное ужесточение при температуре магнитного упорядочения, что показано на рисунке 14. Такое поведение, ниже T_N , характерно для интенсивного взаимодействия решеточной и магнитной подсистем в

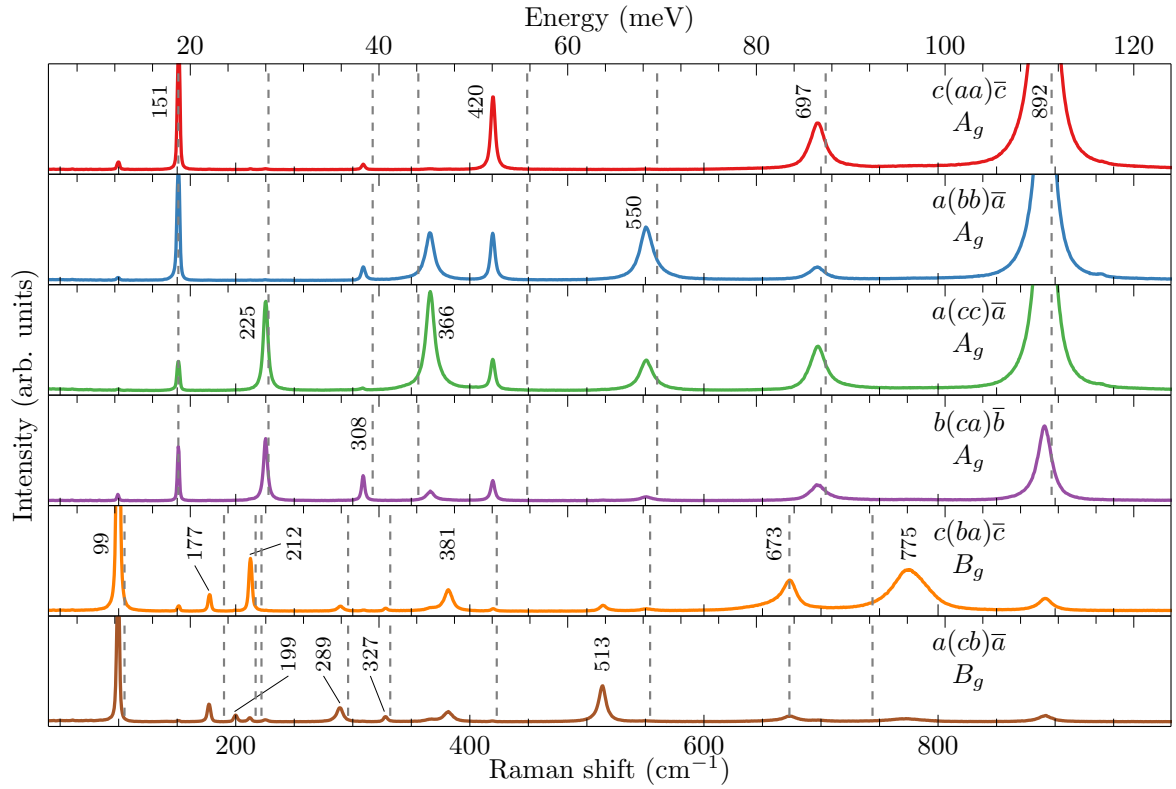


Рисунок 13 — Спектры комбинационного рассеяния света NiWO_4 при комнатной температуре. Для каждого спектра указаны поляризации и отмечены рассчитанные [97] (штриховые вертикальные линии) и экспериментально (числа) зарегистрированные частоты фононов (в cm^{-1}).

виде магнитострикционного эффекта, приводящего к изменению объема кристаллической ячейки.

В результате исследования динамики решетки NiWO_4 были зарегистрированы и идентифицированы все предсказанные теорией групп и первопринципными расчетами фононы. Полученные результаты могут быть использованы для уточнения теоретических моделей динамики решетки вольфраматов и родственных соединений, так как согласие с экспериментом, даже в случае использования эффективных гибридных (Хартри-Фок/теория функционала плотности) схем [97], весьма удовлетворительное.

Таблица 4 — Фононные моды с установленной поляризацией, частотами (см^{-1}) и ширинами на половине высоты (см^{-1}). В четвертой колонке приводятся результаты расчетов частот фононов согласно [97].

Симметрия	Поляризация	Частота	Расчет [97]	Ширина
B_g	(ba)	99	105	2.7
A_g	$(aa), (bb)$	151	151	2.6
B_g	$(cb), (ba)$	177	190	2.4
B_g	(cb)	199	217	3.7
B_g	(ba)	212	222	3.2
A_g	(cc)	225	228	4.7
B_g	(cb)	289	296	6.7
A_g	(ca)	308	317	3.0
B_g	(cb)	327	332	4.1
A_g	(cc)	366	356	10.1
B_g	(ba)	381	423	8.1
A_g	(aa)	420	449	4.3
B_g	(cb)	513	554	7.5
A_g	(bb)	550	560	13.4
B_g	(ba)	673	673	21.6
A_g	$(aa), (cc)$	697	704	15.7
B_g	(ba)	775	744	36.0
A_g	(aa)	892	897	14.3

4.4 Магнитная динамика

Этот подраздел посвящен экспериментальному исследованию магнитной динамики вольфрамата никеля методами комбинационного рассеяния света и разработке модели обменной структуры, способной количественно описать наблюдаемые явления. Как упоминалось во введении, исследования магнитной динамики NiWO_4 проводились только с привлечением спектроскопии ИК поглощения.

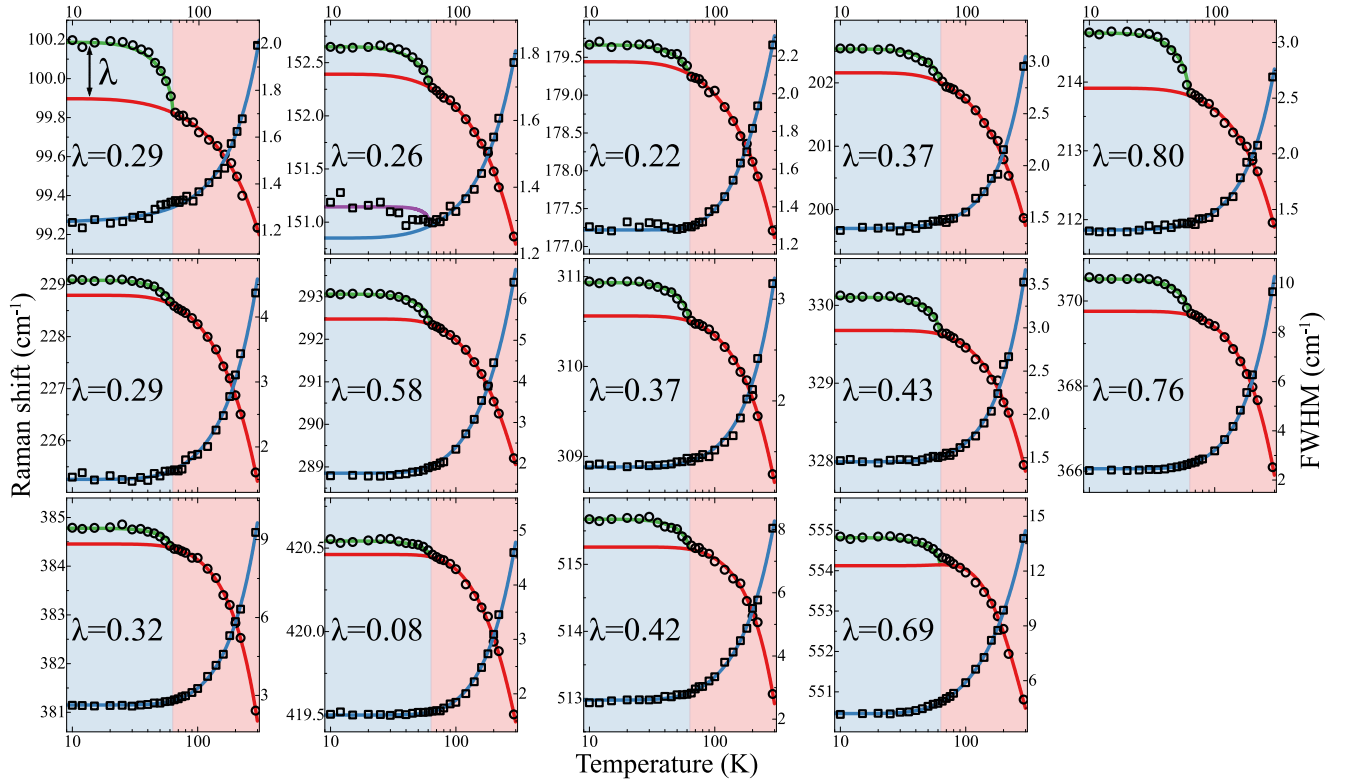


Рисунок 14 — Температурные зависимости частот (кружки) и полуширин (квадраты) фононов в NiWO_4 как функция температуры. Красными и синими сплошными кривыми показаны вклады ангармонизма фононов [32]. Зелеными — вклад, связанный с магнитным упорядочением. Числами показаны величины ужесточения фононов.

4.4.1 Комбинационное рассеяние света

Несколько спектральных особенностей, обусловленных магнитными возбуждениями, наблюдаются в низкочастотной области (до 200 cm^{-1}) комбинационного рассеяния света в широком интервале температур и характеризуются существенно различным поляризационным и температурным поведением. Рисунки 15 и 16 суммируют экспериментальные результаты для температурных зависимостей спектров КРС в различных поляризациях. Ранние структурные эксперименты указывают на отсутствие структурных переходов в NiWO_4 , а нижайшие электронные состояния ионов никеля лежат выше 1 эВ от края валентной зоны. Более того, каждая из мод, тем или иным образом, проявляет особенности при T_N , что также указывает на корректность подобного приписания. Поэтому, суммируя вышесказанное, упомянутые возбуждения однозначно будем считать магнитными.

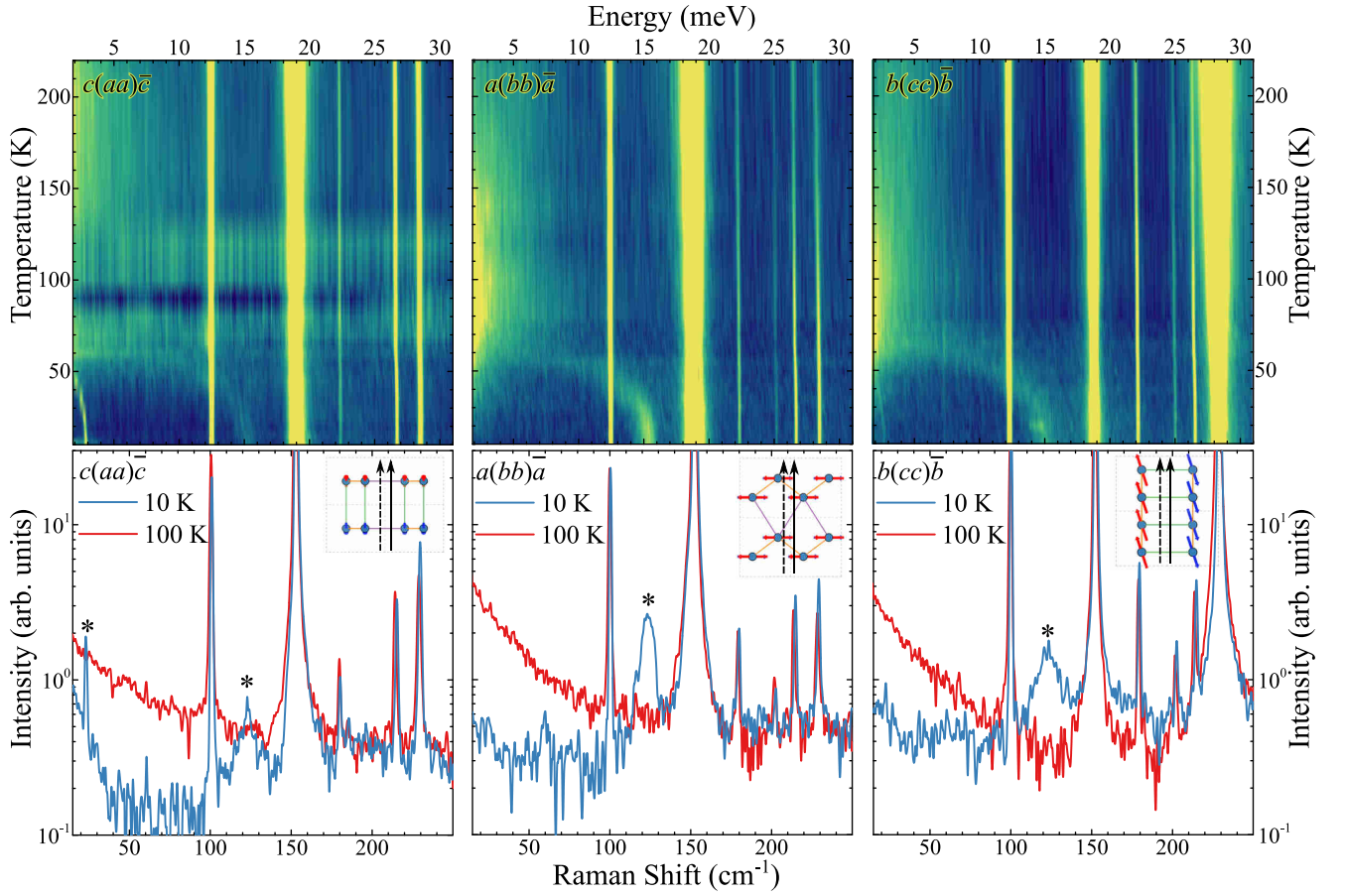


Рисунок 15 — (сверху) Карты температурной зависимости спектров комбинационного рассеяния света. (снизу) Спектры для $T = 10, 100$ К. Полносимметричные поляризации указаны для каждой панели и показаны по отношению к магнитной структуре. Звездами отмечены возбуждения магнитной природы.

Первая особенность — интенсивное квазиупругое рассеяние, преимущественно наблюдаемое в нескольких поляризациях, например (bb) , в виде интенсивного крыла упругой линии в парамагнитной области выше T_N . Спектральная форма крыла описывается профилем Лоренцевой кривой, указывая на механизм флуктуации плотности магнитной энергии [101]. Это квазиупругое рассеяние подавляется при установлении дальнего порядка.

Другая, слабая и чрезвычайно узкая (менее 1 cm^{-1}), по сравнению с фононами и другими модами, линия с частотой 22.5 cm^{-1} наблюдалась в поляризациях (aa) , (ac) и (cc) . Можно допустить, что эта мода разрешена в других поляризациях, но перекрывается более интенсивными возбуждениями. Основываясь на энергии, малой полуширине, температурному поведению, описываемому функцией Бриллюэна, и теоретическим расчетам приведенным в разделе 4.4.2, возможно однозначно идентифицировать её как одну из

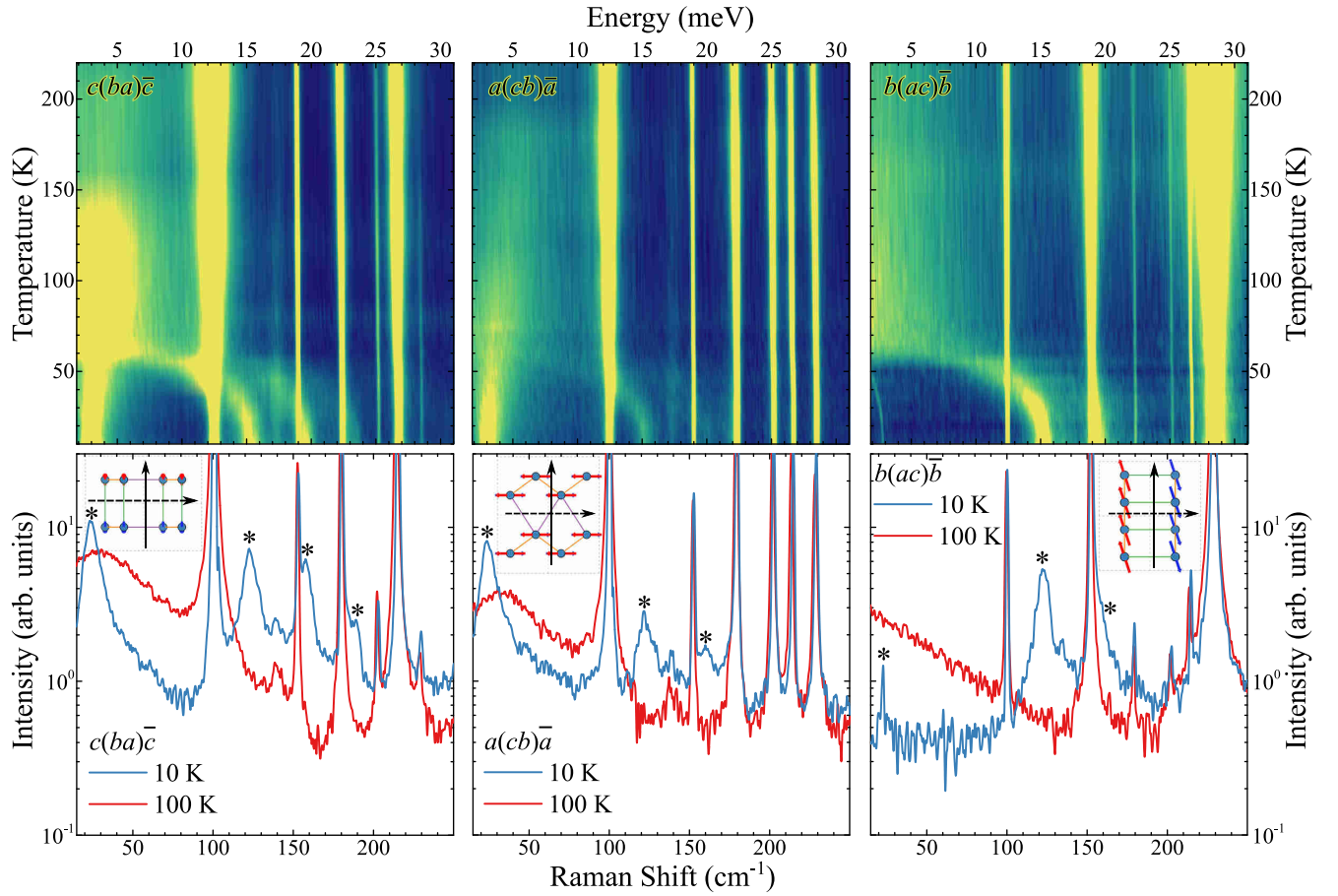


Рисунок 16 — (сверху) Карты температурной зависимости спектров комбинационного рассеяния света. (снизу) Спектры для двух температур $T = 10, 100$ К. Скрещенные поляризации указаны для каждой панели и показаны по отношению к магнитной структуре. Звездами отмечены возбуждения магнитной природы.

акустических спин-волновых ветвей (акустический магнон). Две такие моды наблюдались в работе [90], однако в наших КРС экспериментах обнаружена только одна из этих мод, что может быть связано с правилами отбора или низкой интенсивностью второй линии.

Следующая чрезвычайно интенсивная и широкая полоса с частотой 24 cm^{-1} была обнаружена только в скрещенных поляризациях (ba) и (cb) . Следует заметить, что ранее в литературе не сообщалось о наблюдении этой моды в NiWO_4 . Несмотря на то, что частота возбуждения близка к упоминавшемуся ранее одномагнонному возбуждению, она проявляет существенно отличное температурное поведение, кроме того её полуширина и интегральная интенсивность больше на несколько порядков. Эта мода не смягчается, а ужесточается на несколько cm^{-1} при приближении к температуре перехода снизу, в дальнейшем

переходя в квазиупругое рассеяние с образованием чрезвычайно интенсивной комбинированной моды, что особенно заметно в поляризации (ba).

Возможно высказать несколько гипотез о природе этого возбуждения:

Двухмагنونная мода. Уже было показано, что минимальная частота спин-волновых возбуждений (в центре зоны Бриллюэна) 17.9 см^{-1} , поэтому частота двухмагنونной моды должна быть не ниже удвоенной, а именно 35.8 см^{-1} . Кроме того, необычно ожидать повышенной плотности состояний в центре зоны, а на краях частоты еще выше. Поэтому природа этой моды не двухмагنونная, что дополнительно подтверждается расчетами, приведенными в следующем подразделе.

Магнитоупругая мода. Происхождение таких смешанных возбуждений обусловлено взаимодействием магнона и фонона и чаще всего наблюдается вне центра зоны [102]. Более того, частота подобных возбуждений существенно выше и лежит в типичной для фононов области спектра больше 100 см^{-1} .

