

На правах рукописи

**КАЩЕНКО Михаил Алексеевич**

**Спектроскопия мультиферроиков: взаимодействие решеточных, спиновых и электронных возбуждений в ферроборатах  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R=Gd, Tb$ ) и манганитах  $RMnO_3$  ( $R=Tb, Dy$ )**

Специальность: 01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Троицк – 2016

Работа выполнена в отделе спектроскопии твердого тела Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) и на кафедре нанооптики и спектроскопии Московского физико-технического института (МФТИ)

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
КЛИМИН Сергей Анатольевич,  
ИСАН, ведущий научный сотрудник отдела  
спектроскопии твердого тела

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, доцент,  
РЯБОЧКИНА Полина Анатольевна,  
Национальный исследовательский Мордовский  
государственный университет им. Н.П. Огарёва,  
главный научный сотрудник

доктор физико-математических наук, доцент,  
ГОРШУНОВ Борис Петрович,  
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
заведующий лабораторией субмиллиметровой  
диэлектрической спектроскопии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Московский государственный университет имени  
М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится 20 октября 2016 г. в 15 час. 45 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.014.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института спектроскопии и на сайте ИСАН по адресу: [http://isan.troitsk.ru/ru/diss\\_sovet.php](http://isan.troitsk.ru/ru/diss_sovet.php).

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим направлять на адрес диссертационного совета.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество лица, представившего отзыв, почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой является указанное лицо, и должность в этой организации (выдержка из Положения о порядке присуждения ученых степеней).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук

Каримуллин К.Р.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

В последнее десятилетие наблюдается значительный рост интереса к поиску и исследованию новых мультиферроиков. Впервые термин «мультиферроик» был предложен Гансом Шмидом (Schmid) в 1994 году [1], для обозначения класса соединений, в которых сосуществуют по крайней мере два «ферро-» параметра порядка, от английских слов: ferromagnetic (ферромагнетик), ferroelastic (сегнетоэластик), ferroelectric (сегнетоэлектрик). Более узкий класс таких соединений под термином «сегнетомагнетики» берет начало с 1961 года, когда в группе Г. А. Смоленского [2] были синтезированы и проведены измерения сегнетомагнитных свойств поликристаллических, а затем монокристаллических образцов  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ . Маленькая величина магнитоэлектрического (МЭ) эффекта и низкие температуры его наблюдения препятствовали практическому применению мультиферроиков, что существенно затормозило их исследование. Однако, новые материалы, открытые за последнее десятилетие, с комнатной температурой МЭ эффекта, позволили надеяться на большие перспективы в этой области. Это значительно увеличило интерес исследователей к мультиферроикам и дало толчок к пониманию физики таких материалов. Не в последнюю очередь это было обусловлено исследованиями ферроборатов и орторомбических манганитов, в которых был обнаружен сильный магнитоэлектрический эффект.

В традиционных материалах, относящихся к первому типу мультиферроиков, электрическое и магнитное упорядочение происходит независимо друг от друга (например, в монокристаллах  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ ). Их историческими преемниками являются мультиферроики второго рода, в которых сегнетоэлектричество является магнитно-индуцированным. К последнему типу относят и изучаемые в данной работе соединения. Сложная диаграмма состояний таких соединений обнаруживает сильную взаимосвязь различных степеней свободы, которая приводит к интересным эффектам их взаимодействий. К таким эффектам можно отнести переключение электрической поляризации внешним магнитным полем и намагниченности – электрическим полем, электродипольно активный магнон – электромагнон.

Интерес к мультиферроикам велик. Их исследуют разнообразными методами. Эти исследования показывают, что как в ферроборатах, так и в манганитах, изменения, происходящие в магнитной подсистеме, затрагивают и все остальные подсистемы: зарядовую, решеточную, электронную, как во внешнем поле, так и при спонтанных магнитных фазовых переходах. Пожалуй, именно в мультиферроиках эти эффекты становятся вполне наблюдаемыми в эксперименте. Это вызывает большой интерес, желание разобраться в механизмах взаимодействий и найти способы применения наблюдаемых эффектов на практике. В то же время следует отметить недостаточное количество информации об энергетических состояниях как редкоземельных (РЗ) ионов, так и фононных мод. В частности, интерпретация спектров в терагерцовой области, где были обнаружены электромагноны, страдает от недостатка данных о штарковских энергиях РЗ ионов. Интерпретация низкотемпературных особенностей термо-динамических характеристик также может упроститься, если будут известны низкоэнергетические состояния кристаллов. В данной работе были применены методы оптической спектроскопии для исследования энергетических состояний и взаимодействия возбуждений разного типа в некоторых представителях мультиферроиков двух широко исследуемых семейств мультиферроиков – РЗ ферроборатов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и перовскито-подобных РЗ манганитов  $R\text{MnO}_3$ .

**Целью диссертационной работы** являлось исследование спектральных свойств в области фононов и  $f$ - $f$  переходов РЗ элементов, а также обнаружение спектральных эффектов, связанных с взаимодействием различных степеней свободы (магнитной, решеточной, электронной) в мультиферроиках  $R\text{MnO}_3$  ( $R = \text{Dy}, \text{Tb}$ ) и  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}$ ).

**Основными задачи диссертационной работы:**

1. Исследование спектров отражения в поляризованном свете мультиферроиков  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в дальней и средней ИК-областях в широком диапазоне температур.
2. Нахождение параметров ИК-фононных мод мультиферроиков  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  с применением модели Друде-Лоренца.