Димерное возбуждение. Спиновая димеризация обычно наблюдается в $S = 1/2$ системах с сильным обменным взаимодействием, например в антиферромагнетике CuWO_4 [103]. Хотя магнитостатические измерения указывают на чисто Неелевское основное состояние в вольфрамате никеля, можно предположить частичную димеризацию и связанные с ней возбуждения.

Третья мода с максимумом 123.3 см^{-1} (при $T = 10 \text{ K}$) обнаружена практически во всех поляризациях, хотя в (aa) проявляется существенно слабее. Ранее эта мода была обнаружена в спектрах ИК поглощения, где она расщеплялась в приложенном магнитном поле [90]. Подобное поведение, вместе с температурной зависимостью частоты и интенсивности, позволяют предположить, что это возбуждение соответствует оптической магنونной моде.

Два существенно более слабых магнитных возбуждения, о которых ранее не сообщалось в литературе, были обнаружены на 157.9 и 189.2 см^{-1} . Они существуют только в магнитоупорядоченной области и проявляют практически линейное смягчение при приближении к T_N . Подобные моды могут соответствовать одноионным возбуждениям ионов никеля [7] или, принимая во внимание частоты, сходные с фононными, магнитоупругим возбуждениям.

Другой неожиданной особенностью является проявление интенсивного взаимодействия между различными магнитными возбуждениями, как это показано на рисунке 16. При наименьшей температуре (10 K) наблюдаются

интенсивные обособленные моды в поляризациях (cb) на 24 см^{-1} и в (ba) на 123.3 см^{-1} . При повышении температуры до T_N в области их спектрального перекрытия, наблюдается резкое взаимное усиление. Это смешанное возбуждение наблюдается вплоть до $3T_N$ и, по всей видимости, также взаимодействует с квазиупругим рассеянием.

В области пересечения фонона с частотой 99 см^{-1} и оптического магнона 123.3 см^{-1} обнаружено интенсивное магнон-фононное взаимодействие в виде интенсивного асимметричного резонанса типа Фано. Подобные взаимодействия обычно рассматриваются как модуляция сверхобменного взаимодействия смещением ионов, уникальным для каждого фонона, проявляемая как различные резонансы в спектрах рассеяния.

4.4.2 Дисперсия спиновых волн

Экспериментальные результаты статических измерений и магнитной динамики позволяют предложить обменную модель и установить константы обменного взаимодействия и одноионной анизотропии. Расчеты спектров магнитных возбуждений проведены в приближении линейной теории спиновых волн на основе следующих экспериментальных наблюдений:

- i) Магнитная структура с отклонением моментов от оси c на 19.4° согласно [89].
- ii) Частоты пары АФМР мод (17.9 и 22.4 см^{-1}) согласно [90].
- iii) Дополнительный свиг этих мод на -1 и $+1 \text{ см}^{-1}$ в приложенном магнитном поле величиной 1.8 Т вдоль оси Z .
- iv) Поле спин-флоп перехода величиной 17.5 Т [93].
- v) Частота обменной магнонной моды 123.3 см^{-1} в спектрах КР.

Расщепление АФМР моды даже в нулевом магнитном поле [90] указывает на наличие анизотропных взаимодействий или нескольких констант одноионной анизотропии. Как было показано в разделе 4.2, магнитные моменты ионов никеля симметрично ограничены в плоскости ac , поэтому для выполнения этого условия введена одна из констант анизотропии типа легкая плоскость. Вторая константа типа легкая ось выбиралась таким образом, чтобы итоговая магнитная структура воспроизводила экспериментальную [89], и именно, АФМ вектор

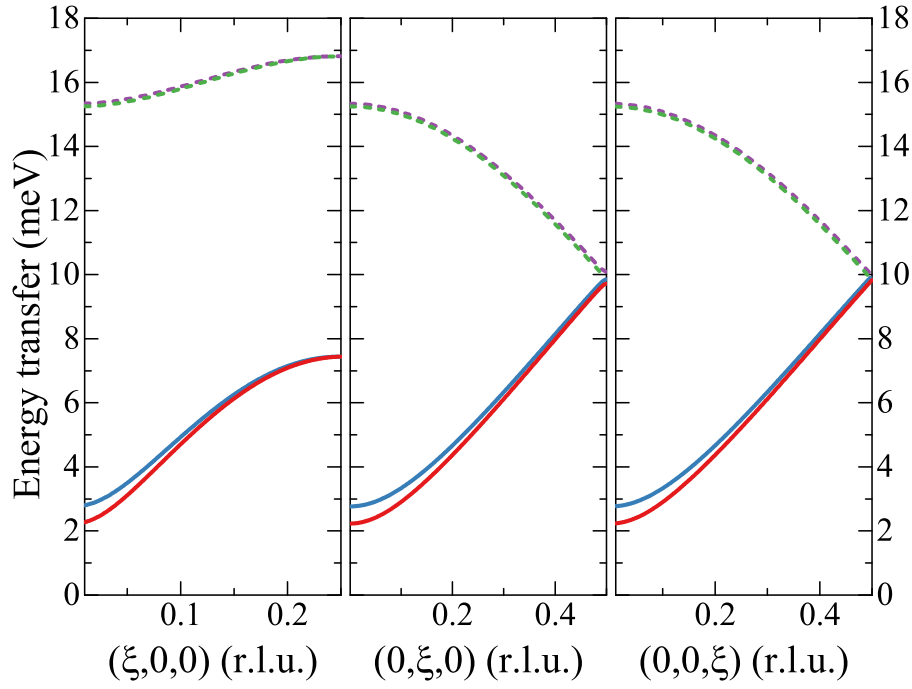


Рисунок 17 — Рассчитанные спектры спиновых волн для трех простых кристаллографических направлений. Параметры для расчетов приведены в таблице 5. Сплошными и штриховыми кривыми изображены акустические и оптические моды, соответственно.

$\mathbf{L}$ составлял 19.4° с осью c . Кроме того, в расчетах используются три постоянные изотропного обменного взаимодействия, обсуждаемые в предыдущих разделах.

Тогда итоговый гамильтониан возможно записать следующим образом:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} J_2 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle} J_3 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_i A_{EP} S_i^a c_i^2 + \sum_i A_{EA} S_i^Z{}^2. \quad (39)$$

Подбор констант осуществлялся путем минимизации разницы квадратов экспериментальных и рассчитанных частот методом роя частиц, находящего глобальные минимумы систем. Дальнейшая оптимизация проводилась симплекс-методом. Рассчитанные константы и сравнение с экспериментом приведены в таблице 5.

Корректность предлагаемой модели и определенных констант была подтверждена экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов, проведенными на трехосном спектрометре 2Т-1 в лаборатории Леона Бриллюэна (г. Сакле, Франция). Однако эти результаты выходят за пределы настоящей диссертации.

Таблица 5 — Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот. Константы даны в мЭВ. $J < 0$ и $J > 0$ соответствует ферромагнитному и антиферромагнитному взаимодействию.

Параметр	Эксперимент	Расчет	Константа	Значение
Угол между Z и c^a	19.4°	19.4°	J1	-1.166
АФМР мода (в поле) ^b	17.9 (16.9)	17.99 (17.42)	J2	-1.168
АФМР мода (в поле) ^b	22.4 (23.4)	22.31 (22.91)	J3	3.501
Оптическая мода	123.3	123.32	A_{EP}	0.096
Мода границе зоны ^c	60	59.56	A_{EA}	-0.171
a — Согласно [89]. b — По данным [90]. c — По данным [104].				

4.5 Краткие итоги

- Проведен магнитный симметричный анализ вольфрамата никеля NiWO_4 с пространственной группой $P2/c$ с волновым вектором магнитной структуры $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$ и ионами в позициях $2f$. Установлено, что экспериментально определенная магнитная структура описывается группой P_a2/c и магнитные моменты симметрично ограничены в плоскостях ac .
- Детально исследована динамика решетки, обнаружены все 18 четных мод, определены их частоты и полуширины.
- Наблюдалось взаимодействие решеточной и магнитной подсистем, проявляемое в виде ужесточения всех наблюдаемых фононных мод и объясняемое магнитострикционным эффектом с изменением объема ячейки.
- Обнаружен богатый спектр магнитных возбуждений с частотами 22.5, 24, 123.3, 157.9 и 189.2 см^{-1} . Предложена модель обменной структуры, рассчитан спектр спиновых волн. Показано, что мода 22.5 см^{-1} соответствует акустической, а 123.3 см^{-1} — оптической магнонным ветвям. Установлено, что снятие вырождения акустической ветви обусловлено двухосной анизотропией.

Глава 5. Ниобат-борат никеля Ni_2NbVO_6

5.1 Введение и мотивация

В этой главе представлены экспериментальные результаты исследования решеточной и магнитной динамики монокристаллов ниобооксоортобората (Dinickel Niobium (V) Boron Oxide) никеля Ni_2NbVO_6 методом комбинационного рассеяния света. Настоящая глава, преимущественно, основана на результатах работы [105].

Несмотря на то, что впервые кристаллы были синтезированы более 40 лет назад [106], в литературе до сих пор отсутствует информация о решеточной и магнитной динамике этого объекта с уникальной и сложной структурной и магнитной “связностью” (connectivity). Кристаллическая структура Ni_2NbVO_6 была определена в [107], низкотемпературные эксперименты по оптическому поглощению были проведены в [108], магнитостатические измерения и расчеты основного магнитного состояния из первых принципов проведены в недавней работе [109]. Также стоит отметить малочисленность структурных аналогов Ni_2NbVO_6 , из которых известны только немагнитный *норбергит* $\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)(\text{F},\text{OH})_2$ [110] и Fe_3VO_6 [111], в котором наблюдалось интенсивное двухмагнонное рассеяние [112].

Высококачественные монокристаллы, непосредственно используемые в этой работе, были синтезированы С.Н. Барило и Н.А. Любочко из Объединенного института физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси, г. Минск. Методика изложена в [106], где в качестве реагентов использовался $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и до 40% избытка Nb_2O_5 . Пилообразный температурный профиль нагрева-охлаждения позволил уменьшить количество зародышей в процессе кристаллизации и увеличить итоговый размер кристаллов до $\approx 1 \times 1 \times 0.5$ мм. Ni_2NbVO_6 обладает светло-зеленым цветом (см. Рисунок 18a), характерным для кристаллов, содержащих ионы Ni^{2+} в октаэдрической координации, одним из наиболее известных примеров которых является NiO и другие оксиды никеля [75; 113—115]. Все используемые образцы были однодоменными, согласно данным поляризационной оптической микроскопии и спектроскопии рассеяния света. Эксперименты проводилась как на естественных гранях, так

и на гранях, полученных после разрезания и полировки кристаллов, что позволило получить все необходимые геометрии.

Важной особенностью объекта исследования, является тот факт, что эти кристаллы обладают малыми линейными размерами и содержат изотопа бора ^{10}B , который обладает большим сечением захвата нейтронов, что делает исследование этого объекта такими традиционными методами как инфракрасная/оптическая спектроскопия и, тем более, нейтронное рассеяние, особенно неупругое, чрезвычайно сложным или даже невозможным. Однако для метода микро-рамановской спектроскопии перечисленные факторы не являются проблематичными.

5.2 Кристаллическая и магнитная структуры

Таблица 6 — Кристаллические параметры Ni_2NbBO_6 .

Пространственная группа	Тип иона и позиция Вайкоффа	Редуцированная координата ^a		
		x	y	z
$Pnma$ (D_{2h}^{16}) #62				
$a = 10.057 \text{ \AA}^a$	Ni ($8d$)	0.13554	0.07020	0.48139
$b = 8.618 \text{ \AA}^a$	Nb ($4c$)	0.41866	0.25000	0.47239
$c = 4.490 \text{ \AA}^a$	O1 ($4c$)	0.22711	0.25000	0.23020
$V = 389.2 \text{ \AA}^3, a$	O2 ($4c$)	0.08431	0.25000	0.78263
$a = 10.0690 \text{ \AA}^b$	O3 ($8d$)	0.29239	0.38483	0.76158
$b = 8.6266 \text{ \AA}^b$	O4 ($8d$)	-0.03806	0.41537	0.25840
$c = 4.4932 \text{ \AA}^b$	B ($4c$)	0.22646	0.25000	0.91060
a – Согласно работе [107]. b – По данным работы [109].				

Кристаллическая структура была определена в [107] и, позднее, в [109] методом рентгеновской дифракции на монокристаллах. Кристаллические параметры приведены в Таблице 6. Изображение кристаллической структуры в

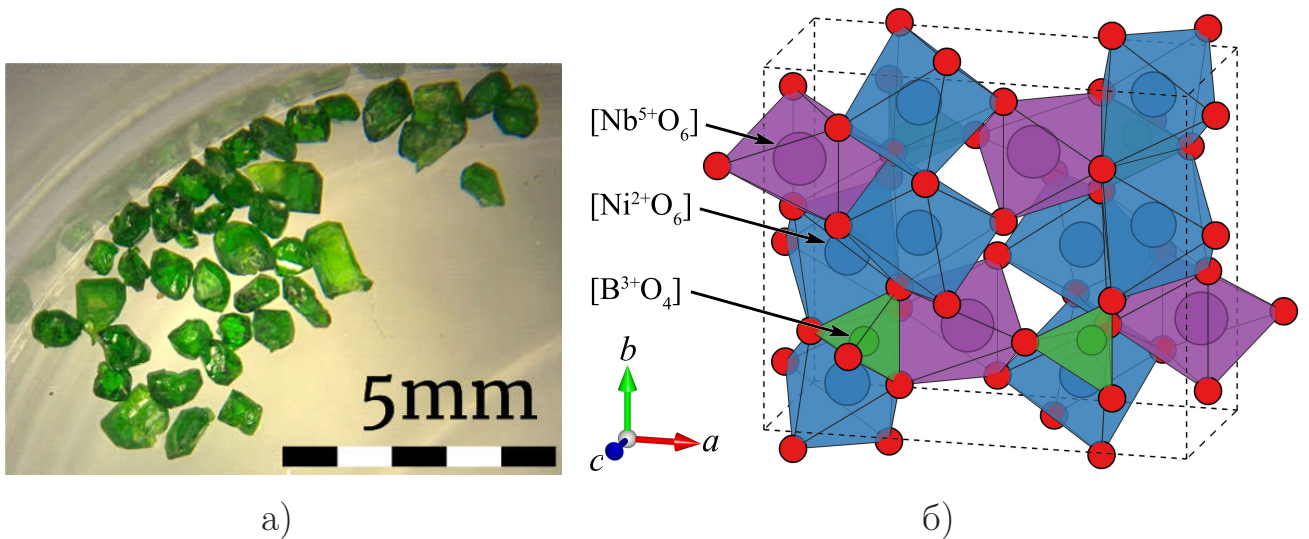


Рисунок 18 — а) Фотография образцов Ni_2NbBO_6 , указана длина всего масштабного отрезка. б) Кристаллическая структура в полиэдрическом представлении.

полиэдрическом представлении приведено на Рисунке 18б. Было установлено, что основными структурными единицами Ni_2NbBO_6 являются октаэдры $[\text{NiO}_6]$ и $[\text{NbO}_6]$, образующие зигзагообразные цепи, соединенные тетраэдрами $[\text{BO}_4]$. Следует отметить, что в отличие от бората $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, представленного в Главе 3, боросодержащие группы являются тетраэдрическими, а не близкими к планарным, поэтому следует ожидать существенных отличий в высокочастотных областях фоновых спектров рассеяния.

5.2.1 Магнитный симметричный анализ

До настоящего времени точная магнитная структура Ni_2NbBO_6 остается неизвестной, так как отсутствуют прямые экспериментальные данные упругого нейтронного или рентгеновского магнитного рассеяния. Более того, неизвестен даже волновой вектор магнитной структуры. Из экспериментальных данных известна лишь фазовая диаграмма температура–магнитное поле в области полей до 12 Т и температур до 2 К [109]. В этой же работе была предпринята попытка рассчитать магнитную структуру из первых принципов, используя так называемый “energy mapping analysis”, заключающийся в расчете равновесной энергии неэквивалентных магнитных состояний и последующем вычислении констант

обменного взаимодействия. Известно [116; 117], что для подобного подхода необходимо учитывать все возможные неэквивалентные магнитные конфигурации. Однако в работе [109] были проанализированы лишь четыре структуры (1 ФМ и 3 АФМ), а симметричный анализ отсутствовал.

В этом подразделе приведены результаты симметричного анализа возможных магнитных состояний Ni_2NbBO_6 с использованием двух различных подходов: i) метод магнитных пространственных групп (magnetic space groups, MSG), ii) метод неприводимых представлений.

Анализ проведен в предположении $\mathbf{k} = (0,0,0)$, что эквивалентно совпадению кристаллической и магнитной ячеек и такой вектор справедлив для большинства известных магнетиков [61]. Этого предположения, вместе с установленной пространственной группой и известными позициями магнитных ионов (см. таблицу 6), достаточно для проведения симметричного анализа с использованием кода MAXMAGN, размещенного на кристаллографическом сервере Бильбао (Bilbao crystallographic server) [61]. Кроме того, будут рассмотрены только $\mathbf{k}$ -максимальные подгруппы, то есть только те, для которых не существует других подгрупп целиком их содержащих.

Рассчитанные $\mathbf{k}$ -максимальные подгруппы для родительской серой (парамагнитной) группы приведены на рисунке 19. Из-за того, что магнитные ионы Ni^{2+} расположены в общих позициях $8d$ с минимально возможной позиционной симметрией (1), отсутствуют строгие ограничения на существование определенных подгрупп, и возможна реализация каждой, если это прямо не противоречит экспериментальным наблюдениям. Так, например, известно, что Ni_2NbBO_6 не является ферромагнетиком, поэтому его магнитоупорядоченное состояние не описывается группой $Pnm'a'$.

Все полученные подгруппы centrosymmetric, поэтому не ожидается появления спонтанной электрической поляризации. Кроме того, не происходит расщепления атомных позиций, связанного с магнитным упорядочением. Индекс каждой подгруппы в родительской группе равен двум, поэтому ожидается наличие только тривиальных антиферромагнитных доменов с инвертированными спинами.

Анализ в рамках неприводимых представлений проведен с использованием кода ISODISTORT [62]. Предполагаемый магнитный вектор $\mathbf{k} = (0,0,0)$ соответствует Гамма-точке зоны Бриллюэна, где были определены восемь представлений, каждое из которых обладает тремя степенями свободы. Эти

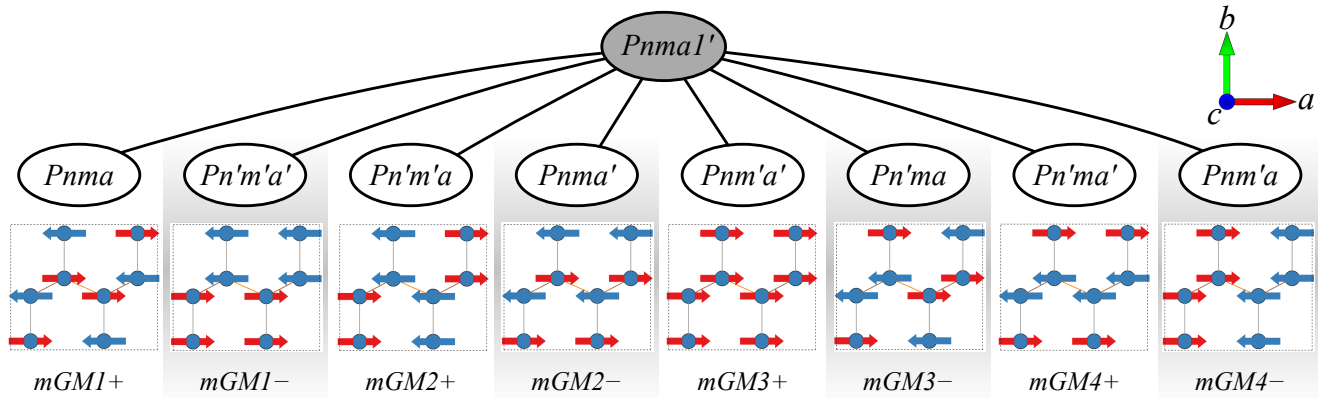


Рисунок 19 — Восемь k -максимальных магнитных подгрупп с соответствующими неприводимыми представлениями, рассчитанные для магнитного вектора $\mathbf{k} = (0,0,0)$ и ионов Ni^{2+} в позициях $8d$. Индекс (G:Gmag) для каждой пары группа/подгруппа равен двум. Изображены лишь конфигурации с базисными функциями Ψ_x .