3. Поиск проявлений взаимодействия фононов с электронными  $f$ -возбуждениями РЗ ионов.
4. Исследование температурно-зависимых спектров поглощения  $\text{DyMnO}_3$  и  $\text{TbMnO}_3$  в области электронных  $f$ - $f$  переходов РЗ элементов.
5. Построение схем штарковских уровней ионов  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в мультиферроиках  $\text{DyMnO}_3$  и  $\text{TbMnO}_3$ , соответственно.
6. Моделирование на основе спектроскопических данных вклада РЗ иона в магнитную восприимчивость, теплоемкость, коэффициент теплового расширения (КТР)  $\text{DyMnO}_3$  и  $\text{TbMnO}_3$  и сравнение с существующими литературными данными.
7. Построение температурной зависимости магнитного момента крамерсовского иона диспрозия с использованием экспериментальных спектроскопических данных для  $\text{DyMnO}_3$ .

### **Научная новизна**

1. Впервые получена полная информация об ИК активных фононах  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .
2. Обнаружено усиление ангармонизма вблизи магнитного фазового перехода в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Это является указанием на существенное спин-фононное взаимодействие, возникающее при магнитном упорядочении.
3. Обнаружены связанные электрон-фононные моды в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .
4. Впервые получена схема штарковских уровней ионов  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в мультиферроиках  $\text{DyMnO}_3$  и  $\text{TbMnO}_3$ , соответственно.
5. Впервые получена информация о температурном поведении магнитных моментов иона диспрозия в  $\text{DyMnO}_3$  с использованием модели основного дублета  $\text{Dy}^{3+}$ , на основании спектроскопических экспериментальных данных.
6. Выявлены механизмы магнитных взаимодействий с участием РЗ иона в кристаллах  $\text{DyMnO}_3$ . Обмен между диспрозием и марганцем осуществляется за счет взаимодействия Дзялошинского-Мория. Упорядочение диспрозия осуществляется за счет симметричного обмена Dy-Dy.
7. Показано, что широкий пик в температурной зависимости теплоемкости при  $T = 5$  К и широкая особенность в магнитной восприимчивости с максимумом при  $T = 8$  К в  $\text{DyMnO}_3$  являются аномалиями типа Шоттки, обусловленными расщеплением основного крамерсовского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$ .

8. Показано, что особенность в температурной зависимости КТР при температуре  $T = 80\text{K}$  обусловлена наличием первого возбужденного уровня иона  $\text{Tb}^{3+}$  с энергией  $128\text{ см}^{-1}$ .

### **Научная и практическая значимость**

1. Полученные в работе штарковские уровни  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  могут быть использованы для нахождения волновых функций РЗ ионов в рамках теории кристаллического поля (КП), а также других моделей, в частности, модели, описывающей поведение электромагнонов и их взаимодействие с электронными состояниями.
2. Моделирование вклада РЗ иона в теплоемкость и восприимчивость соединения  $\text{DyMnO}_3$  выявляет природу различных аномалий в термодинамических характеристиках.
3. Найденные в данном исследовании параметры ИК активных фононов могут быть использованы в моделях, описывающих взаимодействие решетки с другими степенями свободы кристаллов, например, электрон-фононное взаимодействие.

### **Достоверность полученных результатов обеспечивается:**

1. Воспроизводимостью экспериментальных данных при неоднократных измерениях оптических спектров, а также применением зарекомендовавших себя физических методик и использованием современного оборудования и измерительных приборов.
2. Хорошим согласием полученных экспериментальных данных с ранее опубликованными результатами других авторов, полученными другими методами.

### **Методы исследования**

Спектроскопия пропускания и отражения исследуемых соединений в широком интервале температур, в том числе в поляризованном свете. Моделирование спектров отражения и вклада РЗ иона в термодинамические свойства. Моделирование вклада РЗ иона в термодинамические характеристики с использованием спектроскопических экспериментальных данных.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Из анализа температурно-зависимых спектров отражения определены параметры ИК – активных фононов в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  для двух структурных фаз, R32 и R3<sub>1</sub>21. Впервые наблюдались связанные электрон-фононные моды в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , возникающие за счет взаимодействия электронных возбуждений иона  $\text{Tb}^{3+}$  и фононной моды симметрии E.
2. Из анализа широкодиапазонных спектров поглощения  $\text{DyMnO}_3$  и  $\text{TbMnO}_3$  найдены энергии штарковских уровней ионов  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , соответственно.
3. Выявлены механизмы магнитных взаимодействий с участием R3 иона в кристаллах  $\text{DyMnO}_3$ . Обмен между диспрозием и марганцем осуществляется за счет взаимодействия Дзялошинского-Мория. Упорядочение диспрозия осуществляется за счет симметричного обмена Dy-Dy.

### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты работы были опубликованы в четырех статьях [A1-A4], входящих в перечень научных изданий ВАК Минобрнауки РФ. Из них три публикации в международных журналах [A1, A3, A4] и одна публикация в российском журнале [A2]. Кроме того, результаты работы были доложены на российских и международных конференциях [B1-B12].

### **Личный вклад автора**

Все результаты, полученные в диссертации, получены лично автором или в соавторстве с научным руководителем.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка публикаций автора, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 129 страниц, включая 54 рисунка, 16 таблиц и 2 приложения. Список литературы содержит 103 наименования.

## Основное содержание диссертации

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы. Приводятся основные положения диссертации, дается краткая аннотация результатов, изложенных в каждой из последующих глав.

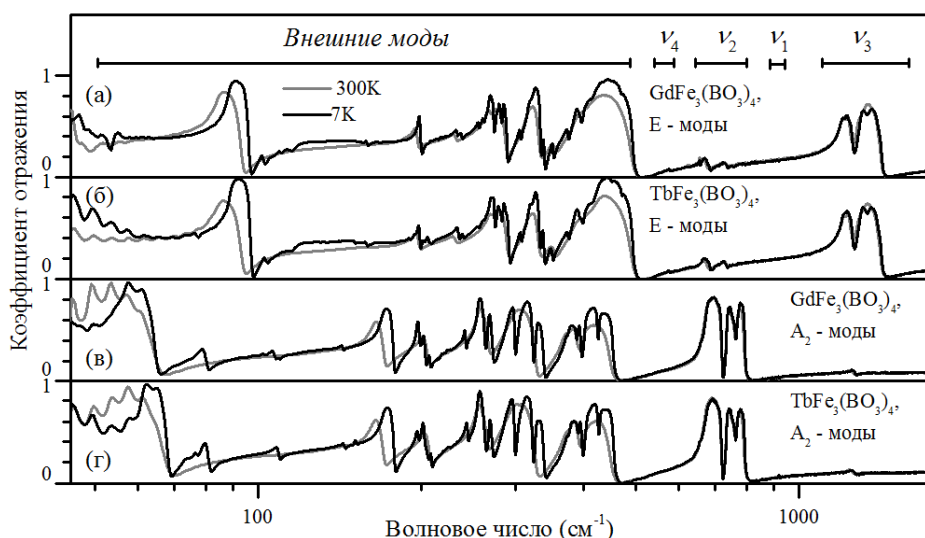
В **первой главе** приведен обзор литературы, посвященной исследованиям ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R=Gd, Tb$ ) и манганитов  $RMnO_3$  ( $R=Tb, Dy$ ). В нем содержится информация, необходимая для обоснования и интерпретации проведенных автором исследований. В параграфе 1.1 подробно рассмотрена кристаллическая структура перовскитоподобных манганитов, их магнитных, сегнетоэлектрических и термодинамических, а также оптических свойств. Обоснована необходимость исследования f-f переходов РЗ ионов в манганитах. В параграфе 1.2 приведен обзор структурных, магнитных, магнитоэлектрических и оптических свойств РЗ ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$ . Приведены экспериментальные факты, подтверждающие сильную взаимосвязь магнитной, зарядовой и решеточной степеней свободы в этих соединениях. Обоснована необходимость исследования фононного спектра и выбрана пара соединений (с  $R=Gd, Tb$ ) для выявления эффектов электрон-фононного взаимодействия. В параграфе 1.3 рассмотрена схематическая диаграмма расщепления энергетических уровней в кристаллах активированных редкоземельными ионами. В отдельном параграфе (п. 1.4) был представлен обзор работ по оптической спектроскопии магнитных кристаллов с РЗ ионами. Наглядно показано, что спектроскопические данные позволяют делать выводы о механизмах взаимодействий и о влиянии РЗ иона на физические свойства исследуемых объектов. Рассмотрены примеры применения моделей молекулярного поля и основного дублета, а также расчета вклада РЗ иона в магнитную восприимчивость и теплоемкость кристаллов на основании экспериментально измеренного расщепления основного дублета.

Во **второй главе** обсуждаются применяемые в работе экспериментальные приборы и методики. В параграфе 2.1 рассмотрены принципы работы интерферометра Майкельсона. Основные характеристики и особенности прибора Bruker IFS 125 HR изложены в параграфе 2.2. В параграфе 2.3 описано устройство криостата замкнутого цикла CryoMech ST



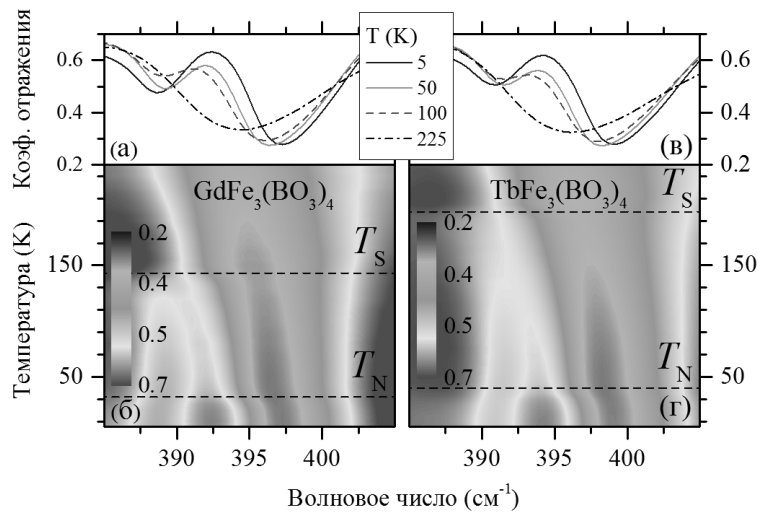
403, задействованного в низкотемпературных измерениях исследуемых образцов. В параграфе 2.4 изложен процесс измерения и обработки спектров отражения образцов  $GdFe_3(BO_3)_4$  и  $TbFe_3(BO_3)_4$ . В последнем параграфе второй главы приведена информация о методах синтеза и особенностях подготовки к измерениям исследуемых образцов.

В третьей главе излагаются результаты исследования спектров отражения ориентированных монокристаллов ферроборатов  $GdFe_3(BO_3)_4$  и  $TbFe_3(BO_3)_4$  в поляризованном свете и широком температурном интервале. В параграфе 3.1 приведены основные результаты теоретико-группового анализа для высокотемпературной (R32) и низкотемпературной (P3<sub>1</sub>21) фаз соединений  $TbFe_3(BO_3)_4$  и  $GdFe_3(BO_3)_4$ , необходимые для анализа спектров отражения. В параграфе 3.2 дано общее описание полученных спектров отражения (рис. 1) и показано, что наблюдаемые спектры находятся в удовлетворительном согласии выводами теоретико-группового анализа для обеих структурных фаз. Далее описано моделирование спектров отражения (п. 3.3) с применением модели Друде-Лоренца (в программе RefFit) и приведены полученные значения параметров фононов симметрии A<sub>2</sub> и E. В данной работе впервые был получен полный набор параметров (частоты, ТО-ЛО расщепления, затухания) ИК-фононов для двух структурных фаз: высокотемпературной R32 и низкотемпературной P-3<sub>1</sub>21, для соединений  $GdFe_3(BO_3)_4$  и  $TbFe_3(BO_3)_4$ .