представления также указаны на Рисунке 19. Так как все рассчитанные представления являются одномерными, этот подход полностью эквивалентен методу магнитных пространственных групп. Таким образом, предлагаемая в работе [109] магнитная структура идентифицирована нами как $Pn'ma'$ или, в терминах неприводимых представлений, mGM4+.

Для дальнейшего анализа можно привлечь набор правил Гуденафа–Канамори–Андерсона (ГКА) [118; 119], позволяющих качественно оценить знак сверхобменного взаимодействия при известных углах между магнитными ионами и лигандами. Также ясно, что минимальное количество обменных интегралов для реализации трехмерного АФМ состояния равняется трем и они изображены на Рисунке 20, где последовательно пронумерованы в порядке увеличения расстояния Ni–Ni.

Сверхобмен $J1$ осуществляется через два иона кислорода O^{2-} , образующих общее ребро в октаэдрах $[\text{NiO}_6]$, с Ni–O и O–Ni длинами равными 2.01645 and 2.02646 Å. Угол Ni–O–Ni для обоих ионов составляет 95.28° . $J2$ также осуществляется через общее ребро с длинами O–Ni, равными 2.12035 и 2.12629 Å, и углами Ni–O–Ni 93.90° и 93.56° , соответственно. Третий обменный путь $J3$ существенно отличается, так как, осуществляется через один ион кислорода, являющийся общей вершиной октаэдров Ni_2NbVO_6 . Длины связей Ni–O–Ni 2.05456 и 2.01283 Å, при этом угол 115.28° значительно отличается от 90° .

В соответствии с правилами ГКА считается, что сверхобмен двух ионов Ni^{2+} с конфигурацией $3d^8$, осуществляемый через пару 90° лигандов, должен

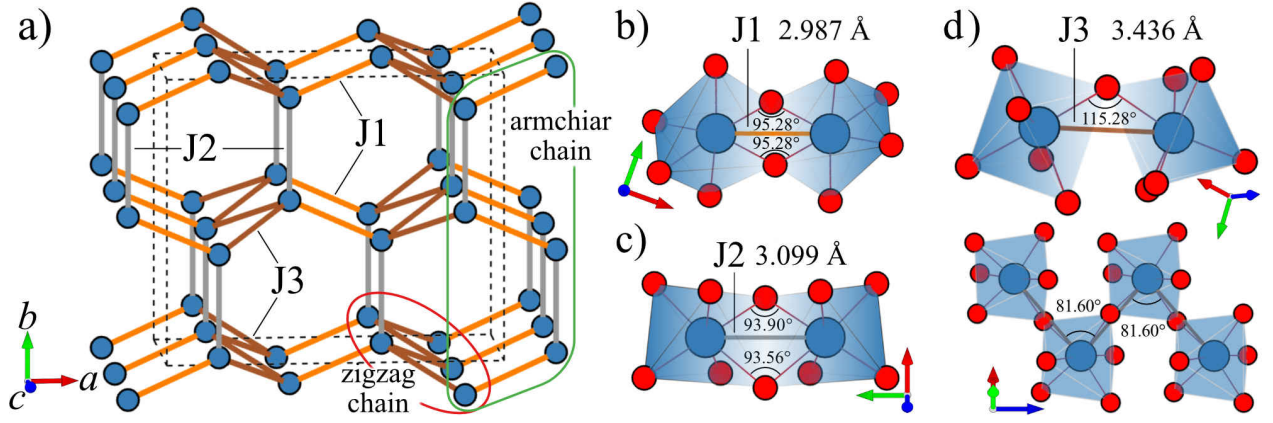


Рисунок 20 — а) Обменная структура Ni_2NbBO_6 , изображены только ионы Ni . b-d) Локальная структура сверхобменных путей $J1$ - $J3$ через ионы кислорода, с соответствующими длинами связей Ni-Ni и углов Ni-O-Ni .

быть слабым и ферромагнитным. В этом случае, согласно с вышеперечисленными структурными особенностями, константы $J1$ и $J2$ должны быть ферромагнитными, а $J3$ — антиферромагнитными. Такая комбинация обменных интегралов приведет к антиферромагнитному основному состоянию, описываемому магнитной пространственной группой $Pn'm'a$ (представление $m\text{GM}2+$), что входит в противоречие с результатами расчетов работы [109]. Для дальнейшего анализа магнитной структуры необходимо обратиться к исследованию магнитного комбинационного рассеяния, приведенного в разделе 5.4.

Кроме того, достаточно необычным для антиферромагнетика является положительная парамагнитная температура Кюри $\Theta = 9.5 \text{ K}$ [109], указывающая на, в среднем, преобладание ферромагнитного обменного взаимодействия в системе. Используя экспериментально измеренные значения $\Theta = 9.5 \text{ K}$ и $T_N = 23.5 \text{ K}$ [109], можно вычислить индекс фрустрации $f = |\Theta|/T_N \approx 0.4$. Малая величина которого, свидетельствует об отсутствии магнитных фрустраций в системе.

Можно было бы сравнить Ni_2NbBO_6 с изоструктурным магнетиком Fe_3BO_6 [111], однако такое сравнение будет не совсем корректным, ибо, во втором случае, магнитные ионы Fe^{3+} занимают обе $8d$ и $4c$ позиции. Это приводит не только к отличиям в возможных типах магнитных подгрупп, но и существенному изменению магнитной “связности”, проявляющейся, в том числе, и в более чем на порядок отличающихся температурах магнитного упорядочения, $T_N = 508 \text{ K}$ и $T_N = 23.5 \text{ K}$ в случае Fe_3BO_6 [111; 120] и Ni_2NbBO_6 , соответственно.

5.3 Динамика решетки

Примитивная ячейка Ni_2NbVO_6 суммарно содержит 40 ионов, поэтому ожидается наличие 120 фононных мод, указанных в выражении (40), из которых три $1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$ являются акустическими. Раман-активны 40 четных мод, ИК-активны 34 фонона, $10A_u$ мод являются “тихими” и неактивны в обоих процессах.

$$\Gamma = 17A_g + 13B_{1g} + 17B_{2g} + 13B_{3g} + 13A_u + 17B_{1u} + 13B_{2u} + 17B_{3u}. \quad (40)$$

$$\begin{aligned} A_g &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, & B_{1g} &= \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ B_{2g} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, & B_{3g} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (41)$$

Для разделения и определения симметрии большого числа фононных мод были проведены измерения во всех неэквивалентных поляризациях. Кроме того, измерения проводились при наименьшей достижимой в эксперименте температуре $T = 10$ К, при которой существенно подавлены эффекты анагармонизма и, как следствие, фононы обладают малыми полуширинами и высокими интенсивностями. Измеренные рамановские спектры приведены на Рисунке 21.

Были обнаружены незначительные протечки запрещенных мод, предположительно вызванные деполяризацией в оптических элементах и неточностями установки поляризации света относительно осей кристалла. Обладая полным набором спектров, можно установить симметрию каждого отдельного фонона. Неэквивалентность диагональных элементов для A_g мод, см. тензоры рассеяния (41), приводит к различной интенсивности эквивалентных фононных мод в полносимметричных поляризациях, ожидаемой и наблюдаемой в большинстве орторомбических кристаллов. Частоты, интенсивности и полные ширины фононов при $T = 10$ К были извлечены путем фитирования спектра набором профилей Фойта и приведены в Таблице 7. Фонон B_{3g} обладает наименьшей

Таблица 7 — Симметрия, частоты и ширины фононов (в см^{-1}) при $T=10$ К.

A_g 17/17		B_{1g} 13/13		B_{2g} 16/17		B_{3g} 11/13	
Freq.	FWHM	Freq.	FWHM	Freq.	FWHM	Freq.	FWHM
127.2	1.7	161.2	1.5	153.4	1.6	109.1	2.0
136.8	1.5	192.1	2.0	177.0	1.7	158.8	2.1
190.7	1.9	215.0	1.7	208.4	1.6	199.7	2.2
231.3	1.7	293.3	1.7	233.2	1.6	243.4	2.1
282.2	1.8	353.7	2.0	299.9	1.8	306.0	2.9
341.1	2.5	361.5	2.3	319.3	2.1	318.4	2.5
349.8	2.0	373.9	2.7	388.4	2.0	449.5	2.9
380.0	1.9	424.6	4.2	399.1	2.6	601.7	4.4
396.3	2.0	501.4	4.6	419.5	2.5	800.4	8.4
455.2	4.0	598.9	5.4	468.4	2.7	808.3	10.8
525.0	3.9	781.5	18.4	518.2	3.8	869.9	11.2
648.9	6.6	789.2	10.3	632.1	6.2	-	-
712.2	6.0	956.8	8.5	714.1	8.7	-	-
740.2	11.1	-	-	778.9	11.5	-	-
831.1	6.1	-	-	897.5	14.4	-	-
852.8	10.9	-	-	1005.7	11.7	-	-
995.2	7.0	-	-	-	-	-	-

энергией 109.1 см^{-1} , в то время как наиболее высокочастотная мода B_{2g} расположена на 1005.7 см^{-1} . Одна из наиболее интенсивных A_g мод с частотой 852.8 см^{-1} , соответствует колебанию типа “stretching” ковалентной группы $[\text{BO}_4]$ и находится в характерном для такого типа диапазоне $740\text{--}890 \text{ см}^{-1}$ [121]. Температурные измерения не выявили возникновения новых фононных мод вплоть до 10 К, что указывает на отсутствие структурных переходов в Ni_2NbBO_6 .

Итого были зарегистрированы 57 из 60 предсказанных теорией групп фононных мод. Следует отметить, что для других изоструктурных объектов, например Fe_3VO_6 , ранее были обнаружены только 39 мод [112]. Спектры решеточных возбуждений этих кристаллов близки, так как они близки по составу и параметрам решетки, что допускает качественное их сравнение.

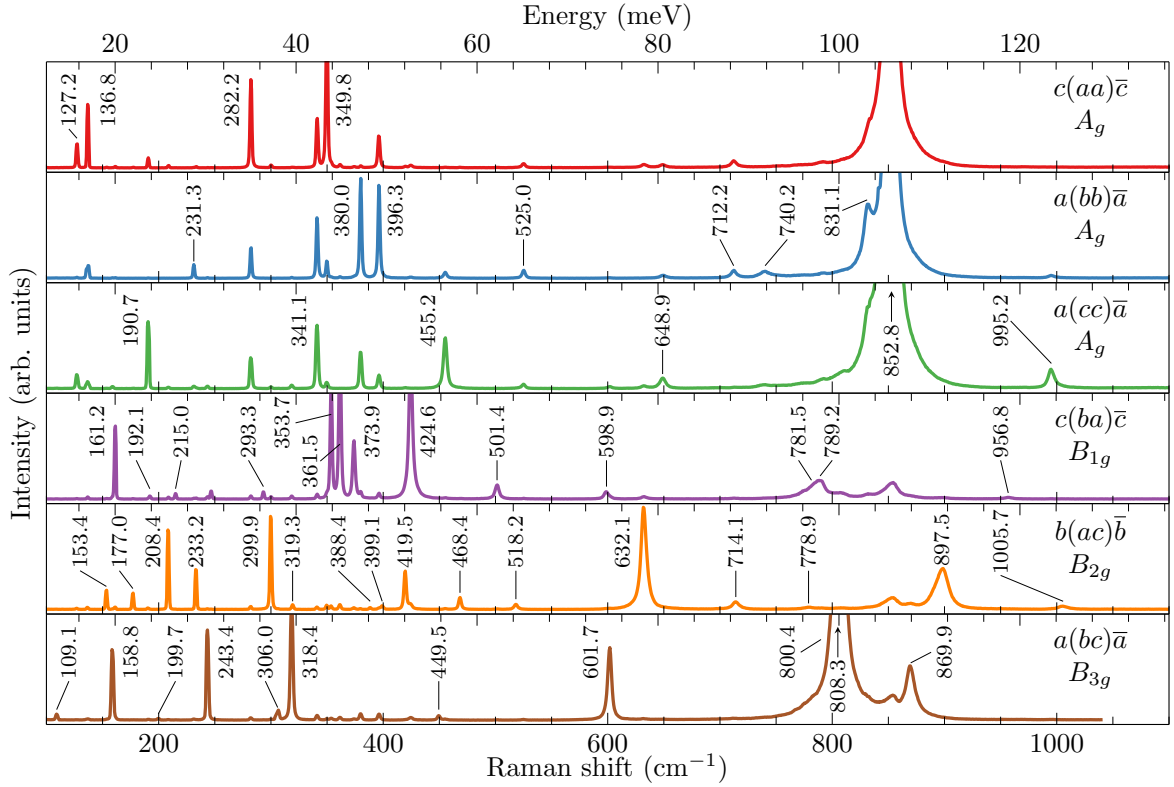


Рисунок 21 — Спектры комбинационного рассеяния света Ni_2NbVO_6 при температуре 10 К. Для каждого спектра указаны поляризации и симметрии фононных мод. Числами отмечены экспериментально зарегистрированные частоты наиболее интенсивных фононов (в см^{-1}).

5.3.1 Спин-фононное взаимодействие

Детальное изучение температурных зависимостей частот фононов позволило обнаружить нетривиальное поведение фононных мод при температурах ниже T_N . Известно, что без учета влияния магнитных эффектов на решеточную динамику температурное поведение как частот, так и ширин фононных линий описываются ангармоническими приближениями с учетом трех- и четырехфононной релаксации [32; 122]:

$$\omega_i(T) = \omega_i(0) - A \left(1 + \frac{2}{e^{h\omega_i(0)/2k_B T} - 1} \right) - B \left(1 + \frac{3}{e^{h\omega_i(0)/3k_B T} - 1} + \frac{3}{(e^{h\omega_i(0)/3k_B T} - 1)^2} \right), \quad (42)$$

где i нумерует фононную моду, $\omega_i(0)$ является частотой этой моды при нулевой температуре без учета влияния спин-фононного взаимодействия, k_B — константа Больцмана и T — температура. Постоянные A и B соответствуют вкладам

процессов трех- и четырехфононной релаксации.

$$\begin{aligned} \Gamma_i(T) = \Gamma_i(0) - C \left(1 + \frac{2}{e^{h\omega_i(0)/2k_B T} - 1} \right) - \\ - D \left(1 + \frac{3}{e^{h\omega_i(0)/3k_B T} - 1} + \frac{3}{(e^{h\omega_i(0)/3k_B T} - 1)^2} \right), \end{aligned} \quad (43)$$

где $\Gamma_i(0)$ обозначает ширину при нулевой температуре, а константы C и D соответствуют трех- и четырехфононным вкладам в ширину линий.

По экспериментальным данным в области температур 40–250 К, где уже нет влияния ближнего магнитного упорядочения, был произведен фиттинг по формулам (42) и (43). Результирующие кривые приведены на Рисунке 22. При дальнейшем понижении температуры, для части фононов, заметно существенное отклонение от ангармоничных моделей, что связано с вкладом магнитного упорядочения.

Феноменологически спин-фононное взаимодействие описывается вкладом в частоты, пропорциональным статической части спин-спиновой корреляционной функции $\lambda \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ [34]. В приближении модели среднего поля такой вклад приводит к ренормализации фононных частот и его можно записать в виде $(\langle S^z \rangle / S)^2$, где $\langle S^z \rangle$ описывает намагниченность подрешетки, пропорциональную функции Бриллюэна для соответствующего значения спина. Эта модель для $S = 1$ ионов Ni^{2+} одинаково хорошо описывает как смягчение, так и ужесточение фононов. Следует отметить, что для случая $S = 1$ частотный сдвиг равен постоянной спин-фононного взаимодействия λ . Строго говоря, статическая корреляционная функция должна обращаться в ноль при переходе в парамагнитную фазу, однако, как можно заметить, отклонения от кривых, соответствующих ангармоничным вкладам, наблюдаются даже при температуре превышающей T_N , что свидетельствует о влиянии ближнего порядка. Необычным проявлением спин-фононного взаимодействия в случае Ni_2NbVO_6 является тот факт, что в зависимости от выбранной фононной моды эффект либо обладает разными знаками или же полностью отсутствует. Можно предположить, что это связано с вкладом различных мод в модуляцию соответствующих сверхобменных взаимодействий, однако в отсутствии данных о нормальных модах каждого отдельного фонона, обычно рассчитываемых из первых принципов, даже полуколичественная оценка подобного вклада невозможна. Одновременное наличие констант λ с различными знаками и равных нулю, позволяет

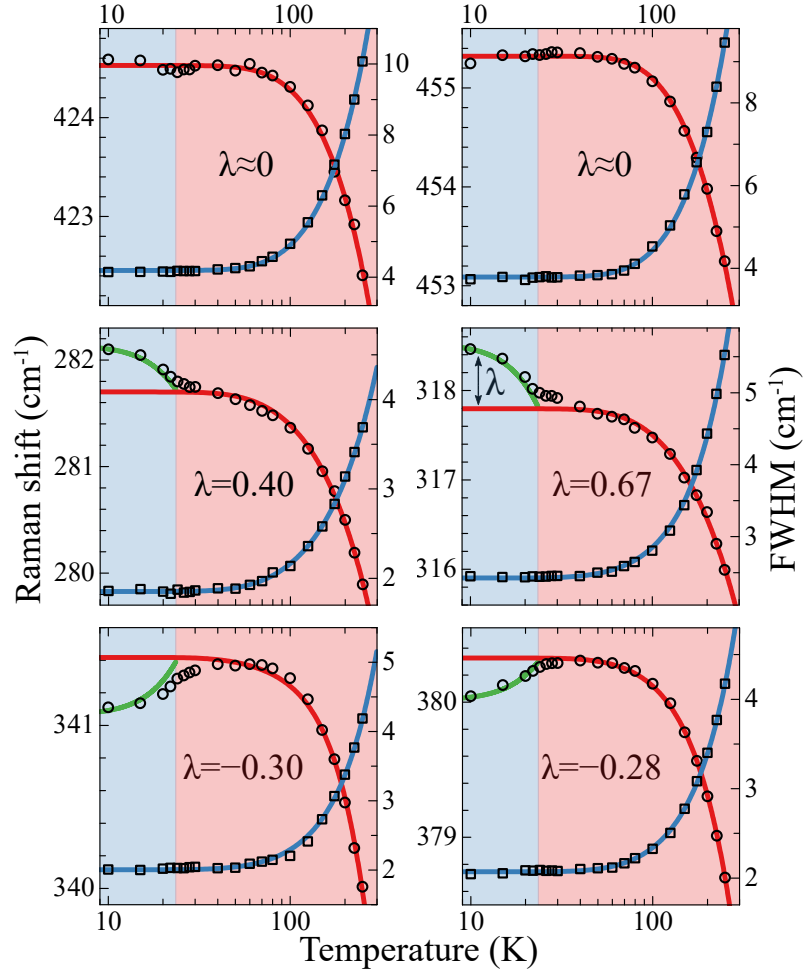


Рисунок 22 — Температурные зависимости частот (окружности) и полных ширин (квадраты) части фононов в парамагнитной и антиферромагнитной фазах, отмеченных розовой и голубой заливкой, соответственно. Сплошные красные и синие линии описывают вклад ангармонизма. Сплошной зеленой кривой изображено влияние спин-фононного эффекта.

утверждать, что эффект имеет спин-фононную природу, а не простую магнитострикционную (как в случае NiWO_4 , см. предыдущую главу), вызванную, например изменением объема ячейки при переходе в магнитоупорядоченное состояние.

Типичные величины спин-фононного взаимодействия, обычно, не превышают нескольких см^{-1} , однако бывают и исключения, например оксид меди CuO , где $\lambda \approx 50 \text{ см}^{-1}$ [39]. Ранее эффекты влияния магнитного упорядочения, в том числе с разными знаками λ , наблюдались в значительно более простых магнетиках, например MnF_2 и FeF_2 [34], NiO [123], фрустрированных шпинелях [124] и некоторых других объектах.

5.4 Магнитная динамика

Как было показано во введении и других главах диссертации, спиновая динамика магнитоупорядоченных систем позволяет исследовать как возбужденные состояния системы, так и определять её статические свойства. В этом разделе приведены результаты экспериментального исследования магнитной динамики Ni_2NbVO_6 методом комбинационного рассеяния.

5.4.1 Комбинационное рассеяние на магнитных возбуждениях

Несмотря на то, что температура антиферромагнитного упорядочения Ni_2NbVO_6 составляет 23.5 К, несколько спектральных особенностей, которые могут быть приписаны магнитным возбуждениям, были обнаружены в широком спектральном диапазоне до 130 см^{-1} и вплоть до комнатной температуры. На Рисунке 23 изображены температурные зависимости спектров комбинационного рассеяния низкочастотной области для различных поляризаций света.