**Рис. 1.** Спектры отражения  $GdFe_3(BO_3)_4$  (а,в) и  $TbFe_3(BO_3)_4$  (б,г) в поляризации E⊥c (а,б) и E∥c (в,г) при комнатной температуре (серые линии) и 7 К (черные линии). В верхней части рисунка схематически показаны спектральные области, соответствующие внутренним и внешним колебаниям молекулярных комплексов  $BO_3$ .

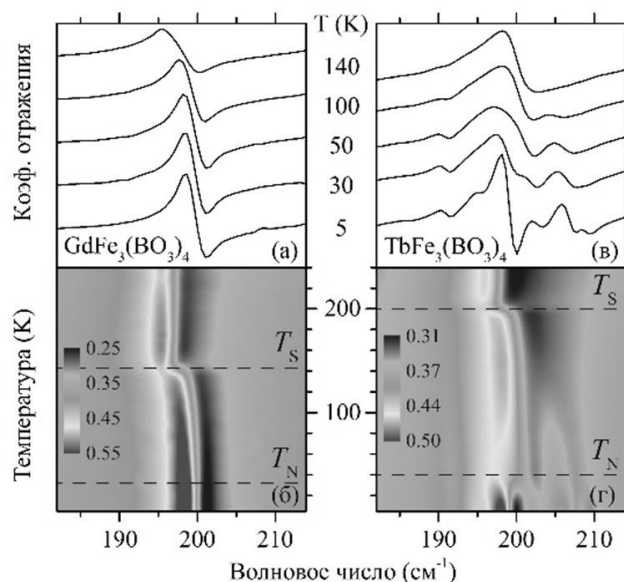
В п 3.4 рассмотрено поведение фононного спектра при структурном фазовом переходе в исследуемых ферроборатах. При температурах 148 К и 199 К в спектрах отражения  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , соответственно, происходит резкое смещение частот фононных мод и появляется большое количество новых мод. Изменения, происходящие при структурном фазовом переходе в спектрах ИК-отражения, позволили подтвердить вывод о классификации перехода как структурного перехода первого рода близкого ко второму. Используя экспериментальные значения изменения частоты в области 293 - 90 К, была получена оценка коэффициентов Грюнайзена для нескольких изолированных колебательных мод, которые уже существуют в высокотемпературной фазе  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Не характерные для других соединений, большие значения коэффициентов Грюннейзена полученные для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , объяснены наличием сильного ангармонизма, который приводит к существенному росту констант затухания  $\gamma(T)$  фононов вблизи фазового перехода.



**Рис. 2.** (а,в) Спектры отражения в спектральном диапазоне 385 - 405  $\text{cm}^{-1}$  в поляризации  $\pi$  ( $\mathbf{E}||\mathbf{c}$ ) и (б,г) соответствующие им карты интенсивности с частотой и температурой по осям для (а,б)  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и (в,г)  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Обнаруженное усиление ангармонизма происходит не только вблизи структурного, но и вблизи магнитного фазового перехода, что позволило сделать заключение о сильной связи магнитной и решеточной степени свободы (спин-фононное взаимодействие). Другим указанием на такую связь являлся явный сдвиг частоты большинства ИК-активных фононных мод в спектрах отражения при температуре магнитного упорядочения ( $T_N = 40$  К для  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $T_N = 32$  К для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ), см. рис. 2. В новых модах,

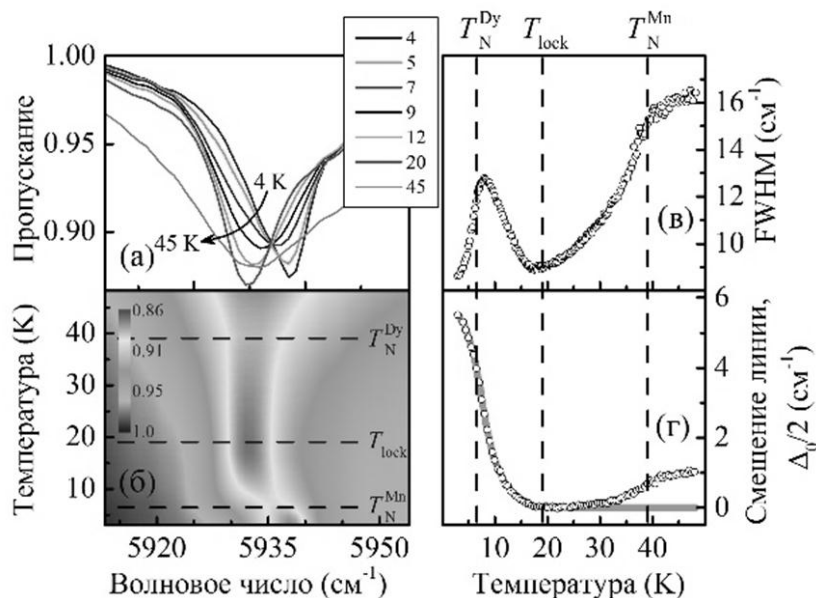
возникающих при температуре структурного перехода  $T_S$ , наблюдается взаимодействие с модами высокотемпературной структурной фазы, проявляющееся как перекачка интенсивностей между модами и расталкивание соседних мод.



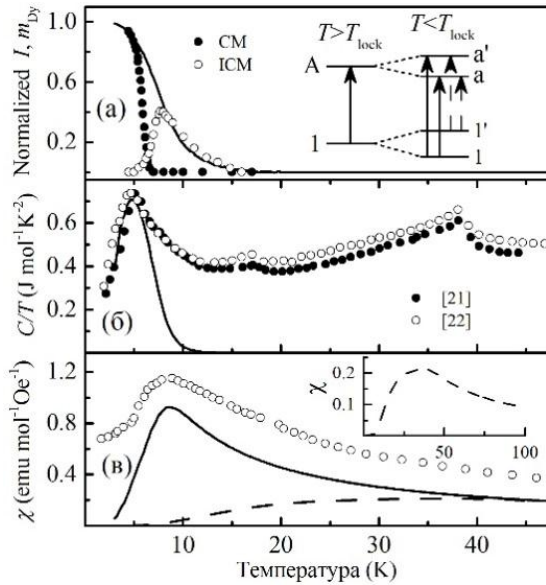
**Рис. 3.** а,в) Спектры отражения в поляризации  $E \perp c$  в области фонона с частотой порядка  $200 \text{ см}^{-1}$  и б,г) соответствующие карты интенсивностей в частотно-температурной шкале для а,б)  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и в,г)  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

В  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  были обнаружены связанные электрон-фононные моды. Электронные уровни в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  не могут взаимодействовать фононными возбуждениями, поскольку, в силу того, что орбитальный момент основного состояния  $^8S_{7/2}$  иона  $\text{Gd}^{3+}$  равен нулю, штарковских уровней в области фононов нет. Противоположная ситуация наблюдается для  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , поскольку основной мультиплет  $^7F_6$  ( $L = 3$ ,  $J = 6$ ) иона  $\text{Tb}^{3+}$  расщепляется в кристаллическом поле на подуровни, занимая энергетическую область до  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$  [3]. Проявление взаимодействия  $4f$ -электронов иона  $\text{Tb}^{3+}$  и фононов  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в спектре отражения, наиболее выражено в области  $200 \text{ см}^{-1}$ , где фононная мода  $E$  попадает в резонанс штарковского дублета  $\Gamma_3$  фазы  $R32$  (рис. 3). Взаимодействие дважды вырожденной фононной моды  $E(\Gamma_3)$  с невырожденными  $4f$  электронными возбуждениями тербия приводит к перекачке интенсивности от фононного возбуждения к электронному и расталкиванию новых квазिवозбуждений. Наблюдаемое расщепление этих возбуждений (экситонов) при магнитном упорядочении системы, невозможно объяснить в рамках одноионной аппроксимации, что однозначно указывает на делокализацию  $4f$  электронных возбуждений и формирование  $4f$  экситонов. Результаты исследований, изложенных в главе 3, опубликованы журналах *Phys. Rev. B* [A1] и *J. Low Temp. Phys* [A3].

В четвертой главе представлено исследование широкодиапазонных спектров поглощения РЗ ионов в манганитах  $\text{DyMnO}_3$  и  $\text{TbMnO}_3$ . Сначала представлены данные оптической спектроскопии  $\text{DyMnO}_3$  (п. 4.1). В первой части (п. 4.1.1) дано схематичное описание энергетической схемы уровней  $\text{Dy}^{3+}$  в парамагнитной фазе и при магнитном упорядочении. Из анализа температурно-зависимых спектров пропускания  $\text{DyMnO}_3$  была построена энергетическая схема штарковских уровней, необходимая для расчетов в рамках теории кристаллического поля (п. 4.1.2). Были определены энергии 31 из 33 штарковских уровней диспрозия для мультиплетов  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{9/2}+{}^6\text{F}_{11/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{7/2}+{}^6\text{F}_{9/2}$  и 5 из 8 уровней основного мультиплета  ${}^6\text{H}_{15/2}$ . В параграфе 4.1.3 дается подробное описание низкотемпературных изменений в спектрах, обсуждается причина их возникновения, а также сравнение величины наблюдаемых эффектов в  $\text{DyMnO}_3$  и других магнитных соединениях. Показано, что причиной сильного неоднородного уширения спектральных линий является несоразмерность магнитной структуры. По спектрам пропускания были обнаружены три фазовых перехода в  $\text{DyMnO}_3$ : при температурах  $T_N^{\text{Mn}} = 39$  К,  $T_{\text{lock}} = 18$  К и  $T_N^{\text{Dy}} = 6.5$  К (рис. 4) в соответствии с литературными данными.