Согласно результатам исследования динамики решетки, изложенным в разделе 5.3, структурные переходы в Ni_2NbVO_6 отсутствуют, поэтому не ожидается наличие дополнительных фононных мод. Кроме того, принимая во внимание характерные особенности возбуждений при T_N , следует заключить, что они явно имеют магнитную природу.

Низкочастотная область (менее 20 см^{-1}) содержит так называемое квазиупругое рассеяние, интенсивно подавляемое в магнитоупорядоченной фазе, см. рисунок 24. Квазиупругое рассеяние подобного рода обычно приписывают рассеянию на магнитных флуктуациях, которые могут существовать при температурах существенно выше T_N . Наблюдаемый вклад в линию упругого рассеяния описывается лоренцевой кривой, что позволяет предположить механизм флуктуаций плотности магнитной энергии [101]. Спектральный вес флуктуаций также может быть увеличен за счет явно проявляемого спин-фононного взаимодействия [125], которое описано в разделе 5.3.1.

В области частот 30 см^{-1} при $T = 10\text{ К}$ наблюдалась чрезвычайно интенсивная и широкая мода, регистрируемая только в скрещенных поляризациях

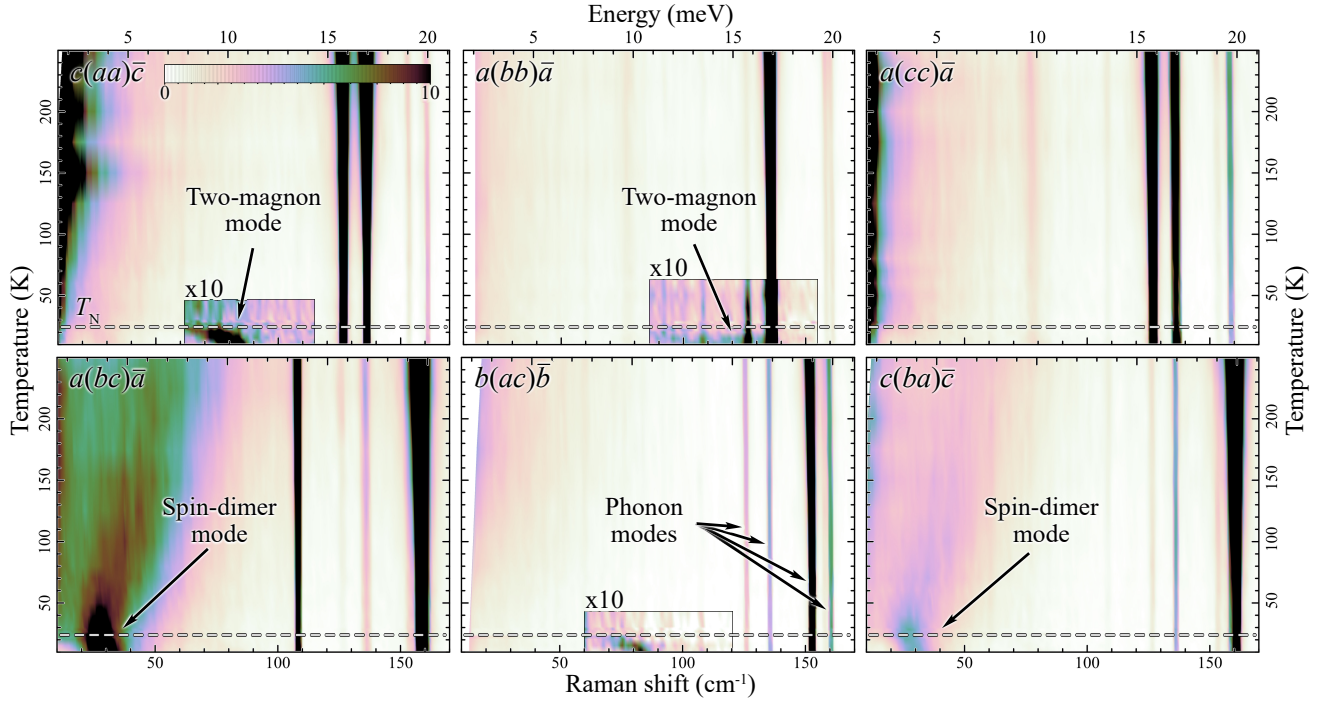


Рисунок 23 — Температурные зависимости низкоэнергетичной части спектров комбинационного рассеяния света. Каждая панель соответствует определенной поляризации. На вставках отмечены области с увеличенной интенсивностью для иллюстрации слабых сигналов. Горизонтальная штриховая линия отмечает температуру АФМ перехода.

$a(bc)\bar{a}$ и $c(ba)\bar{c}$. При изменении температуры от 10 К до T_N , возбуждение смягчается на 5 cm^{-1} без уширения, однако при температурах больше T_N , происходит ужесточение и сильное уширение. Эта мода наблюдается вплоть до 250 К ($\approx 10T_N$) как очень широкая полоса без заметной потери в интегральной интенсивности.

Возбуждение с подобными температурными и поляризационными зависимостями было описано в главе 4, где оно наблюдалось в NiWO_4 , $S = 1$ антиферромагнетике с отличающимися как кристаллической, так и магнитной структурами, температурой перехода и другими статическими и динамическими свойствами [83]. Для вольфрамата никеля мы пришли к заключению, что это возбуждение соответствует возбуждениям спиновых димеров. Хотя магнитостатические измерения указывают на установление трехмерного дальнего антиферромагнитного порядка, опровергающего полную димеризацию системы, можно предположить частичную димеризацию и приписать наблюдаемое возбуждение спиновым димерам. Альтернативная гипотеза — магнитоупругие

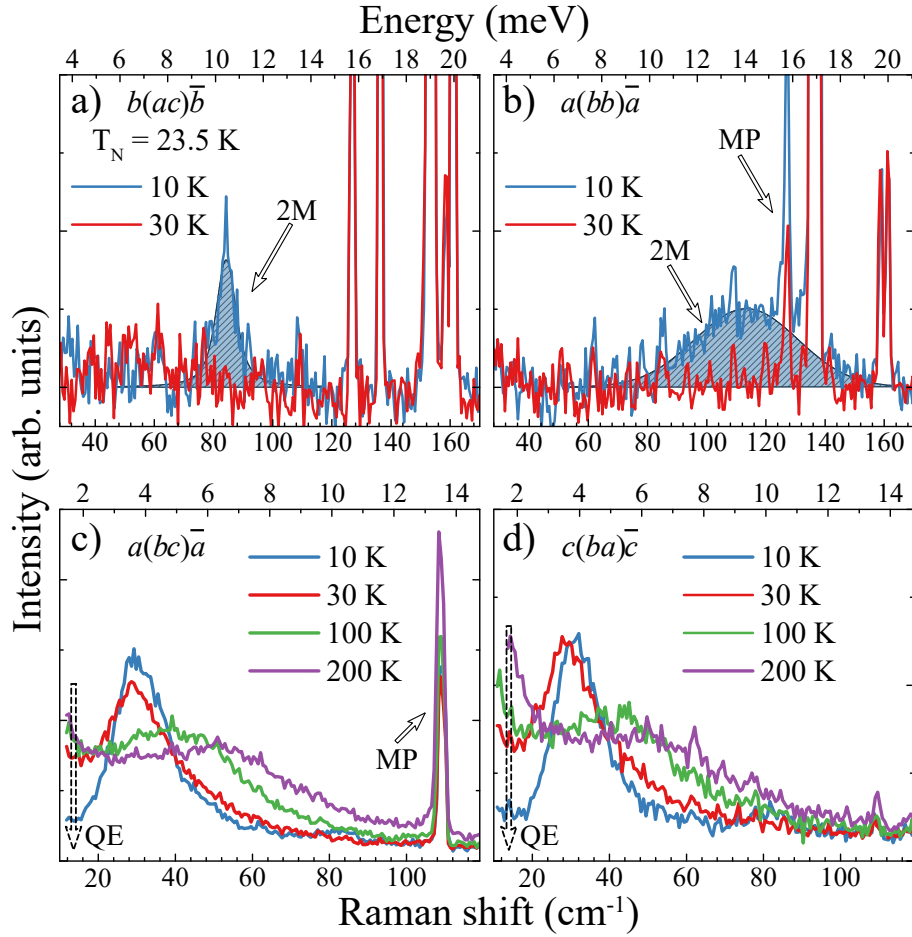


Рисунок 24 — а-б) Спектры комбинационного рассеяния для $b(ac)\bar{b}$ и $a(bb)\bar{a}$ поляризаций при температурах ниже и выше T_N . Полосы, соответствующие двухмагнному (2M) рассеянию, отмечены стрелками. В области пересечения фононов с 2M полосой наблюдается магнон-фононное взаимодействие (MP), проявляемое в виде увеличения интенсивности фононной линии. с-d) Спектры комбинационного рассеяния для $a(bc)\bar{a}$ и $c(ba)\bar{c}$ поляризаций при различных температурах. Магнитная мода 30 см⁻¹ наблюдается даже при температурах до $\approx 10T_N$. Следует отметить подавление квазиупругого рассеяния (QE).

возбуждения, так как уже было показано существование ненулевого спин-фононного взаимодействия в Ni_2NbBO_6 , однако подобные моды ожидаются в существенно более высокочастотной области вблизи решеточных возбуждений. Расчет в приближении линейной теории спиновых волн для двух кристаллов NiWO_4 и Ni_2NbBO_6 позволяет исключить двухмагнонный характер этой моды. Было зарегистрировано проявление взаимодействия этого возбуждения с решеточными модами, а именно существенное усиление 109.1 см^{-1} фонона симметрии B_{3g} в области взаимного спектрального пересечения, как это изображено на рисунке 24.

В области частот $80\text{--}120 \text{ см}^{-1}$ ниже T_N наблюдались две моды с частотами 84.3 и 112.7 см^{-1} в поляризациях $b(ac)\bar{b}$ and $a(bb)\bar{a}$, соответственно. Они характеризуются существенно большими, по сравнению с фононами, полуширинами и проявляют аномальную температурную зависимость. Так при приближении к критической температуре они смягчаются, дополнительно уширяются и полностью исчезают при T_N . Рассмотрим несколько сценариев природы этих возбуждений: i) одномагнонные возбуждения, предположительно оптических ветвей, так как известно, что одноионная анизотропия Ni_2NbBO_6 мала и поэтому ожидаемые частоты акустической ветви лежат существенно ниже 10 см^{-1} . ii) двухмагнонные (2М) моды. Характерной особенностью одномагнонного рассеяния является температурная зависимость его частоты, которая обычно пропорциональна намагниченности подрешетки и, как следствие, описывается функцией Бриллюэна, для соответствующего значения спина, в данном случае $S = 1$, и полностью антисимметричным тензором рассеяния [5]. Однако частоты наблюдаемых мод подчиняются более сложному закону и их тензоры рассеяния не являются полностью антисимметричными, см. (44), поэтому они были отнесены к двухмагнонному рассеянию. Для этих возбуждений также обнаружены эффекты магнон-фононного взаимодействия, что показано на рисунке 24b, где происходит усиление 127.2 см^{-1} фонона симметрии A_g в области спектрального пересечения с 2М полосой, в то время как B_{3g} и B_{1g} фононы на 158.8 и 161.2 см^{-1} не проявляют подобного поведения.

Известно, что двухмагнонному рассеянию соответствует процесс создания или уничтожения двух магнонов с противоположно направленными волновыми векторами, в большинстве случаев вблизи границ зоны Бриллюэна [5]. Пары таких коротковолновых магнонов, иногда называемые парамагнонами, могут

существовать даже при температурах выше T_N . Однако в Ni_2NbVO_6 двухмагнитное рассеяние не наблюдается выше температуры перехода, что, возможно, указывает на дополнительные механизмы релаксации, связанные с фононами или магнитной модой вблизи 30 см^{-1} .

Экспериментально зарегистрированные поляризационные свойства всех магнитных возбуждений, представленные в виде тензоров комбинационного рассеяния, приведены в (44), где штрихованные элементы записаны исходя из предположения о симметричной форме тензоров.

$$\begin{array}{c|c|c}
 \begin{array}{c} \text{Мода} \\ 24 \text{ см}^{-1} \end{array} & \begin{array}{c} 2\text{М мода} \\ 84.3 \text{ см}^{-1} \end{array} & \begin{array}{c} 2\text{М мода} \\ 112.7 \text{ см}^{-1} \end{array} \\
 \left(\begin{array}{ccc} 0 & ab' & 0 \\ ba & 0 & cb' \\ 0 & bc & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} aa & 0 & ac \\ 0 & 0 & 0 \\ ca' & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & bb & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)
 \end{array} \quad (44)$$

5.4.2 Спектр спиновых волн и сравнение с экспериментом

Результаты магнитостатических измерений из работы [109], спиновой динамики, изложенной в предыдущем подразделе, и симметричного анализа с привлечением правил ГКА (см. например подраздел 5.2.1) позволяют предложить обменную модель и определить постоянные обмена и одноионной анизотропии. Как и в предыдущих главах, расчеты проводились в приближении линейной теории спиновых волн с использованием библиотеки SPINW [69].

Для Ni_2NbVO_6 возможно записать гейзенберговский гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} J_2 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle} J_3 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_i A S_i^{a^2}, \quad (45)$$

где J_1 , J_2 , и J_3 постоянные изотропного обмена вплоть до третьего ближайшего соседа, A соответствует постоянной одноионной анизотропии типа легкая ось с направлением вдоль кристаллографической оси a . Такой выбор типа и направления анизотропии продиктован минимумом магнитной восприимчивости и спин-флоп переходом при магнитном поле $\mu_0 H \parallel a$ [109].

Для оценки одноионной анизотропии в гамильтониане (45) используем следующий набор данных:

- i) Частоты двухмагнонных возбуждений 82 и 115 см^{-1} , наблюдаемых в спектрах рассеяния.
- ii) Поле спин-флоп перехода $\mu_0 H_{sf} = 3.67 \text{ Т}$ [109].
- iii) Парамагнитную температуру Кюри $\Theta = 9.5 \text{ К}$ [109].

Магнитная структура и постоянные обмена $J1$, $J2$ и $J3$ адаптированы из работы [109].

Так как в комбинационном рассеянии наблюдались двухмагнонные моды, сравнение экспериментальных результатов с рассчитанными кривыми дисперсии спиновых волн в Гамма точке зоны Бриллюэна затруднено. Однако, как упоминалось ранее, двухмагнонное рассеяние пропорционально плотности состояний магнонов во всей зоне, поэтому для сравнения с экспериментом необходимо вычислить плотности состояний и удвоить полученную энергию, учитывая вовлечение в процесс двух магнонов. Результаты вычислений в сравнении с экспериментом представлены на Рисунке 25.

Кристаллическая ячейка содержит восемь ионов Ni^{2+} , поэтому ожидается наличие восьми ветвей спиновых волн. Так как анизотропные взаимодействия отсутствуют, то ветви попарно вырождены в нулевом магнитном поле, а также присутствует дополнительное вырождение вдоль пути Z–U–X.

Рассчитанная частота моды антиферромагнитного резонанса (акустической ветви спиновых волн) в центре зоны составляет 3.48 см^{-1} ($\approx 0.4314 \text{ мэВ}$), что существенно ниже предела измерений установки ($> 10 \text{ см}^{-1}$). Оптические магноны с частотами в центре зоны 38.25 , 57.64 , и 81.62 см^{-1} (4.742 , 7.146 , и 10.12 мэВ) также не наблюдались в эксперименте. Плотность состояний двухмагнонных возбуждений имеет характерные максимумы вблизи экспериментально наблюдаемых мод и удовлетворительно воспроизводит эксперимент. Следует отметить, что наблюдаемые возбуждения не обладают ожидаемой “тонкой” структурой сингулярностей ван Хофа, что может быть связано как с отклонением от низкотемпературного предела (еще раз напомним, что 10 К это почти $0.5 T_N$), так и магнон-магнонным взаимодействием, которое в случае двухмагнонных возбуждений играет существенную роль [5], а именно приводит к существенному уширению и сдвигу наблюдаемых полос.

Количественно установить постоянную одноионной анизотропии путем сравнения плотности состояний с экспериментальным спектром затруднительно, так как анизотропия лишь слабо её “сдвигает”. Для этого были проведены

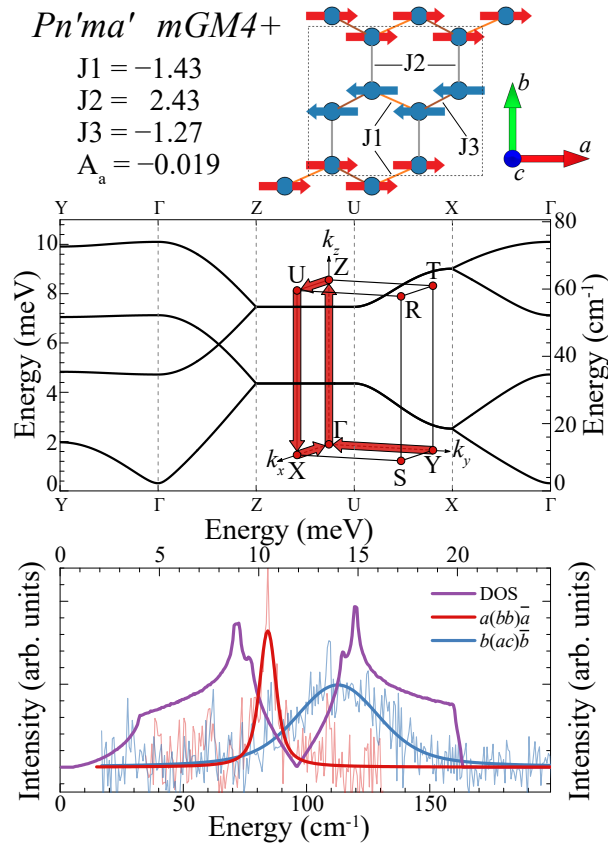


Рисунок 25 — Сравнение результатов расчетов в приближении линейной теории спиновых волн с экспериментальными данными. (сверху) Набор констант обменного взаимодействия [109] и анизотропии модели с соответствующим наброском магнитной структуры. (в центре) Кривые дисперсии магнонов. На вставке показан путь в зоне Бриллюэна. (снизу) Экспериментально зарегистрированные полосы двухмагнонного рассеяния в сравнении с рассчитанной плотностью магнитных состояний (DOS, энергия плотности состояний удвоена для соответствия процессу двучастичного рассеяния).

дополнительные расчеты (в приближении среднего поля и нулевой температуры) для нахождения поля спин-флоп перехода и определения постоянной A при фиксированных постоянных обмена, приведенных на Рисунке 25. Расчеты, воспроизводящие $\mu_0 H_{sf} = 3.67 \text{ T}$ [109], соответствуют $A = -0.019 \text{ мэВ}$.

Используя постоянные $J1$ - $J3$, можно оценить парамагнитную температуру Кюри [126] $\Theta = S(S+1)(J1 + J2 + 2J3)/3 = 11.91 \text{ K}$, которая является положительной и очень близка к экспериментально зарегистрированной $\Theta = 9.5 \text{ K}$ [109], что дополнительно свидетельствует о справедливости используемой модели.

Показано, что предложенная модель воспроизводит большинство экспериментальных наблюдений, в том числе двухмагнонные моды вблизи 82 и 115 cm^{-1}

и поле спин-флоп перехода. Природа низкочастотной моды вблизи 30 см^{-1} остается невыясненной, однако можно утверждать, что она не имеет отношения к спин-волновым (по крайней мере в её линейном варианте) возбуждениям как первого, так и второго порядка. Без всяких сомнений, для понимания магнитной динамики и спин-фононного взаимодействия в Ni_2NbVO_6 необходимо использование как экспериментальных техник другой четности, например инфракрасной или терагерцовой спектроскопии так и методов с разрешением по $\mathbf{k}$ -вектору, таких как неупругое рассеяние нейтронов или неупругое резонансное рассеяние рентгеновского излучения.

5.5 Краткие итоги

- Проведен магнитный симметричный анализ антиферромагнитной фазы ниобоксоортобората никеля Ni_2NbVO_6 для родительской группы $Pnma$ с волновым вектором магнитной структуры $\mathbf{k} = (0,0,0)$ и ионами Ni^{2+} в позициях $8d$. Определены возможные магнитные подгруппы и показано, что магнитной пространственной группой основного состояния Ni_2NbVO_6 является $Pn'ma'$.
- Детально исследована динамика решетки. Зарегистрировано 57 из 60 рассчитанных раман-активных фононов.
- Нетривиальное спин-фононное взаимодействие проявляется как в виде смягчения, так и ужесточения определенных фононных мод при переходе в магнитоупорядоченную фазу. Обнаружено проявление фон-магнонного взаимодействия в области частот 130 см^{-1} в виде существенного усиления интегральной интенсивности фононов.
- В спектрах рассеяния магнитоупорядоченной фазы зарегистрированы магнитные возбуждения с частотами 30 , 84.3 и 112.7 см^{-1} . На основании обменных констант, предложенных в работе [109], рассчитаны спектры спиновых волн и плотность магнонных состояний, позволившие отнести моды 84.3 и 112.7 см^{-1} к двухмагнонному рассеянию. Определена константа одноионной анизотропии $A = -0.019\text{ мэВ}$.

Глава 6. Свинцово-железный борат PbFeVO_4

6.1 Введение и мотивация

В этой главе представлены результаты экспериментального исследования решеточной и магнитной динамики монокристаллов орторомбического антиферромагнетика PbFeVO_4 методом комбинационного рассеяния света. Изложенные результаты обобщают работу [127].

Структуры минералов *силлиманита* (*sillimanite*) и *муллита* (*mullite*) известны более века [128; 129], однако структурно схожие соединения с магнитными ионами Mn^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} синтезированы только пятнадцать лет назад [130]. Методами нейтронного рассеяния на порошках были определены магнитные и кристаллические структуры [130]. Удивительным фактом оказалось, то что PbMnVO_4 ($T_C = 30$ K) является редким случаем ферромагнитного изолятора, в то время как PbFeVO_4 ($T_N = 114$ K) и PbCrVO_4 ($T_N = 9$ K) — антиферромагнетики. В этой же работе, на основании температурной зависимости магнитной восприимчивости и с учетом структурных особенностей, была высказана гипотеза о низкоразмерности магнитной структуры, которая позднее была опровергнута [131], при исследовании монокристаллических образцов PbFeVO_4 . Более того, было обнаружено аномальное поведение магнитной восприимчивости для направления, перпендикулярного антиферромагнитному вектору. В работах [132; 133] исследовались температурные зависимости магнитостатических свойств и ферромагнитного резонанса PbMnVO_4 , где было показано наличие сильной двухосной анизотропии, что приводит к очень высокой частоте резонанса 112 ГГц. При этом некоторые свойства могут быть описаны в приближении квазиодномерного магнетизма. По результатам исследования спектров рамановского рассеяния и температурных зависимостей постоянных решетки порошка PbFeVO_4 были сделаны выводы о наличии анизотропного термического расширения. Кроме этого имеются работы с *ab initio* оценкой констант обменного взаимодействия [117; 134]. Попытка исследования магнитной динамики PbFeVO_4 была предпринята в [131], однако АФРМ сигнал не был обнаружен до 140 ГГц. Таким образом, в литературе присутствует неполная

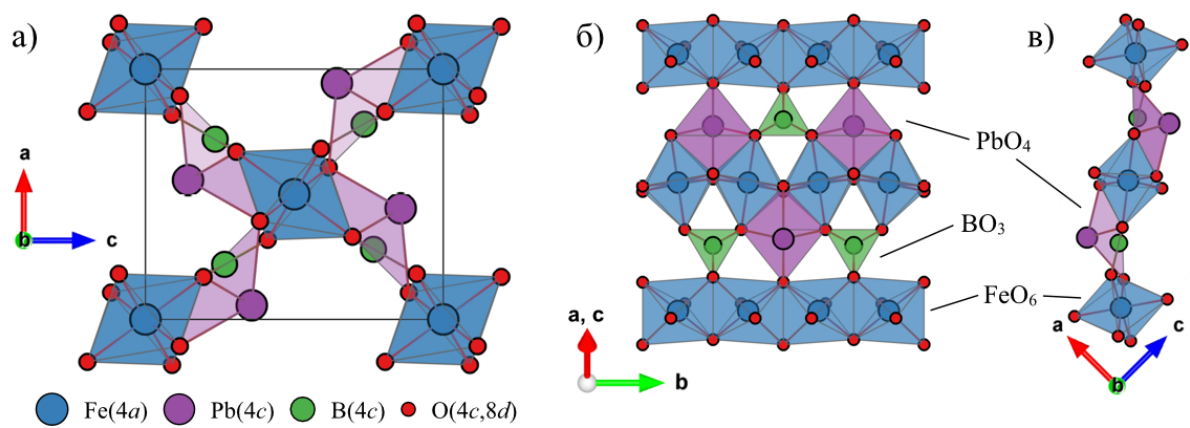


Рисунок 26 — Проекция кристаллической структуры PbFeBO_4 в полиэдрическом представлении на плоскости а) (010) б) $(10\bar{1})$ в) (010) .

информация как о решеточной так и магнитной динамике этого кристалла с уникальной магнитной связностью и сложной кристаллической структурой.

Образцы, исследуемые в диссертационной работе, были синтезированы К. А. Саблиной из Института физики им. Л. В. Киренского, г. Красноярск. Методика спонтанной кристаллизации изложена в [131], где в качестве растворителя использовалась эвтектическая смесь PbO и B_2O_3 , а железо вводилось в виде Fe_2O_3 . Смесь помещалась в платиновый тигель, нагревалась до 1000°C , выдерживалась два часа и охлаждалась до 500°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{ч}$. Игольчатые кристаллы PbFeBO_4 с размерами $\approx 4 \times 2.5 \times 0.5 \text{ мм}^3$ обладают характерным темно-зеленым цветом. Эксперименты по комбинационному рассеянию проводилась как на естественных гранях, так и на полированных срезах.

6.2 Кристаллическая и магнитная структуры

Кристаллическая структура была определена методами рентгеновской дифракции на монокристаллах и упругого нейтронного рассеяния на порошках в работе [130], температурные зависимости параметров решетки исследовались в [135], где наблюдалось анизотропное термическое расширение. Кристаллические параметры приведены в таблице 8. Изображение кристаллической структуры в полиэдрическом представлении приведено на рисунке 26. Основными структурными единицами PbFeBO_4 являются связанные общим ребром

Таблица 8 — Кристаллические параметры PbFeVO_4 .

Пространственная группа	Тип иона и позиция Вайкоффа	Редуцированная координата ^a		
		x	y	z
$Pnma (D_{2h}^{16}) \#62$				
$a = 7.0089 \text{ \AA}^a$	Pb ($4c$)	0.05624	0.25000	0.35702
$b = 5.9412 \text{ \AA}^a$	Fe ($4a$)	0.00000	0.00000	0.00000
$c = 8.3339 \text{ \AA}^a$	O1 ($4c$)	0.10710	-0.25000	-0.11550
$a = 6.984 \text{ \AA}^b$	O2 ($8d$)	0.16970	-0.04940	0.19500
$b = 5.974 \text{ \AA}^b$	O3 ($4c$)	-0.18200	-0.25000	0.08940
$c = 8.345 \text{ \AA}^b$	V ($4c$)	-0.22000	0.25000	-0.26570
a — Данные рентгеновского рассеяния на монокристалле при 300 К [130].				
b — Данные нейтронного рассеяния на порошке при 10 К [130].				

октаэдры $[\text{FeO}_6]$, образующие линейные цепи, соединенные между собой близкими к планарным группами $[\text{VO}_3]$ и ионами свинца. С чисто структурной точки зрения PbFeVO_4 можно считать одномерным магнетиком, однако экспериментальные данные преимущественно указывают на возможность описания магнетизма трехмерной моделью Гейзенберга.

6.2.1 Магнитный симметричный анализ

Магнитные структуры семейства PbMVO_4 были экспериментально определены в [130], где был определен волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (0,0,0)$ однако полный симметричный анализ отсутствовал, что послужило дополнительной мотивацией настоящей работы. В этом подразделе приведены результаты симметричного анализа возможных магнитных состояний PbFeVO_4 с использованием методов магнитных пространственных групп и неприводимых представлений, описанных в предыдущих главах.

Известный волновой вектор магнитной структуры, вместе с пространственной группой и позициями ионов железа (см. таблицу 8) делает возможным

проведение симметричного анализа [61]. Будут рассчитаны только k -максимальные подгруппы, то есть только те, для которых не существует других подгрупп целиком их содержащих. Магнитные ионы Fe^{3+} расположены в частных позициях $4a$ с позиционной симметрией (-1) , что ограничивает возможные подгруппы до четырех, которые приведены на рисунке 27а.

Все полученные подгруппы centrosymmetrichny, поэтому не ожидается появления спонтанной электрической поляризации. Кроме того не обнаружено расщепления атомных позиций, связанного с магнитным упорядочением. Индекс каждой подгруппы в родительской группе равен двум, поэтому допустимо только наличие тривиальных антиферромагнитных доменов с инвертированными моментами.

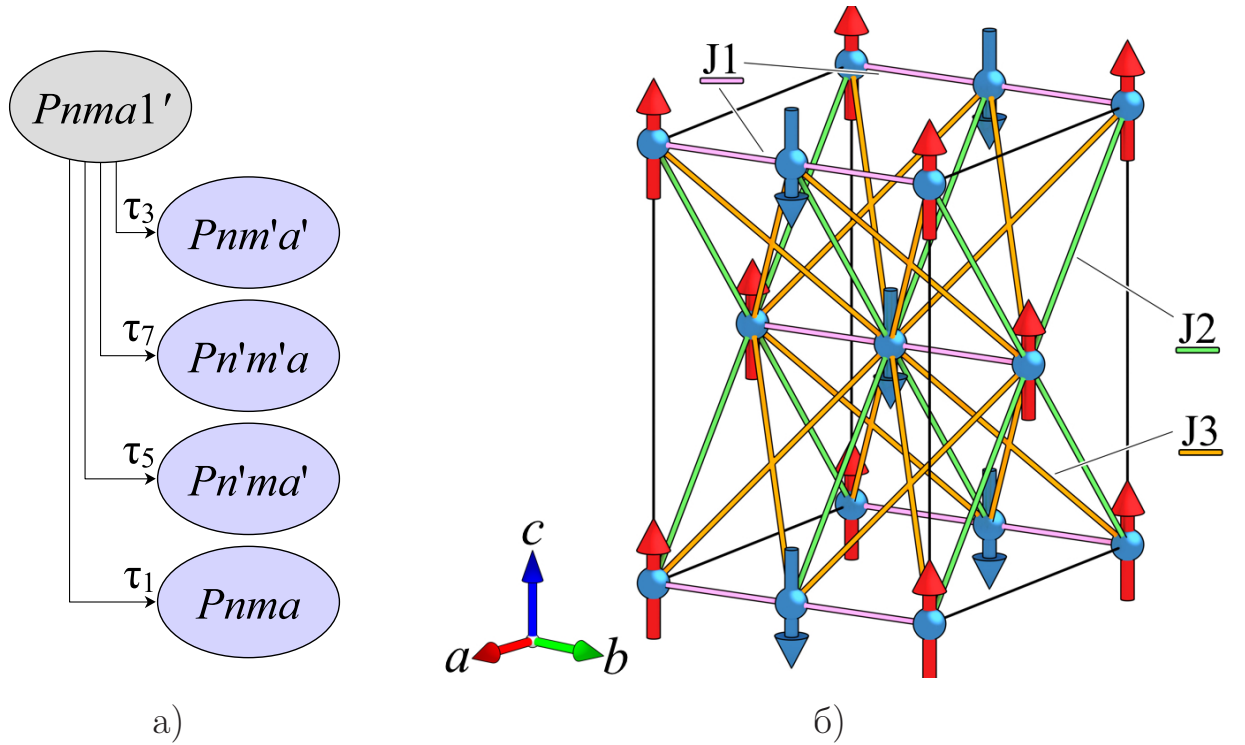


Рисунок 27 — а) Четыре k -максимальные магнитные подгруппы с соответствующими неприводимыми представлениями, рассчитанные для магнитного вектора $\mathbf{k} = (0,0,0)$ и ионов Fe^{3+} в позициях $4a$. Индекс $(G:G_{\text{mag}})$ для каждой пары группа/подгруппа равен двум. б) Магнитная структура PbFeVO_4 , различными цветами показаны обменные связи.

Анализ в рамках метода неприводимых представлений проведен с использованием кода ISODISTORT [62]. Магнитный вектор $\mathbf{k} = (0,0,0)$ соответствует Гамма-точке зоны Бриллюэна, где были определены четыре представления, каждое из которых обладает тремя степенями свободы. Эти представления также указаны на рисунке 27а, а наборы компонент спинов для соответствующих

базисных функций приведены в таблице 9, где каждая компонента спина определена для ионов с координатами $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},0)$ и $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$. Стоит отметить, что изменение направления ферро- или антиферромагнитного вектора приводит к переходу магнитной структуры в другую группу, что может быть проиллюстрировано на примере ФМ упорядочения. Так все положительные компоненты спинов для базисной функции Ψ_x (ФМ вектор вдоль оси a) принадлежат группе $Pnm'a'$, а положительные компоненты для Ψ_y (ФМ вектор вдоль оси b) уже $Pn'ma'$.

Таблица 9 — Базисные функции неприводимых представлений для ионов железа Fe^{3+} в позициях $4a$ для $PbFeBO_4$ с соответствующими магнитными пространственными группами.

<i>irrep</i>	Базисные функции	Компоненты спина	Группа
τ_1	Ψ_x	$S_1 + S_2 - S_3 - S_4$	$Pnma$
	Ψ_y	$S_1 - S_2 + S_3 - S_4$	
	Ψ_z	$S_1 - S_2 - S_3 + S_4$	
τ_3	Ψ_x	$S_1 + S_2 + S_3 + S_4$	$Pnm'a'$
	Ψ_y	$S_1 - S_2 - S_3 + S_4$	
	Ψ_z	$S_1 - S_2 + S_3 - S_4$	
τ_5	Ψ_x	$S_1 - S_2 - S_3 + S_4$	$Pn'ma'$
	Ψ_y	$S_1 + S_2 + S_3 + S_4$	
	Ψ_z	$S_1 + S_2 - S_3 - S_4$	
τ_7	Ψ_x	$S_1 - S_2 + S_3 - S_4$	$Pn'm'a$
	Ψ_y	$S_1 + S_2 - S_3 - S_4$	
	Ψ_z	$S_1 + S_2 + S_3 + S_4$	

Рассчитанные представления являются одномерными, поэтому этот подход эквивалентен методу магнитных пространственных групп. Таким образом, предлагаемая в работе [130] магнитная структура идентифицирована как $Pnma$.

Далее можно перейти к анализу обменной структуры. Хотя минимальное количество обменных интегралов для реализации трехмерного антиферромагнитного состояния этого кристалла равняется двум, а именно внутри- и междоочечные обмены $J1$ и $J2$, изображенные на рисунке 276, однако в

работе [117] было показано, что $J3$ на порядок превышает $J2$ и поэтому в последующем будет рассматриваться модель с обменами вплоть до третьего ближайшего соседа.

Внутрицепочечный сверхобмен $J1$ осуществляется через два иона кислорода O^{2-} , образующих общее ребро в октаэдрах $[FeO_6]$, с Fe–O и O–Fe длинами связей равными 1.92253 and 2.09486 Å и углами Fe–O–Fe 90.3109° и 101.1714°. В соответствии с правилами Гуденафа–Канамори–Андерсена подобная связь должна быть слабой и ферромагнитной, однако в случае $PbFeVO_4$ этот обмен сильный и антиферромагнитный. Межцепочечные взаимодействия $J2$ и $J3$ существенно более сложны и являются сверх-сверхобменными, через группы $[VO_3]$ и ион свинца.

Согласно магнитостатическим измерениям, усредненная по трем неэквивалентным осям парамагнитная температура Кюри равна $\Theta = -263$ K [131], что указывает, в среднем, на существенное преобладание антиферромагнитного обменного взаимодействия в магнетике. Зная температуру перехода $T_N = 114$ K [131] можно вычислить индекс фрустрации $f = |\Theta|/T_N \approx 2.3$. Индекс менее 5 свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии магнитных фрустраций в системе.

6.3 Динамика решетки

Примитивная ячейка $PbFeVO_4$ содержит 28 ионов, поэтому ожидается наличие 84 фононных мод, которые приведены в выражении (46). Три моды $1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$ являются акустическими, раман-активны 36 четных мод, ИК-активны 34 фонона, а $10A_u$ мод являются “тихими”. Правила отбора в виде рамановских тензоров приведены в выражении (47).

$$\begin{aligned} \Gamma = & 11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g} + \\ & + 10A_u + 14B_{1u} + 10B_{2u} + 14B_{3u}. \end{aligned} \quad (46)$$

Таблица 10 — Симметрия и частоты экспериментально зарегистрированных фононов (в см^{-1}) в сравнении с результатами расчета [135] при $T = 300$ К.

A_g 11/11		B_{1g} 6/7		B_{2g} 9/11		B_{3g} 6/7	
ω	DFT ^a	ω	DFT ^a	ω	DFT ^a	ω	DFT ^a
53.1	56.8	66.5	67.6	93.5	95.9	67.1	70.5
100.4	97.4	192.5	203.7	110.4	112.8	187.9	202.9
153.1	162.4	264.8	269.7	177.3	194.9	266.7	274.5
289.8	298.5	368.0	373.8	264.9	270.3	—	330.1
318.2	325.4	558.2	574.4	361.0	367.2	483.8	505.0
356.5	350.2	—	625.1	434.9	433.7	666.0	682.8
494.3	507.9	1241.0	1240.2	—	538.9	1201.0	1238.4
633.7	636.1	—	—	—	628.4	—	—
697.1	695.6	—	—	724.9	725.8	—	—
932.7	957.1	—	—	927.7	942.1	—	—
1181.6	1221.0	—	—	1278.0	1319.9	—	—

^a — Данные расчетов из первых принципов [135].

$$\begin{aligned}
 A_g &= \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, & B_{1g} &= \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
 B_{2g} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}, & B_{3g} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{47}$$

Для определения симметрии фононных мод были проведены измерения в большинстве неэквивалентных поляризаций. Часть измерений проводилось при температуре $T = 10$ К, с существенно уменьшенным влиянием эффектов анагармонизма. Измеренные рамановские спектры приведены на рисунке 28.

Неэквивалентность диагональных элементов для A_g мод, см. тензоры рассеяния (47), приводит к различной интенсивности полносимметричных фононных мод, что характерно для орторомбических кристаллов. Частоты, интенсивности и полные ширины фононов при $T = 10$ К были установлены путем фитирования спектров набором профилей Фойта и приведены в таблице 10. Характерной особенностью кристалла PbFeVO_4 является наличие низкочастотных

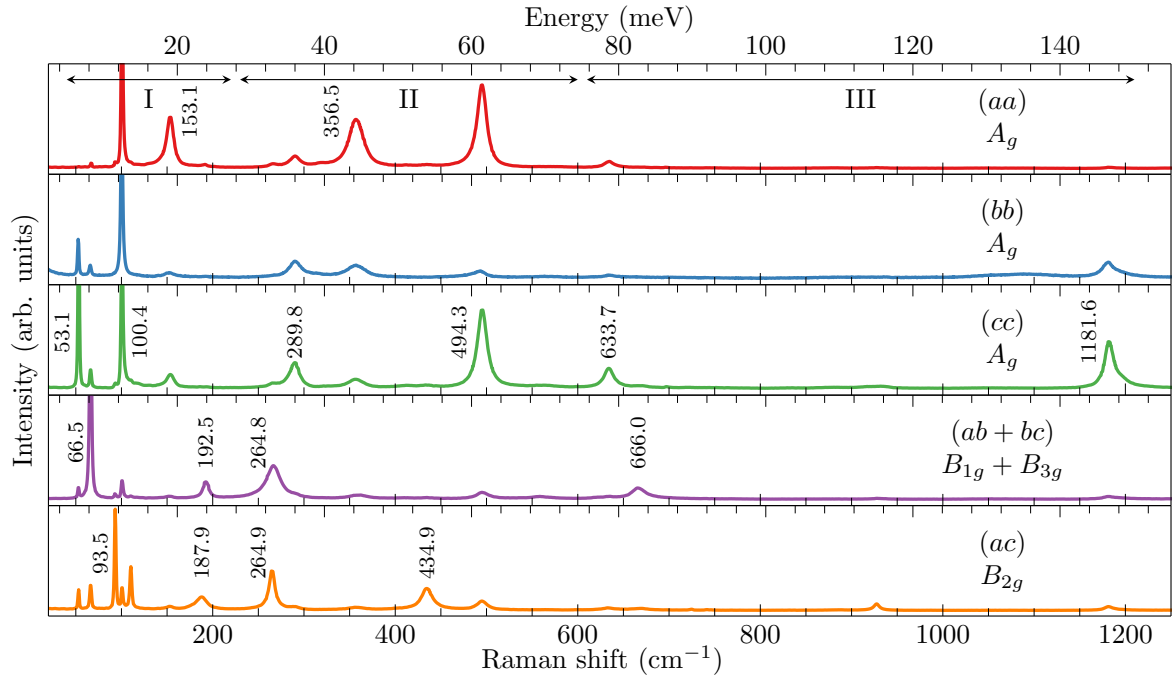


Рисунок 28 — Спектры комбинационного рассеяния света PbFeVO_4 при комнатной температуре. Для каждого спектра указаны поляризации, симметрии и частоты наиболее интенсивных фононов (в cm^{-1}). Зоны I, II и III соответствуют вкладам нормальных мод ионов свинца, октаэдров железа и групп бора, соответственно.