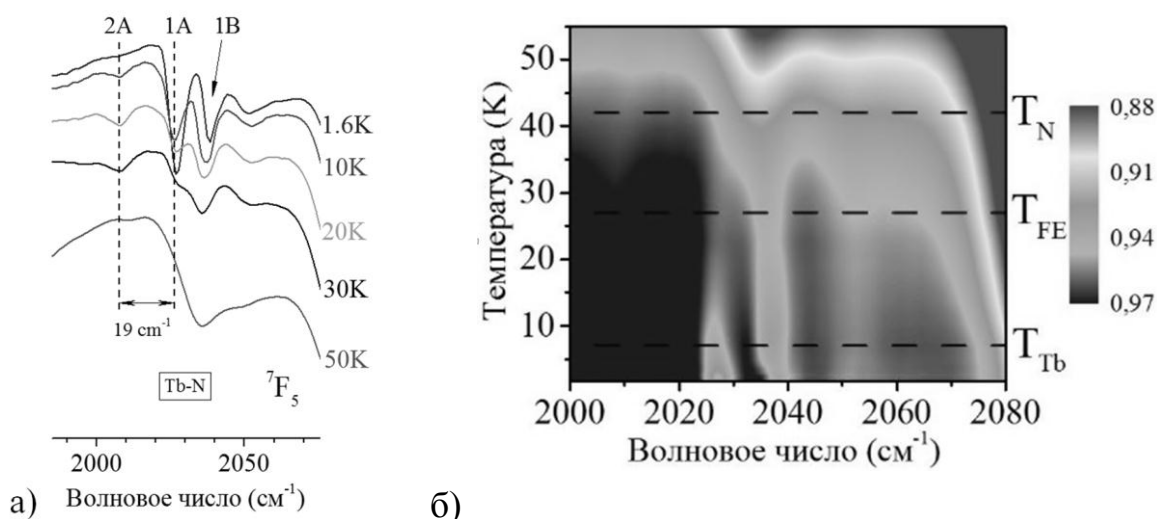


**Рис. 4.** Самая низкочастотная линия из мультиплета  ${}^6\text{H}_{11/2}$ : а) спектры пропускания при нескольких температурах, б) карта интенсивности в координатах температуры и частоты, в) ширина на полувысоте (FWHM) и г) смещение линии (символы) и расщепление основного крэмсовского дублета иона  $\text{Dy}^{3+}$  (сплошная кривая), как функции температуры



**Рис. 5.** Вычисленный вклад диспрозия (сплошная линия) в а) магнитный момент ( $m_{Dy}$ ), б) теплоемкость, и в) магнитную восприимчивость в  $DyMnO_3$ , в сравнении с экспериментальными данными (символы) по а) рентгеновскому рассеянию на магнитных резонансах [4], б) теплоемкости [5, 6] и в) магнитной восприимчивости ( $H \parallel b$ , [5]). Вставка на рисунке а) схематически изображает расщепление дублетов диспрозия. Пунктирная линия и вставка в) обозначают вклад диспрозия в случае  $\Delta_0(0) = 30 \text{ cm}^{-1}$  [7].

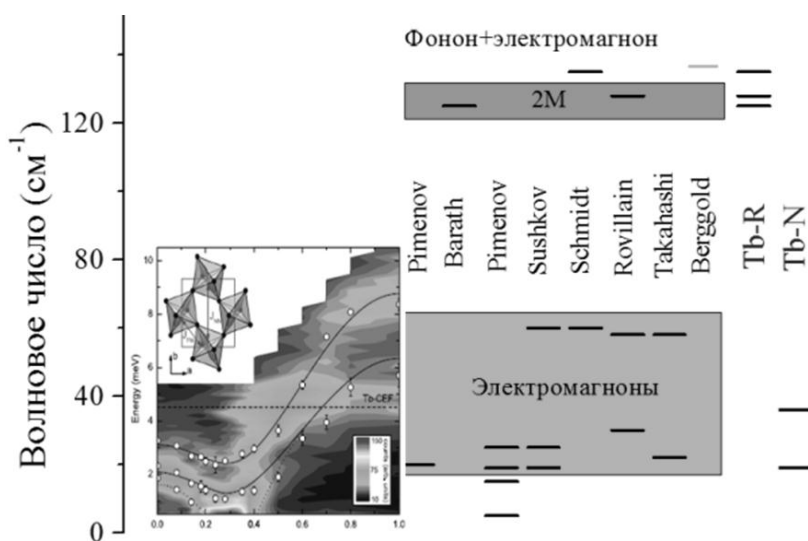
Параграф 4.1.4 посвящен рассмотрению расщепления основного крамерсовского дублета иона  $Dy^{3+}$  в  $DyMnO_3$ . Поскольку первый возбуждённый штарковский уровень имеет энергию  $107 \text{ cm}^{-1}$ , низкотемпературные свойства подсистемы диспрозия определяет крамерсовский дублет, расщепляющийся в магнитно упорядоченном состоянии. Проведенные исследования показали, что основной крамерсовский дублет диспрозия не расщепляется при  $T_N^{Mn}$ , а расщепляется ниже  $T_{lock}$ . Расщепление демонстрирует резкий рост при температуре  $T_N^{Dy}$  и достигает величины  $\Delta_0(0) = 11 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  при 4 К. Для интерпретации особенностей, наблюдающихся в других экспериментах по  $DyMnO_3$ , использовалась температурная зависимость расщепления основного крамерсовского дублета  $\Delta_0$  диспрозия. Анализ функции  $\Delta_0(T)$  (рис. 4 г) и данных рентгеновских исследований позволил сделать важные выводы о механизмах магнитных взаимодействий в исследуемом кристалле. Расщепление крамерсовского вырожденного уровня снимается только магнитным полем. Таким образом, температурное поведение основного дублета несет в себе информацию о магнитных фазовых переходах. Используя экспериментальную температурную зависимость  $\Delta_0(T)$ , был выполнен расчет величины магнитного момента диспрозия в зависимости от температуры и вклад диспрозия в теплоемкость и магнитную восприимчивость (рис. 5). Результаты исследований, изложенных в параграфе 4.1, опубликованы журнале *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* [A4].



**Рис. 6.** а) Спектры нерегулярного центра тербия в области мультиплета  ${}^7F_5$  при различных температурах и в) соответствующая им карта интенсивностей. б) Температурные зависимости положений линий нерегулярного центра тербия.