фононов, так интенсивные линии наблюдались на 53.1 , 66.5 и 67.1 cm^{-1} , что обусловлено вкладом тяжелых ионов свинца в динамику решетки (см. рисунок 28). Область I соответствует частотам нормальных колебаний в которые вовлечен ион свинца, а именно моды типов “stretching” для связей Pb–O, “rock”, “scissor” и “wagg” для O–Pb–O. Область II преимущественно соответствует различным модам групп $[\text{FeO}_6]$, в то время как высокочастотные колебания жестких ковалентных групп $[\text{VO}_3]$ занимают область III. Температурные измерения не выявили возникновения новых фононных мод вплоть до 10 K , указывая на отсутствие структурных переходов в PbFeVO_4 .

Исследование высококачественных монокристаллов PbFeVO_4 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света позволило зарегистрировать 32 из 36 предсказанных теорией групп фононных мод, что существенно превышает количество наблюдаемых ранее (23 в работе [135]).

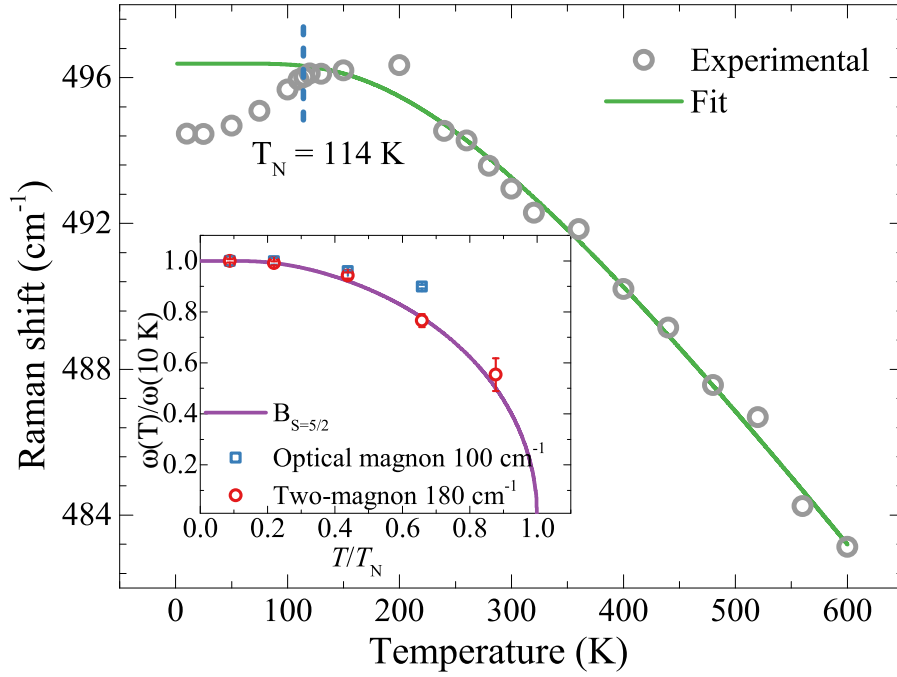


Рисунок 29 — Температурная зависимость частоты (серые окружности) A_g фонона. Сплошная зеленая кривая описывает вклад ангармонизма [32], при этом заметно интенсивное ужесточение фонона при переходе в магнитоупорядоченное состояние, обусловленное спин-фононным взаимодействием. На вставке изображена нормированная зависимость частоты оптического магнона и двухмагнонной полосы от нормированной температуры в сравнении с кривой Бриллюэна для $S = 5/2$.

6.3.1 Спин-фононное взаимодействие

Температурная зависимость частот решеточных мод выявила их нетривиальное поведение при переходе через температуру магнитного упорядочения. Без учета влияния магнитных эффектов на решеточную динамику, температурное поведение как частот, так и полуширин фононных линий описываются ангармоническими приближениями с учетом трехфононной и/или четырехфононной релаксации. По экспериментальным данным в области температур 150–600 К (где минимальны эффекты, связанные с ближним магнитным порядком) был выполнен фиттинг по моделям, описываемым выражениями (42) и (43), характерная зависимость приведена на рисунке 29. При понижении температуры для части фононов наблюдалось отклонение от ангармонических кривых, что обусловлено вкладом дальнего магнитного порядка.

Феноменологический механизм спин-фоонного взаимодействия уже был рассмотрен в главах 4 и 5, но следует отметить, что спин-фоонное взаимодействие в PbFeVO_4 проявляется более выражено по сравнению с Ni_2NbVO_6 . Так наблюдаемое смягчение фонона составляет около 2 см^{-1} , что, вероятно, связано с большой величиной спина $S = 5/2$ ионов железа.

6.4 Магнитная динамика

В этом подразделе приведены результаты экспериментального исследования магнитной динамики PbFeVO_4 методом комбинационного рассеяния и теоретического анализа в приближении линейной теории спиновых волн.

6.4.1 Комбинационное рассеяние на магнитных возбуждениях

Температура антиферромагнитного упорядочения PbFeVO_4 составляет 114 К, а парамагнитная температура Кюри $\Theta = -263 \text{ К}$ [131], что, вместе с большим спиновым числом Fe^{3+} указывает на наличие высокочастотных, порядка 100 см^{-1} , магнитных возбуждений. На рисунке 30 показана температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния в области $12\text{--}250 \text{ см}^{-1}$.

Предыдущие исследования [130; 135], вместе с полученными в данной диссертационной работе экспериментальными результатами по рассеянию на фононах, изложенным в разделе 6.3, свидетельствуют об отсутствии структурных переходов в PbFeVO_4 и, как следствие, отсутствие новых мод чисто решеточной природы. Кроме того, принимая во внимание температурные зависимости параметров возбуждений и их особенности при T_N , следует заключить, что они явно имеют магнитную природу.

Низкочастотная область вблизи возбуждающей линии содержит так называемое квазиупругое рассеяние, существенно подавляемое в магнитоупорядоченной фазе, см. рисунок 30. Рассеяние подобного рода в виде хвоста, описываемого кривой Лоренца, обычно объясняют магнитными флуктуациями, которые могут существовать при температурах существенно выше T_N [101].

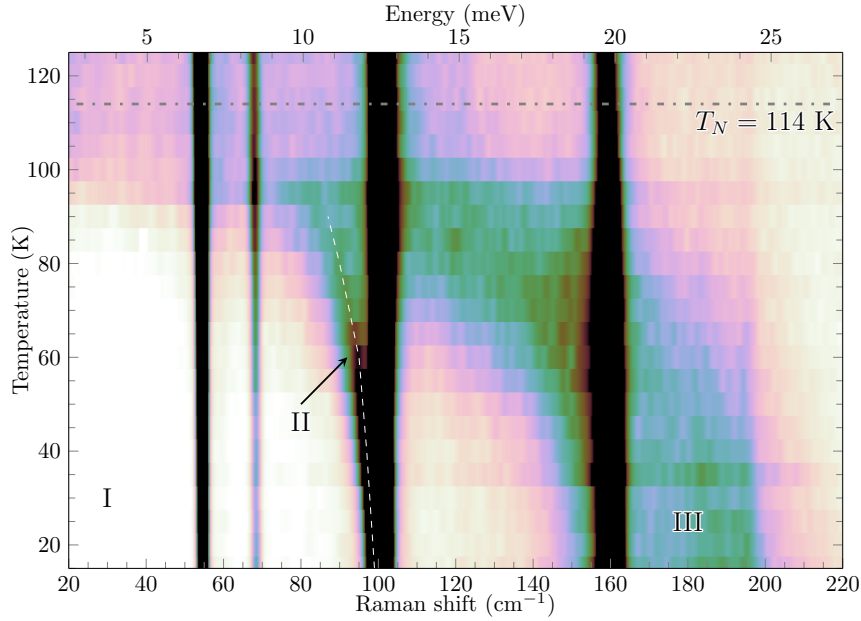


Рисунок 30 — Температурная зависимость спектров комбинационного рассеяния света в поляризации (bb). Горизонтальная штриховая линия изображает температуру перехода. На рисунке отмечены: I — вымораживание квазиупругого рассеяния при температурах существенно ниже T_N , II — оптический магнон, III — широкая двухмагنونная полоса.

Также возможно увеличение спектрального веса флуктуаций за счет явно проявляемого спин-фононного взаимодействия [125], для PbFeBO_4 упомянутого в разделе 6.3.1.

Вблизи 100 cm^{-1} наблюдалась узкая и слабая мода при низких температурах полностью скрытая интенсивным фононом, которая, однако, проявляла яркую температурную зависимость частоты, показанную на вставке рисунка 29, а выше $\approx 0.7T_N$ возбуждение становилось неотличимо от фона. Кроме того, эта мода была обнаружена только в геометрии (bb), где поляризация падающего и рассеянного излучения параллельна антиферромагнитным цепям. Возбуждение с подобными спектральными характеристиками и температурным поведением может быть приписано одномагنونной моде, однако его частота слишком высока для акустического магнона, поэтому эта мода была идентифицирована как оптическая, что в дальнейшем подтвердилось расчетами (см. раздел 6.4.2).

В более высокочастотной области вблизи 200 cm^{-1} , при температурах ниже $T_N = 114 \text{ K}$ наблюдалась очень широкая ($\text{FWHM} \approx 50 \text{ cm}^{-1}$) асимметричная полоса, показанная на рисунках 30 и 31. Она также наблюдалась только в поляризациях типа (bb) и обладала большой интегральной интенсивностью.

Асимметричная форма, полуширина и относительно высокая частота позволяют приписать полосу к двухмагнонному возбуждению. Однако стоит отметить, что существенное смягчение и подавление при приближении к температуре перехода, не является характерным для двухмагнонных полос, так как в них обычно доминируют пары коротковолновых магнонов с границ зоны Бриллюэна, эффективно возбуждающиеся даже при температурах превышающих T_N . Смягчение двухмагнонной полосы, описываемое функцией Бриллюэна, показано на вставке рисунка 29 и свидетельствует о дополнительных механизмах релаксации, в том числе, вероятно через механизмы спин-фононного и спин-магнонного взаимодействия.

При повышении температуры 2М возбуждение пересекало фононы различной симметрии, на которых наблюдались эффекты магнон-фононного взаимодействия, что показано на рисунке 31, где может наблюдаться существенно асимметричная форма A_g фононной линии вблизи 160 см^{-1} . Подобное взаимодействие может быть обусловлено известным резонансом Фано [136], наблюдаемого при спектральном пересечении узкой линии и континуума, в качестве которых, в данном случае, выступали фононная линия и двухмагнонная полоса.

6.4.2 Спектр спиновых волн и сравнение с экспериментом

Результаты исследования магнитной динамики PbFeVO_4 , приведенные в диссертационной работе были получены впервые. В литературе отсутствуют любые данные как об оценках частот магнитных возбуждений, так и их дисперсии. Целью данного подраздела является разработка адекватной эксперименту модели для описания спиновой динамики PbFeVO_4 и количественного определения констант обменного взаимодействия. Подобно описанным в предыдущих главах процедурам, расчеты проводились в приближении линейной теории спиновых волн. Численный анализ проведен с использованием библиотеки SPINW [69], а выражение для частот магнонов получено аналитически. В первую очередь в основе предлагаемой модели лежат частоты наблюдаемых в эксперименте магнитных возбуждений [127], а также используется экспериментально измеренная

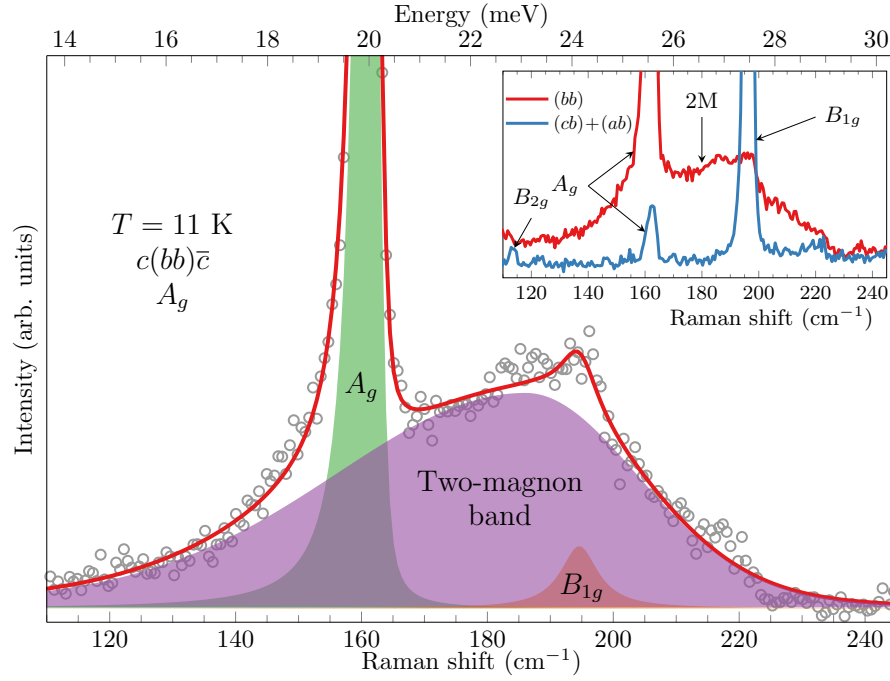


Рисунок 31 — Спектр комбинационного рассеяния света в поляризации $c(bb)\bar{c}$. Красные окружности — эксперимент, фиолетовым цветом отмечена двухмагнонная полоса, желтым — протечка B_{1g} фонона, зеленым — A_g фонон. Следует отметить существенно нелоренцеву форму фононной линии из-за магнон-фононного взаимодействия. Вставка показывает спектры для двух поляризаций.

парамагнитная температура Кюри $\Theta = -263\text{ K}$ [131] и оценки констант обменного взаимодействия, рассчитанные из первых принципов в работах [117; 134].

Суммируя все вышеперечисленное, для PbFeBO_4 запишем гамильтониан:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} J_2 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_{\langle\langle\langle i,j \rangle\rangle\rangle} J_3 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \sum_i A S_i^{a2}, \quad (48)$$

где J_1 , J_2 , и J_3 являются постоянными изотропного обмена вплоть до третьего ближайшего соседа (см. рисунок 276) и A — постоянная одноионной анизотропии типа легкая ось с направлением вдоль кристаллографической оси c . Выбор типа и оси одноионной анизотропии одновременно продиктован результатами магнитостатических измерений — минимумом магнитной восприимчивости [131] и магнитной структурой, предложенной в [130] на основании результатов нейтронной дифракции.

Обменные связи, предлагаемые в диссертационной работе, эквивалентны рассматриваемым в [117]. Следует отметить, что при анализе расстояний между магнитными ионами третьими соседями являются ионы железа в цепях, параллельных оси b через одного, с межионными расстояниями $5.94120\text{ \AA}$ против

6.20235 Å для J3. Наличие внутрицепочечных обменов между ближайшими соседями и через одного рассматривалось в известной J1-J2 модели спиновых цепей [137], в которой возникает целый ряд интересных физических явлений, таких как димеризация, спиновые жидкости, ярко проявляются фрустрации и прочее. В предлагаемой модели для PbFeVO₄ таким обменом пренебрегаем и считаем междоцепочечные обмены доминирующими.

Обменные связи J3 ранее считались полностью эквивалентными [117; 134]. Однако, используя строгий симметричный анализ, можно показать, что хотя центры всех связей принадлежат позициям Вайкоффа 4с, тем не менее они соответствуют различным кристаллографическим орбитам. Так их можно разделить на две симметрично эквивалентные группы, поэтому принципиально они могут быть различными, что обусловлено пространственной группой *Pnma*. Тем не менее, как и во всех предыдущих работах, обменные константы типа J3 будем считать одинаковыми, за неимением более подробных экспериментальных данных вне центра зоны Бриллюэна, например спектров неупругого нейтронного рассеяния.

Следуя процедурам, изложенным в предыдущих главах, запишем для гамильтониана (48) динамическую матрицу следующего вида:

$$M = \begin{pmatrix} a & b^* & 0 & 0 & 0 & 0 & c^* & e^* \\ b & a & 0 & 0 & 0 & 0 & d & c^* \\ 0 & 0 & a & b^* & c & d^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b & a & e & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c^* & e^* & a & b^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d & c^* & b & a & 0 & 0 \\ c & d^* & 0 & 0 & 0 & 0 & a & b^* \\ e & c & 0 & 0 & 0 & 0 & b & a \end{pmatrix}, \quad (49)$$

где

$$\begin{aligned} a &= 2S \cdot (-A + J1 - 2J2 + 4J3), \\ b &= S \cdot J2 (1 + e^{2\pi i H}) (1 + e^{2\pi i L}), \\ c &= S \cdot J1 (1 + e^{2\pi i K}), \\ d &= 8S \cdot J3 \cos(\pi H) \cos(\pi K) \cos(\pi L) e^{\pi i (h-k+l)}, \\ e &= S \cdot J3 (1 + e^{2\pi i H}) (1 + e^{2\pi i K}), (1 + e^{2\pi i L}), \end{aligned} \quad (50)$$

а отмеченные звездочкой символы являются комплексно сопряженными. Следуя методу, изложенному в [138], выражения для частот спиновых волн

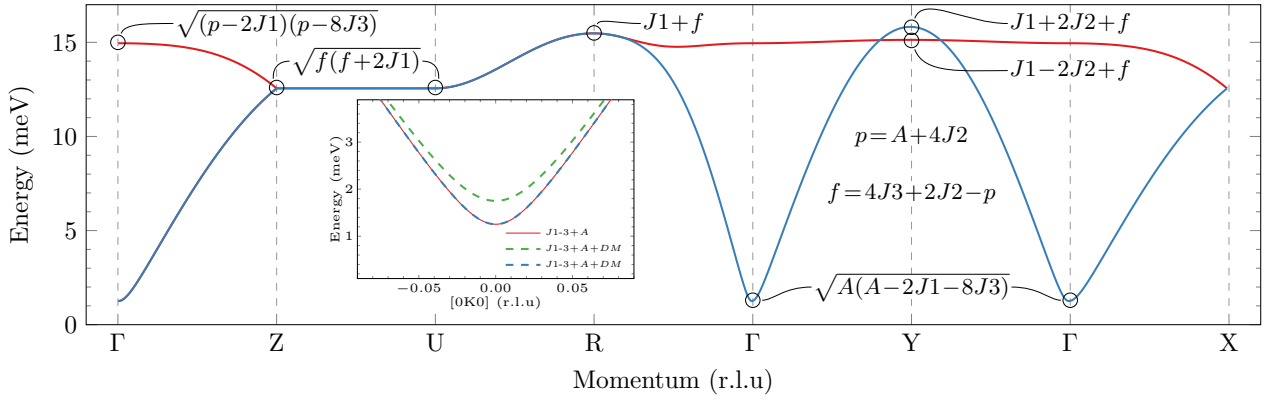


Рисунок 32 — Дисперсионные кривые для высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна согласно выражению (52) при константах $J1 = 1.81$, $J2 = 0.03$, $J3 = 0.33$, $A = -0.01$ мэВ. На вставке показан численный результат снятия вырождения акустического магнона вблизи центра зоны при учете взаимодействия Дзялошинского-Мории с константой $D = J1/10$.