Исследование спектров поглощения другого представителя манганитов,  $TbMnO_3$ , изложено в параграфе 4.2. В отличие от диспрозия, тербий – некрамерсовский ион, у которого нет систематического вырождения штарковских уровней. Для упрощения интерпретации в области мультиплетов  ${}^7F_5$ ,  ${}^7F_4$ ,  ${}^7F_3$ ,  ${}^7F_2$ ,  ${}^7F_1$ ,  ${}^7F_0$ , были измерены спектры пропускания при температуре 1.6 К, используя технику откачки паров гелия. Были получены экспериментальные значения энергий штарковских уровней тербия в  $TbMnO_3$  (п. 4.2.2). Полученный набор данных (35 уровней) составляет хорошую базу для проведения расчетов по теории кристаллического поля для реальной симметрии тербиевого центра  $C_s$ . Было определено значение энергии первого возбужденного уровня, которое составило  $128\text{ см}^{-1}$ . Проведенная оценка вклада этого уровня в коэффициент температурного расширения  $TbMnO_3$  показала, что наблюдаемая особенность при температуре 80 К, обусловлена присутствием электронного уровня тербия, как и предполагалось в работе [8]. В спектрах пропускания кристалла  $TbMnO_3$  было обнаружено присутствие нерегулярных центров тербия (рис. 6), предположительно являющихся антисайтами (т.е. ионами тербия, находящимися в позициях марганца). Спектр нерегулярного центра испытывает сдвиг в области температуры  $T_{Tb} = 7\text{ К}$  (рис. 6 а). Факты изложенные в параграфе 4.2.3 позволили сделать предположение, что нерегулярные центры принадлежат кристаллу  $TbMnO_3$ , а не примесной фазе.

По спектрам  $\text{TbMnO}_3$  была определена энергия первого возбужденного уровня основного мультиплета для нерегулярной позиции тербия ( $19 \text{ см}^{-1}$ ). На рис. 7 сведены литературные и полученные в диссертационной работе данные о возбуждениях, наблюдаемых в терагерцовой области спектра  $\text{TbMnO}_3$ . Значения энергий штарковских уровней тербия в  $\text{TbMnO}_3$ , как регулярного, так и нерегулярного центров, попадают в область ДИК-возбуждений, обсуждаемых в литературе. При анализе результатов исследований в этой спектральной области [8–15], безусловно, надо учитывать электронные возбуждения РЗ ионов.



**Рис. 7.** Дисперсия магнонов, электромагноны и другие возбуждения в  $\text{TbMnO}_3$  по данным работ [8–15] и полученные в данной работе значения энергий штарковских уровней иона Tb для регулярного (Tb-R) и нерегулярного (Tb-N) центров тербия.

Обнаружены спектральные проявления трех магнитных фазовых переходов в  $\text{TbMnO}_3$  при температурах  $T_{\text{Tb}}=42 \text{ К}$ ,  $T_{\text{FE}}=28 \text{ К}$  и  $T_{\text{Tb}}=7 \text{ К}$  (параграф 4.2.3). Несоразмерность магнитной структуры приводит к дополнительному уширению спектральных линий. Обнаружено влияние спонтанной поляризации на кристаллическое поле тербия. Совокупность фактов: сдвиг спектра в сторону высоких частот, и наличие аномалий в теплоемкости и магнитной восприимчивости позволило сделать предположение о наличии случайного дублета в основном состоянии иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Проведенная оценка функции  $\Delta_0(T)$  и использование ее в расчетах позволила адекватно описать аномалии Шоттки в зависимостях  $C(T)$  и  $\chi(T)$ .

Результаты исследований, изложенных в параграфе 4.2, частично опубликованы в журнале «Оптика и спектроскопия» [A2].

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы:

- Зарегистрированы спектры отражения монокристаллов  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$  в поляризованном свете в температурном интервале 4-300К. Получены спектральные параметры всех ИК-активных фононов, количество которых находится в хорошем согласии с результатами теоретико-группового анализа.
- Спектроскопическим методом зарегистрирован структурный фазовый переход при  $T_c=199$  К для  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$  и при  $T_c=148$  К для  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ .
- Обнаружены спектральные проявления взаимодействий между решеточной, магнитной и электронной степенями свободы в исследованных мультиферроиках  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ ,  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ . В частности, наблюдались особенности в поведении фононных мод при температуре антиферромагнитного упорядочения вследствие спин-фононного взаимодействия и увеличения ангармонизма в магнитоупорядоченной фазе. В спектрах ИК-отражения  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$  обнаружены связанные электрон-фононные моды, возникающие за счет резонансного взаимодействия между электронным возбуждением иона  $\text{Tb}^{3+}$  и фононом кристалла, имеющими одинаковую симметрию. За счет делокализации электронных возбуждений и их Давыдовского расщепления при низких температурах, возникают дополнительные расщепления электрон-фононных мод.
- Проведено подробное по температуре спектроскопическое исследование спектров пропускания  $\text{DyMnO}_3$ . По спектрам f-f и d-d переходов обнаружены три фазовых перехода, температуры которых находятся в согласии с литературными данными.
- Построена схема штарковских уровней иона  $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{DyMnO}_3$  для мультиплетов  ${}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{9/2}+{}^6\text{F}_{11/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{7/2}+{}^6\text{F}_{9/2}$ , что является хорошей базой для последующих расчетов в рамках теории кристаллического поля.
- На основе полученных спектров пропускания  $\text{DyMnO}_3$  построена зависимость расщепления основного крамерсовского дублета  $\Delta_0(T)$  от температуры. Из нее следует, что расщепление начинается ниже  $T_{\text{lock}}=18$  К, а не после магнитного упорядочения при  $T_N^{\text{Mn}} = 39$  К, как считалось раньше. Расщепление основного крамерсовского дублета демонстрирует резкий рост при  $T_N^{\text{Dy}}$  и достигает значения  $11\pm 2$   $\text{см}^{-1}$ . Полученная зависимость  $\Delta_0(T)$  позволила рассчитать температурное поведение магнитного момента



диспрозия  $m_{Dy}(T)$ , которое находится в хорошем согласии с рентгеновскими данными. Показано, что низкотемпературные особенности в теплоемкости и магнитной восприимчивости являются аномалиями типа Шоттки.