задаются собственными значениями матрицы $\mathbf{gM}$, где

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix}, \quad \mathbb{1} — \text{единичная матрица } 4 \times 4. \quad (51)$$

Диагонализуя $\mathbf{gM}$ получаем две дважды вырожденные положительные моды, описываемые выражениями:

$$\begin{aligned} \omega = 2 \Big[& S^2 \Big(\mp 4 \cos(\pi h) \cos(\pi l) (A \cdot J2 + J2^2 (\mp \cos(\pi h)) \cos(\pi l) \\ & + J1(J3 - J2) + J1 \cdot J3 \cos(2\pi k) + 2J2(J2 - 2J3)) \\ & + (A - J1 + 2J2 - 4J3)^2 - \cos^2(\pi k) (16J3^2 \cos^2(\pi h) \cos^2(\pi L) + J1^2) \Big) \Big]^{1/2}, \end{aligned} \quad (52)$$

Численные результаты также позволяют учесть антисимметричный обмен ожидаемый в PbFeVO_4 в связи с наблюдаемыми аномалиями в кривых восприимчивости [131], однако их подробный анализ выходит за пределы диссертационной работы. В пренебрежении магнон-магнонными взаимодействиями спектр 2М рассеяния пропорционален удвоенной по энергии плотности одно-магнонных состояний, которая вычисляется как интеграл от обратной нормы градиента поверхностей постоянной энергии [5; 58], см. выражение (53).

$$DOS = \int_{\omega(h,k,l)=\varepsilon} \frac{dS}{|\nabla \omega(h,k,l)|}. \quad (53)$$

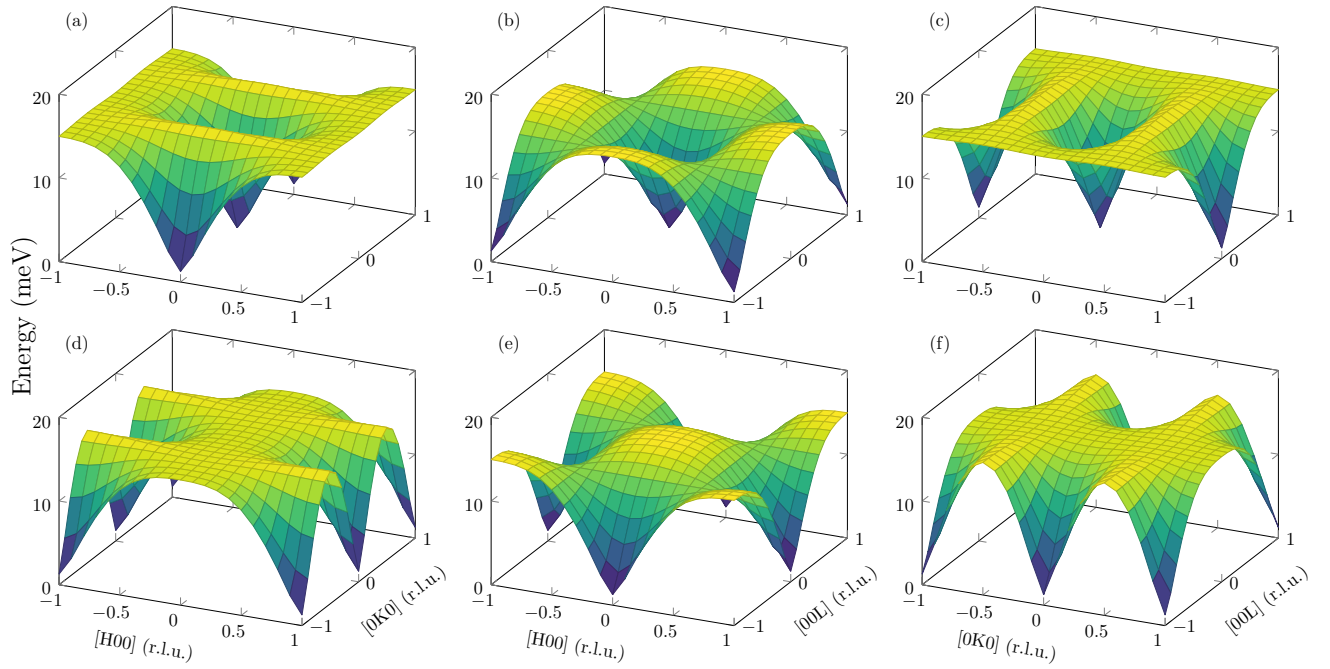


Рисунок 33 — Дисперсионные поверхности спиновых волн PbFeVO_4 для высокосимметричных плоскостей. а-с) для “акустического” магнона. d-f) для “оптического” магнона.

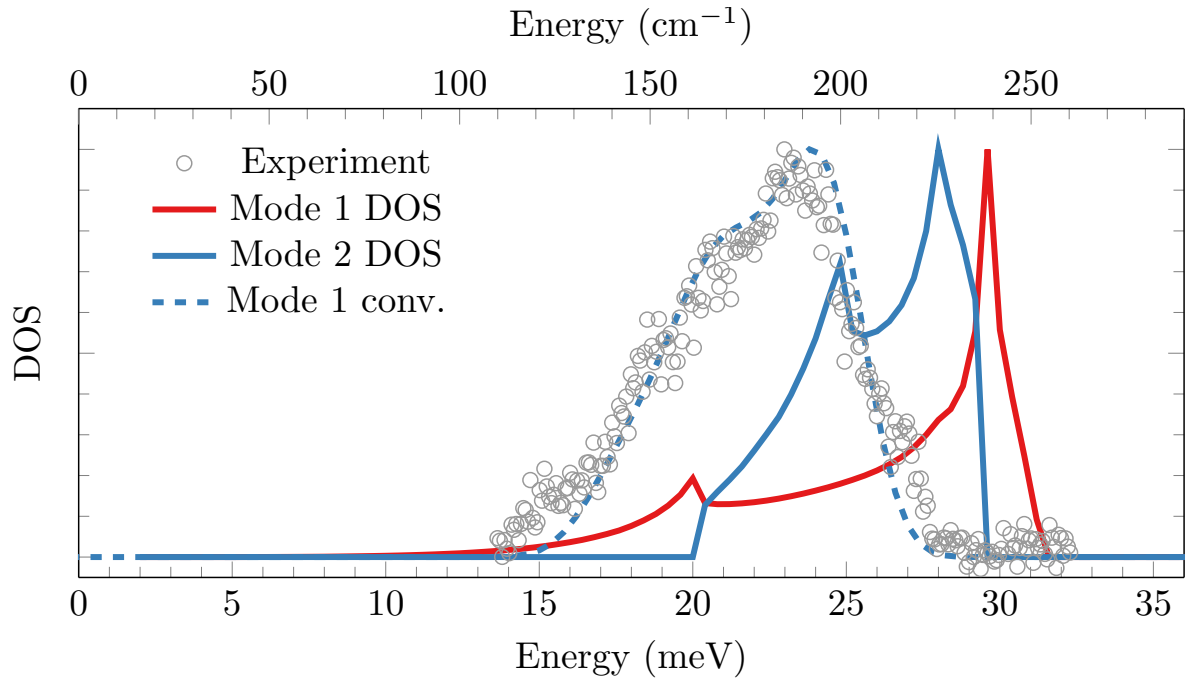


Рисунок 34 — Сравнение экспериментального спектра двухмагнонного рассеяния (серые окружности, поляризация (bb) , фоновые линии вычтены) с одномагнонными плотностями состояний удвоенной энергии, показанными сплошными кривыми, вычислены согласно выражению (53). Штриховая кривая является сверткой с Гауссовой кривой полушириной 0.25 мэВ для учета эффекта магнон-магнонного взаимодействия.

Характерной особенностью PbFeVO_4 является то, что магнитное рассеяние сильно поляризовано и наблюдалось только в поляризациях (bb). Для объяснения возможно рассчитать правила отбора в рамках механизма двухмагنونного рассеяния Флэри-Лаудона [5]. Так как эффект пропорционален обменной постоянной, а J_1 практически на порядок превышает другие обмены, будем рассматривать упрощенный гамильтониан с учетом наиболее сильного обмена между ближайшими соседями:

$$\mathcal{H}_{Simplified} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_1 \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (54)$$

которому соответствует рамановский гамильтониан:

$$\mathcal{H}_{Raman} \propto \sum_{i,d} (\mathbf{e}_I \cdot \mathbf{d})(\mathbf{e}_S \cdot \mathbf{d}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+d}, \quad (55)$$

где $\mathbf{e}_I$ и $\mathbf{e}_S$ — векторы поляризации падающего и рассеянного света, соответственно, а $\mathbf{d}$ — векторы связывающие магнитные ионы. В случае учета только ближайших соседей, такими векторами являются $(0, -1/2, 0)$ и $(0, 1/2, 0)$ для иона железа в начале координат. Очевидно, что в этом случае конечная интенсивность рассеяния ожидается для полносимметричной конфигурации поляризаций вдоль магнитных цепей, а именно для (bb). Рассчитанные правила отбора, наравне с оценкой энергии, подтверждают двухмагنونную природу наблюдаемой в эксперименте полосы с максимумом вблизи 180 см^{-1} .

Альтернативным параметром оценки “суммы” обменных взаимодействий может служить парамагнитная температура Кюри, которая для различных кристаллографических осей PbFeVO_4 составляет $\Theta_a = -256$, $\Theta_b = -272$, $\Theta_c = -262$ К, а усредненная $\Theta = -263$ К. Метод вычисления Θ для сложноструктурных объектов с большим количеством неэквивалентных взаимодействий в приближении среднего поля описан в [126]. Для PbFeVO_4 можно записать:

$$\Theta = -\frac{NS(S+1)(J_1 z_1 \gamma_1 + J_2 z_2 \gamma_2 + J_3 z_3 \gamma_3)}{3N^2}, \quad (56)$$

где J — постоянные обменного взаимодействия (в К), z — количество соседей для каждого иона, связанного соответствующим обменом, γ — количество неэквивалентных обменов, N — количество неэквивалентных магнитных ионов в ячейке, $S = 5/2$ — спин иона Fe^{3+} .

Таким образом для оценки констант гамильтониана (48), используем следующий набор экспериментальных наблюдений:

- i) Частоту оптического магнона вблизи 100 см^{-1} ;
- ii) Энергию отсечки двухмаглонной полосы равную $\approx 225 \text{ см}^{-1}$.
- iii) Парамагнитную температуру Кюри $\Theta = -263 \text{ К}$ [131].
- iv) В качестве стартовых параметров используем обменные постоянные из работы [117]: $J1 = 1.81$, $J2 = 0.03447$, $J3 = 0.3361 \text{ мэВ}$.

Путем сравнения описанных величин с вычисленными согласно выражениям (52), (53) и (56) получим следующий набор констант: $J1 = 2.2045$, $J2 = 0.084$, $J3 = 0.2304$ и $A = -0.0016 \text{ мэВ}$.

Показано, что предложенная модель воспроизводит экспериментальные наблюдения, а именно частоты оптической маглонной моды и двухмаглонной полосы. Однако для дальнейшего анализа обменной структуры необходимо применение экспериментальных методов, способных прямо измерять дисперсию спиновых волн, например неупругого рассеяния нейтронов.

6.5 Краткие итоги

- Проведен магнитный симметричный анализ для PbFeVO_4 с пространственной группой $Pnma$ и волновым вектором магнитной структуры $\mathbf{k} = (0,0,0)$ для ионов в позициях $4a$. Установлено, что магнитной пространственной группой АФМ фазы является $Pnma$.
- Детально исследована динамика решетки монокристаллов, зарегистрировано 32 из 36 раман-активных фононов.
- Обнаружено спин-фононное взаимодействие, особенно ярко проявляющееся на A_g фононе вблизи 495 см^{-1} в виде его ужесточения на 2 см^{-1} . Наблюдалось проявление фонон-маглонного взаимодействия в области спектрального пересечения A_g фонона частотой 158 см^{-1} и двухмаглонной полосы в виде асимметричного резонанса.
- В спектрах рассеяния магнитоупорядоченной фазы зарегистрированы магнитные возбуждения с частотами 100 и 180 см^{-1} . Вычисления с использованием линейной теории спиновых волн позволили идентифицировать моды как оптический маглон и двухмаглонное возбуждение. По результатам экспериментов определены константы обменного взаимодействия и одноионной анизотропии.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Проведено детальное исследование динамики решетки монокристаллов $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, NiWO_4 , Ni_2NbBO_6 , 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 магнитостатических свойств и магнитной динамики NiWO_4 предложена обменная структура с учетом констант до третьего ближайшего соседа: $J1 = -1.166$, $J2 = -1.168$, $J3 = 3.501$ 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 магнитострикцией, приводящей к уменьшению объема ячейки. Проведен детальный симметричный анализ, установлена магнитная пространственная группа P_a2/c для NiWO_4 .
4. Показано, что характерная форма плотности магнонных стояний в Ni_2NbBO_6 ниже $T_N = 23.5$ К определяет двухмагнонные моды вблизи 84 и 113 см^{-1} . Используя результаты магнитного рассеяния света и известного поля спин-флор 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 см^{-1} наблюдалось

фонон-магнонное взаимодействие в виде существенного усиления интегральной интенсивности фононов.

5. Определена магнитная пространственная группа АФМ фазы PbFeVO_4 — $Pnma$. Рассчитаны кривые дисперсии спиновых волн. Показано, что возбуждения с частотами 100 и 180 см^{-1} являются оптическим магноном и двухмагнонной модой, соответственно.

Автор, в первую очередь, выражает благодарность и большую признательность научному руководителю Р. В. Писареву за мотивацию, опыт и научное руководство. Также автор благодарит весь коллектив лаб. Физики ферроиков ФТИ, в частности Л. А. Шелухина, А. М. Калашникову и Р. М. Дубровина за обсуждение результатов работы, конструктивную критику и удовольствие совместной работы, весь коллектив лаб. Оптических явлений в сегнетоэлектрических и магнитоупорядоченных кристаллах ФТИ, в частности С. Г. Нефедова, за помощь в экспериментах и плодотворные дискуссии. Автор желает поблагодарить В. Ю. Давыдова и А. Н. Смирнова за предоставленную возможность работы на прекрасной HORIBA T64000. Отдельно автор выражает большую признательность Д. А. Андрониковой и А. В. Азовцеву, в том числе и за вклад в написание настоящей диссертации, Р. В. Михайлову, М. Ю. Елизарову, сестре Ярослава, Беатриче и Лососю за вдохновение. Автор также благодарит всех своих соавторов и соэкспериментаторов, кто сделал настоящую работу возможной.

Список литературы

1. *Gomonay, E. V.* Spintronics of antiferromagnetic systems / E. V. Gomonay, V. M. Loktev // Low Temperature Physics. — 2014. — Т. 40, № 1. — С. 17—35.
2. Antiferromagnetic spintronics / V. Baltz, A. Manchon [и др.] // Reviews of Modern Physics. — 2018. — Т. 90, № 1.
3. Magnon spintronics / A. V. Chumak, V. I. Vasyuchka [и др.] // Nature Physics. — 2015. — Т. 11, № 6. — С. 453.
4. *Scott, J. F.* Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions / J. F. Scott // Reviews of Modern Physics. — 1974. — Т. 46, № 1. — С. 83.
5. *Fleury, P. A.* Scattering of light by one and two-magnon excitations / P. A. Fleury, R. Loudon // Physical Review. — 1968. — Т. 166, № 2. — С. 514.
6. *Lemmens, P.* Magnetic light scattering in low-dimensional quantum spin systems / P. Lemmens, G. Güntherodt [и др.] // Physics Reports. — 2003. — Т. 375, № 1. — С. 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. *Bloch, F.* Zur theorie des ferromagnetismus / F. Bloch // Zeitschrift für Physik. — 1930. — Т. 61, № 3/4. — С. 206—219.
9. *Smekal, A.* Zur Quantentheorie der Dispersion / A. Smekal // Naturwissenschaften. — 1923. — Т. 11, № 43. — С. 873—875.
10. *Compton, A. H.* A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements / A. H. Compton // Physical Review. — 1923. — Т. 21, № 5. — С. 483—502.
11. *Landsberg, G.* Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen / G. Landsberg, L. Mandelstam // Naturwissenschaften. — 1928. — Т. 16, № 28. — С. 557—558.
12. *Raman, C. V.* A new radiation / C. V. Raman // Indian J. Phys. — 1928. — Т. 2. — С. 389—398.

13. *Maiman, T. H.* Stimulated Optical Radiation in Ruby / T. H. Maiman // Nature. — 1960. — T. 187, № 4736. — C. 493—494.
14. *Weber, A.* He-Ne Laser as a Light Source for High-Resolution Raman Spectroscopy / A. Weber, S. P. S. Porto // JOSA. — 1965. — T. 55, № 8. — C. 1033—1034.
15. *Delhaye, M.* Interet de la concentration d'un faisceau laser pour l'excitation De l'effet Raman / M. Delhaye, M. Migeon // C. R. Acad. Sc. Paris. — 1966. — T. 262, № 24. — C. 1513.
16. *Rosasco, G. J.* Investigation of the Raman Spectra of Individual Micron Sized Particles Proceeding Abstracts / G. J. Rosasco, E. Etz // Fourth International Conference on Raman Spectroscopy, Brunswick, ME, USA. — 1974.
17. *Delhaye, M.* Laser Raman microprobe and microscope / M. Delhaye, P. Dhamelincourt // Proceeding Abstracts, Fourth international conference on Raman spectroscopy, Brunswick, ME, USA. — 1974.
18. *Zworykin, V. K.* The electrostatic electron multiplier / V. K. Zworykin, J. A. Rajchman // Proceedings of the IRE. — 1939. — T. 27, № 9. — C. 558—566.
19. *Boyle, W. S.* Charge coupled semiconductor devices / W. S. Boyle, G. E. Smith // Bell System Technical Journal. — 1970. — T. 49, № 4. — C. 587—593.
20. *Jha, S. S.* Theory of light scattering from electronic excitations in solids / S. S. Jha // Il Nuovo Cimento B (1965-1970). — 1969. — T. 63, № 1. — C. 331—354.
21. *Fleury, P. A.* Paramagnetic Spin Waves and Correlation Functions in NiF_2 / P. A. Fleury // Physical Review. — 1969. — T. 180, № 2. — C. 591.
22. *Moriya, T.* Theory of light scattering by magnetic crystals / T. Moriya // Journal of the Physical Society of Japan. — 1967. — T. 23, № 3. — C. 490—500.
23. *Elliott, R. J.* The possible observation of electronic Raman transitions in crystals / R. J. Elliott, R. Loudon // Physics Letters. — 1963. — T. 3, № 4. — C. 189—191.

24. *Devereaux, T. P.* Inelastic light scattering from correlated electrons / T. P. Devereaux, R. Hackl // Reviews of Modern Physics. — 2007. — T. 79, № 1. — C. 175—233.
25. *Parayanthal, P.* Raman scattering in alloy semiconductors: “spatial correlation” model / P. Parayanthal, F. H. Pollak // Physical review letters. — 1984. — T. 52, № 20. — C. 1822.
26. Observation of folded acoustic phonons in a semiconductor superlattice / C. Colvard, R. Merlin [и др.] // Physical Review Letters. — 1980. — T. 45, № 4. — C. 298.
27. Raman scattering from superconducting gap excitations in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / S. L. Cooper, M. V. Klein [и др.] // Physical Review B. — 1988. — T. 37, № 10. — C. 5920.
28. Study of the superconducting gap in $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (R= Y, Lu) single crystals by inelastic light scattering / I.-S. Yang, M. V. Klein [и др.] // Physical Review B. — 2000. — T. 62, № 2. — C. 1291.
29. *Campion, A.* Surface-enhanced Raman scattering / A. Campion, P. Kambhampati // Chemical society reviews. — 1998. — T. 27, № 4. — C. 241—250.
30. *Landsberg, G.* Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur / G. Landsberg, L. Mandelstam // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. — 1929. — T. 58, № 3. — C. 250—250.
31. *Ginzburg, V. L.* General theory of light scattering near phase transitions in ideal crystals / V. L. Ginzburg, A. A. Sobyenin [и др.] // Modern Problems in Condensed Matter Sciences. T. 5. — Elsevier, 1983. — C. 3—128.
32. *Balkanski, M.* Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon / M. Balkanski, R. F. Wallis [и др.] // Physical Review B. — 1983. — T. 28, № 4. — C. 1928.
33. *Suzuki, N.* Theory of spin-dependent phonon Raman scattering in magnetic crystals / N. Suzuki, H. Kamimura // Journal of the Physical Society of Japan. — 1973. — T. 35, № 4. — C. 985—995.
34. *Lockwood, D. J.* The spin-phonon interaction in FeF_2 and MnF_2 studied by Raman spectroscopy / D. J. Lockwood, M. G. Cottam // Journal of Applied Physics. — 1988. — T. 64, № 10. — C. 5876—5878.

35. Infrared spectroscopic study of CuO: Signatures of strong spin-phonon interaction and structural distortion / A. B. Kuz'menko, D. Van der Marel [и др.] // Physical Review B. — 2001. — Т. 63, № 9. — С. 094303.
36. Spin-phonon coupling in orthorhombic RMnO₃ (R= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y): A Raman study / J. Laverdiere, S. Jandl [и др.] // Physical Review B. — 2006. — Т. 73, № 21. — С. 214301.
37. X phase of MnWO₄ / I. Urcelay-Olabarria, E. Ressouche [и др.] // Physical Review B. — 2014. — Т. 90, № 2. — С. 024408.
38. Temperature-dependent Raman scattering study of multiferroic MnWO₄ / L. H. Hoang, N. T. M. Hien [и др.] // Journal of Raman Spectroscopy. — 2010. — Т. 41, № 9. — С. 1005—1010.
39. *Chen, X. K.* Evidence for a strong spin-phonon interaction in cupric oxide / X. K. Chen, J. C. Irwin [и др.] // Physical Review B. — 1995. — Т. 52, № 18. — R13130.
40. Spin dependent phonon Raman scattering in antiferromagnetic FePS₃ layer-type compound / M. Scagliotti, M. Jouanne [и др.] // Solid state communications. — 1985. — Т. 54, № 3. — С. 291—294.
41. Raman scattering in antiferromagnetic FePS₃ and FePSe₃ crystals / M. Scagliotti, M. Jouanne [и др.] // Physical Review B. — 1987. — Т. 35, № 13. — С. 7097.
42. Effects due to spin ordering in layered MPX₃ compounds revealed by inelastic light scattering / M. Balkanski, M. Jouanne [и др.] // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1987. — Т. 20, № 27. — С. 4397.
43. *Balkanski, M.* Magnetic ordering induced Raman scattering in FePS₃ and NiPS₃ layered compounds / M. Balkanski, M. Jouanne [и др.] // Pure and Applied Chemistry. — 1987. — Т. 59, № 10. — С. 1247—1252.
44. Lattice dynamics of layered MPX₃ (M= Mn, Fe, Ni, Zn; X= S, Se) compounds / M. Bernasconi, G. L. Marra [и др.] // Physical Review B. — 1988. — Т. 38, № 17. — С. 12089.
45. Raman spectroscopy of atomically thin two-dimensional magnetic iron phosphorus trisulfide (FePS₃) crystals / X. Wang, K. Du [и др.] // 2D Materials. — 2016. — Т. 3, № 3. — С. 031009.

46. Light Scattering by Spin Waves in FeF_2 / P. A. Fleury, S. P. S. Porto [и др.] // Physical Review Letters. — 1966. — Т. 17, № 2. — С. 84.
47. *Davies, R. W.* Spin-wave approach to two-magnon raman scattering in a simple antiferromagnet / R. W. Davies, S. R. Chinn [и др.] // Physical Review B. — 1971. — Т. 4, № 3. — С. 992.
48. *Chinn, S. R.* Two-Magnon Raman Scattering in KNiF_3 / S. R. Chinn, H. J. Zeiger [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1970. — Т. 41, № 3. — С. 894—895.
49. *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 [и др.] // Physical Review B. — 1971. — Т. 3, № 5. — С. 1709.
50. *Khater, A.* Spin cluster theory of light scattering in insulating spin glasses / A. Khater, M. G. Cottam // Solid state communications. — 1989. — Т. 71, № 1. — С. 53—56.
51. *Khater, A.* Surface light backscattering from semi-infinite disordered magnetic systems and applications to Fe_8B_2 / A. Khater, M. G. Cottam // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1989. — Т. 1, № 28. — С. 4667.
52. Неупругое рассеяние света на динамической доменной границе / С. О. Демокритов, А. И. Кирилук [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 1988. — Т. 48, № 5. — С. 267—270.
53. Light scattering from parallel-pump instabilities in yttrium iron garnet / W. Wettling, W. D. Wilber [и др.] // Physical review letters. — 1983. — Т. 51, № 18. — С. 1680.
54. Exchange coupling of ferromagnetic films across nonmagnetic interlayers / P. Swiatek, F. Saurenbach [и др.] // Journal of applied physics. — 1987. — Т. 61, № 8. — С. 3753—3755.
55. Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers / P. Grünberg, R. Schreiber [и др.] // Physical review letters. — 1986. — Т. 57, № 19. — С. 2442.
56. *Gosso, J.-P.* Raman scattering study of magnetic excitons in the 3-*d* diluted antiferromagnet $\text{Zn}_{1-c}\text{Co}_c\text{F}_2$ / J.-P. Gosso, P. Moch // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1986. — Т. 54. — С. 45—46.

57. Magnetoelectric excitations in multiferroic Ni_3TeO_6 / S. Skiadopoulou, F. Borodavka [и др.] // *Physical Review B*. — 2017. — Т. 95, № 18. — С. 184435.
58. Two-magnon scattering in the 5d all-in-all-out pyrochlore magnet $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ / T. M. H. Nguyen, L. J. Sandilands [и др.] // *Nature Communications*. — 2017. — Т. 8, № 1. — С. 251.
59. Raman Scattering from Higgs Mode Oscillations in the Two-Dimensional Antiferromagnet Ca_2RuO_4 / S.-M. Souliou, J. Chaloupka [и др.] // *Physical review letters*. — 2017. — Т. 119, № 6. — С. 067201.
60. *Litvin, D. B.* Magnetic Group Tables / D. B. Litvin // IUCr e-book. — 2013.
61. Symmetry-Based Computational Tools for Magnetic Crystallography / J. M. Perez-Mato, S. V. Gallego [и др.] // *Annual Review of Materials Research*. — 2015. — Т. 45. — С. 217—248.
62. ISODISPLACE: a web-based tool for exploring structural distortions / B. J. Campbell, H. T. Stokes [и др.] // *Journal of Applied Crystallography*. — 2006. — Т. 39, № 4. — С. 607—614.
63. Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков / Е. А. Туров, А. В. Колчанов [и др.]. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2001.
64. *Slater, J. C.* Cohesion in Monovalent Metals / J. C. Slater // *Physical Review*. — 1930. — Т. 35, № 5. — С. 509—529.
65. *Holstein, T.* Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet / T. Holstein, H. Primakoff // *Physical Review*. — 1940. — Т. 58, № 12. — С. 1098—1113.
66. *Dyson, F. J.* General Theory of Spin-Wave Interactions / F. J. Dyson // *Physical Review*. — 1956. — Т. 102, № 5. — С. 1217—1230.
67. *Haraldsen, J. T.* Spin rotation technique for non-collinear magnetic systems: application to the generalized Villain model / J. T. Haraldsen, R. S. Fishman // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Т. 21, № 21. — С. 216001.
68. *Petit, S.* Numerical simulations and magnetism / S. Petit // *École thématique de la Société Française de la Neutronique*. — 2011. — Т. 12. — С. 105—121.

69. *Toth, S.* Linear spin wave theory for single-Q incommensurate magnetic structures / S. Toth, B. Lake // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2015. — Т. 27, № 16. — С. 166002.
70. *Colpa, J. H. P.* Diagonalization of the quadratic boson hamiltonian / J. H. P. Colpa // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. — 1978. — Т. 93, № 3. — С. 327—353.
71. Spin-wave dynamics and exchange interactions in multiferroic $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ explored by inelastic neutron scattering / I. V. Golosovsky, A. K. Ovsyanikov [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2018. — Т. 451. — С. 443—449.
72. Electromagnon dispersion probed by inelastic X-ray scattering in LiCrO_2 / S. Tóth, B. Wehinger [и др.] // Nature Communications. — 2016. — Т. 7. — С. 13547.
73. The full magnon spectrum of yttrium iron garnet / A. J. Princep, R. A. Ewings [и др.] // npj Quantum Materials. — 2017. — Т. 2, № 1. — С. 63.
74. Spin dynamics and exchange interactions in CuO measured by neutron scattering / H. Jacobsen, S. M. Gaw [и др.] // Physical Review B. — 2018. — Т. 97, № 14. — С. 144401.
75. 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**, [et al.] // Physical Review B. — 2016. — Vol. 93, no. 13. — P. 134306.
76. *Менделеев, Д. И.* Основы химии / Д. И. Менделеев. — Типолитография И. А. Фролова, 1906.
77. *Pardo, J.* The crystal structure of nickel orthoborate, $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ / J. Pardo, M. Martinez-Ripoll [и др.] // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1974. — Т. 30, № 1. — С. 37—40.
78. Antiferromagnetism in $\text{Mn}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, and $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ / R. E. Newnham, R. P. Santoro [и др.] // physica status solidi (b). — 1966. — Т. 16, № 1. — K17—K19.
79. Magnetic properties of $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ single crystals / L. N. Bezmaternykh, S. N. Sofronova [и др.] // physica status solidi (b). — 2012. — Т. 249, № 8. — С. 1628—1633.

80. Crystal structure and magnetization of a $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ single crystal / N. V. Kazak, M. S. Platunov [и др.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2013. — T. 117, № 1. — С. 94—107.
81. 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**, [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, no. 17. — P. 174305.
82. *Wojdyr, M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program / M. Wojdyr // Journal of Applied Crystallography. — 2010. — T. 43, № 5. — С. 1126—1128.
83. Lattice and spin dynamics in a low-symmetry antiferromagnet NiWO_4 / **M. A. Prosnikov**, V. Y. Davydov, [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, no. 1. — P. 014428.
84. Ferroelectric polarization flop in a frustrated magnet MnWO_4 induced by a magnetic field / K. Taniguchi, N. Abe [и др.] // Physical review letters. — 2006. — T. 97, № 9. — С. 097203.
85. Time-resolved imaging of magnetoelectric switching in multiferroic MnWO_4 / T. Hoffmann, P. Thielen [и др.] // Physical Review B. — 2011. — T. 84, № 18. — С. 184404.
86. *Quintana-Melgoza, J. M.* Synthesis and characterization of NiWO_4 crystals / J. M. Quintana-Melgoza, J. Cruz-Reyes [и др.] // Materials Letters. — 2001. — T. 47, № 4. — С. 314—318.
87. *Keeling, R. O.* The structure of NiWO_4 / R. O. Keeling // Acta Crystallographica. — 1957. — T. 10, № 3. — С. 209—213.
88. *Weitzel, H.* Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten / H. Weitzel // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 1976. — T. 144, № 1—6. — С. 238—258.
89. *Wilkinson, C.* The magnetic structures of NiWO_4 and CoWO_4 / C. Wilkinson, M. J. Sprague // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 1977. — T. 145, № 1—6. — С. 96—107.
90. Low Frequency Excitations in Antiferromagnetic Tungstates (NiWO_4 , CoWO_4) / V. V. Eremenko, V. M. Naumenko [и др.] // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. — 1974. — T. 22, № 12. — С. 1069—1072.

91. Synchrotron-based far-infrared spectroscopy of nickel tungstate / A. Kalinko, A. Kuzmin [и др.] // Low Temperature Physics. — 2016. — Т. 42, № 7. — С. 705—709.
92. UV-VUV synchrotron radiation spectroscopy of NiWO_4 / A. Kuzmin, V. Pankratov [и др.] // Low Temperature Physics. — 2016. — Т. 42, № 7. — С. 694—698.
93. *Eremenko, V. V.* Domain structure induced by a strong magnetic field in monoclinic antiferromagnet NiWO_4 / V. V. Eremenko, K. L. Dudko [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1979. — Т. 50, B11. — С. 7754—7756.
94. *Dudko, K. L.* Low symmetry exhibited during the spin-flop phase transition in antiferromagnetic NiWO_4 / K. L. Dudko, N. V. Gapon // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1980. — Т. 15. — С. 443—444.
95. Magnetization and resonance in orthorhombic antiferromagnets with the Dzyaloshinsky interaction (CoWO_4) / V. M. Gredescul, S. A. Gredescul [и др.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1972. — Т. 33, № 4. — С. 859—880.
96. *Kuzmin, A.* Local structure and vibrational dynamics in NiWO_4 / A. Kuzmin, J. Purans [и др.] // Ferroelectrics. — 2001. — Т. 258, № 1. — С. 21—30.
97. *Kuzmin, A.* First-principles LCAO study of phonons in NiWO_4 / A. Kuzmin, A. Kalinko [и др.] // Open Physics. — 2011. — Т. 9, № 2. — С. 502—509.
98. Simple oxo-compounds of tungsten (oxotungstates): Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 7F: Key Elements: $d4$ – $d8$ -Elements in Springer Materials / W. Pies, A. Weiss [и др.].
99. Magnetic properties of a number of divalent transition metal tungstates, molybdates and titanates / L. G. Van Uitert, R. C. Sherwood [и др.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1964. — Т. 25, № 12. — С. 1447—1451.
100. Successive Magnetic Phase Transitions and Multiferroicity in the Spin-One Triangular-Lattice Antiferromagnet $\text{Ba}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ / J. Hwang, E. S. Choi [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Т. 109, № 25. — С. 257205.
101. *Yamada, I.* Light scattering from magnetic-energy fluctuations in the one-dimensional Heisenberg antiferromagnet KCuF_3 / I. Yamada, H. Onda // Physical Review B. — 1994. — Т. 49, № 2. — С. 1048.

102. Spontaneous decays of magneto-elastic excitations in non-collinear antiferromagnet (Y, Lu)MnO₃ / J. Oh, M. D. Le [и др.] // Nature Communications. — 2016. — Т. 7. — С. 13146.
103. *Lake, B.* A dimer theory of the magnetic excitations in the ordered phase of the alternating-chain compound / B. Lake, R. A. Cowley [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1997. — Т. 9, № 49. — С. 10951.
104. *Skorobogatova, I. V.* Effect of antiferromagnetic ordering on absorption spectrum of nickel tungstate / I. V. Skorobogatova, A. I. Zvyagin // Optika i Spektroskopiya. — 1972. — Т. 33, № 3. — С. 594—596.
105. Magnetic dynamics and spin-phonon coupling in the antiferromagnet Ni₂NbBO₆ / **M. A. Prosnikov**, A. N. Smirnov, [et al.] // Physical Review B. — 2018. — Vol. 98, no. 10. — P. 104404.
106. *Wanklyn, B. M.* Flux growth of crystals of some magnetic oxide materials: Mn₇SiO₁₂, CuO, MCr₂O₄, MTiO₃, Ni₂NbBO₆, MMoO₄ and Li₂M₂(MoO₄)₃, (M= Mn, Co, Ni) / B. M. Wanklyn, F. R. Wondre [и др.] // Journal of Materials Science. — 1976. — Т. 11, № 9. — С. 1607—1614.
107. The structure of dinickel niobium (V) boron oxide Ni₂NbBO₆ / G. B. Ansell, M. E. Leonowicz [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1982. — Т. 38, № 3. — С. 892—893.
108. *Borromei, R.* Low-Temperature Absorption Spectrum of Ni²⁺ Ion in Single Crystals of Ni₂NbBO₆ / R. Borromei, E. Cavalli // physica status solidi (b). — 1984. — Т. 123, № 2. — С. 679—689.
109. Antiferromagnetism of Ni₂NbBO₆ with $S = 1$ dimer quasi-one-dimensional armchair chains / G. Narsinga Rao, V. N. Singh [и др.] // Phys. Rev. B. — 2015. — Т. 91, № 1. — С. 014423.
110. *West, J. XX.* The structure of norbergite / J. West, W. H. Taylor // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 1929. — Т. 70, № 1—6. — С. 461—474.
111. *Diehl, R.* Refinement of the crystal structure of Fe₃BO₆ / R. Diehl, G. Brandt // Acta Crystallographica B. — 1975. — Т. 31, № 6. — С. 1662—1665.

112. *Navarro, H.* Raman scattering from phonons and magnons in antiferromagnetic Fe_3BO_6 / H. Navarro, J. E. Potts [и др.] // Solid state communications. — 1984. — Т. 50, № 4. — С. 331–333.
113. *Lever, A. B. P.* Inorganic electronic spectroscopy / A. B. P. Lever. — 2-е изд. — Amsterdam : Elsevier, 1984.
114. *Burns, R. G.* Mineralogical applications of crystal field theory. Т. 5 / R. G. Burns. — Cambridge University Press, 1993.
115. *Hugel, J.* Nature of the NiO absorption edge within a spin polarized band scheme / J. Hugel, M. Belkhir // Solid State Communications. — 1990. — Т. 73, № 2. — С. 159–162.
116. Magnetic properties and energy-mapping analysis / H. Xiang, C. Lee [и др.] // Dalton Trans. — 2012. — Т. 42, № 4. — С. 823–853.
117. *Koo, H.-J.* Density functional investigation of the magnetic properties of PbMBO_4 (M= Cr, Mn, Fe) / H.-J. Koo, M.-H. Whangbo // Solid State Communications. — 2009. — Т. 149, № 15. — С. 602–604.
118. *Goodenough, J. B.* Magnetism and the Chemical Bond / J. B. Goodenough. — Interscience, New York, 1966.
119. *Streltsov, S. V.* Orbital physics in transition metal compounds: new trends / S. V. Streltsov, D. I. Khomskii // Physics-Uspekhi. — 2017. — Т. 60, № 11.
120. *Voigt, C.* Temperature dependence of the magnetic susceptibility of Fe_3BO_6 / C. Voigt, D. Bonnenberg // Physica B+C. — 1975. — Т. 80, № 1–4. — С. 439–443.
121. *Jun, L.* FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates / L. Jun, X. Shuping [и др.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 1995. — Т. 51, № 4. — С. 519–532.
122. *Lan, T.* Phonon anharmonicity of rutile TiO_2 studied by Raman spectrometry and molecular dynamics simulations / T. Lan, X. Tang [и др.] // Physical Review B. — 2012. — Т. 85, № 9. — С. 094305.
123. Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide / E. Aytaç, B. Debnath [и др.] // Applied Physics Letters. — 2017. — Т. 111, № 25. — С. 252402.

124. Spin-phonon coupling in antiferromagnetic chromium spinels / T. Rudolf, C. Kant [и др.] // New Journal of Physics. — 2007. — Т. 9, № 3. — С. 76.
125. *Reiter, G. F.* Light scattering from energy fluctuations in magnetic insulators / G. F. Reiter // Physical Review B. — 1976. — Т. 13, № 1. — С. 169.
126. Evaluating the Curie-Weiss Temperature of a Magnetic System Composed of Nonequivalent Magnetic Ions in Terms of Spin Exchange Constants / K. H. Lee, J. Y. Lee [и др.] // Bulletin of the Korean Chemical Society. — 2014. — Т. 35, № 5. — С. 1277–1278.
127. Lattice and magnetic dynamics of a quasi-one-dimensional chain antiferromagnet PbFeBO_4 / **M. A. Prosnikov**, A. N. Smirnov, [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2016. — Vol. 29, no. 2. — P. 025808.
128. *Taylor, W. H.* XXVIII. The structure of sillimanite and mullite / W. H. Taylor // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 1928. — Т. 68, № 1–6. — С. 503–521.
129. *Burnham, C. W.* Refinement of the crystal structure of sillimanite / C. W. Burnham // Zeitschrift für Kristallographie. — 1963. — Т. 118, № 1/2. — С. 127–148.
130. Synthesis, crystal structure, crystal chemistry, and magnetic properties of PbMBO_4 (M= Cr, Mn, Fe): a new structure type exhibiting one-dimensional magnetism / H. Park, R. Lam [и др.] // Chemistry of materials. — 2003. — Т. 15, № 8. — С. 1703–1712.
131. Magnetic and dielectric properties of the PbFeBO_4 single crystal / A. Pankrats, K. Sablina [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2014. — Т. 353. — С. 23–28.
132. Ferromagnetism and strong magnetic anisotropy of the PbMnBO_4 orthoborate single crystals / A. Pankrats, K. Sablina [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2016. — Т. 414. — С. 82–89.
133. Peculiarities of a magnetic transition in a quasi-one-dimensional ferromagnet PbMnBO_4 / A. Pankrats, M. Kolkov [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — Т. 471. — С. 416–422.

- 134. Intra-chain superexchange couplings in quasi-1D 3d transition-metal magnetic compounds / H. Xiang, Y. Tang [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2016. — Т. 28, № 27. — С. 276003.
- 135. Anisotropic lattice thermal expansion of PbFeBO_4 : A study by X-ray and neutron diffraction, Raman spectroscopy and DFT calculations / M. M. Murshed, C. B. Mendive [и др.] // Materials Research Bulletin. — 2014. — Т. 59. — С. 170—178.
- 136. *Fano, U.* Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts / U. Fano // Physical Review. — 1961. — Т. 124, № 6. — С. 1866.
- 137. *Haldane, F. D. M.* Spontaneous dimerization in the $S = 1/2$ Heisenberg antiferromagnetic chain with competing interactions / F. D. M. Haldane // Physical Review B. — 1982. — Т. 25, № 7. — С. 4925.
- 138. *White, R. M.* Diagonalization of the Antiferromagnetic Magnon-Phonon Interaction / R. M. White, M. Sparks [и др.] // Physical Review. — 1965. — Т. 139, 2A. — А450—А454.