- Было показано, что обмен между диспрозием и марганцем в основном осуществляется за счет антисимметричного взаимодействия Дзялошинского-Мория, а упорядочение диспрозия обусловлено симметричным обменом между ионами диспрозия.
- Проведено подробное по температуре спектроскопическое исследование спектров пропускания  $TbMnO_3$ . По спектрам f-f и d-d переходов обнаружены три фазовых перехода, в согласии с литературными данными.
- Построена схема штарковских уровней иона  $Tb^{3+}$  в  $TbMnO_3$  для мультиплетов  ${}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3, {}^7F_2, {}^7F_1, {}^7F_0$ .
- Показано, что особенность в КТР  $TbMnO_3$  является аномалией типа Шоттки.
- Возбуждение с энергией  $128\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое в спектрах ИК поглощения и КРС, принадлежит тербию, а не является двухмагنونным пиком.
- В кристалле  $TbMnO_3$  обнаружены нерегулярные центры тербия. Следует учитывать их наличие при исследовании терагерцовых возбуждений, например электромагнонов.

### Публикации автора по теме диссертационной работы

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК:

A1. Klimin S.A. Infrared study of lattice dynamics and spin-phonon and electron-phonon interactions in multiferroic  $TbFe_3(BO_3)_4$  and  $GdFe_3(BO_3)_4$  / Klimin S.A., Kuzmenko A.B., Kashchenko M.A., Popova M.N. // Phys. Rev. B – 2016. – Vol. 93 – № 5 – P. 054304.

A2. Кащенко М.А. Серия фазовых переходов по ИК-спектрам мультиферроика  $TbMnO_3$  / Кащенко М.А., Климин С.А. // Оптика и спектроскопия – 2014. – Т. 116 – № 6 – С. 30–36.

A3. Klimin S.A. Spin-Phonon and Electron-Phonon Interactions in Multiferroic  $GdFe_3(BO_3)_4$  and  $TbFe_3(BO_3)_4$  Evidenced by IR Reflection Spectroscopy / Klimin S.A., Kashchenko M.A., Bezmaternykh L.N. // J. Low Temp. Phys. – 2016. – DOI: 10.1007/s10909-016-1597-6.

A4. Kashchenko M.A. Probing  $Dy^{3+}$  magnetic moments in multiferroic perovskite  $DyMnO_3$  by optical spectroscopy / Kashchenko M.A., Klimin S.A.,

Balbashov A.M., Popova M.N. // Phys. Status Solidi RRL. – 2016. – Vol. 10 – №6 – P. 462–466.

Тезисы докладов и труды научных конференций:

B1. Klimin S. Series of phase transitions in IR-spectra of multiferroic TbMnO<sub>3</sub> / Klimin S., Kashchenko M., Nugroho A.A., P.H.M. van Losdrecht, // XV International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, September 16 – 20, 2013 Kazan, Russia, Book of abstracts. – Kazan, 2013. – P.Th-4.

B2. Кащенко М.А. Серия фазовых переходов по ИК-спектрам мультиферроика TbMnO<sub>3</sub> / Кащенко М.А., Климин С.А., // XI Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 6 июня 2013 г., г. Троицк, Тезисы. – Троицк, 2013. – с. 22.

B3. Кащенко М.А. Исследование спектров ИК-поглощения мультиферроика TbMnO<sub>3</sub> / Кащенко М.А. // Труды 56-й научной конференции МФТИ: Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в современном информационном обществе», Всероссийской молодежной научно-инновационной конференции «Физико-математические науки: актуальные проблемы и их решения», Москва-Долгопрудный-Жуковский, 25-30 ноября, 2013 г. – 2013. – с. 26-27.

B4. Кащенко М.А. Регулярные и нерегулярные центры тербия в мультиферроике TbMnO<sub>3</sub> / Кащенко М.А., Климин С.А. // Программа и аннотации докладов заседания секции «Магнетизм» научного совета РАН по физике конденсированных сред, 5-6 декабря 2013г, Москва. – Москва, 2013. – с. 12.

B5. Климин С.А. Инфракрасные фононы в кристаллах GdFe<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и TbFe<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / Климин С.А., Кащенко М.А., Кузьменко А.Б. // Труды 57-й научной конференции МФТИ с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения П.Л. Капицы, 24–29 ноября 2014, Москва-Долгопрудный-Жуковский. – 2014. – с. 35-36.

B6. Кащенко М.А. Инфракрасная спектроскопия мультиферроика o-DyMnO<sub>3</sub> / Кащенко М.А., Климин С.А. // XII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 19 июня 2014 г., г. Троицк, Тезисы. – Троицк, 2014. – с. 27-28.

- B7. Кащенко М.А. ИК-спектроскопия фазовых переходов в мультиферроике  $o\text{-DyMnO}_3$  / Кащенко М.А., Климин С.А., Балбашов А.М. // Материалы XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 14-20 сентября 2014, г. Краснодар, Материалы конференции. – Краснодар, 2014. – с. 192.
- B8. Kashchenko M.A. Klimin S.A., Infrared spectroscopy of multiferroic  $o\text{-DyMnO}_3$  / Kashchenko M.A., Klimin S.A. // MISM-2014, Moscow, 29 June - 3 July 2014, Book of abstracts. – Moscow, 2014. – P.277.
- B9. Klimin S. Spectroscopic study of CF excitations in multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  and  $o\text{-DyMnO}_3$  / Klimin S., Kashchenko M. // International symposium SpinWaves 2015. St. Petersburg, Russia, June 7-13, 2015. Book of abstracts. – St. Petersburg, 2015. – P.163.
- B10. Кащенко М.А. Спектроскопическое исследование мультиферроиков  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R}=\text{Gd}, \text{Tb}$ ) в дальней ИК-области: фазовые переходы и связанная электрон-фононная мода / Кащенко М.А., Климин С.А. // XIII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 5 июня 2015 г., Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, г. Москва. Сборник тезисов, – 2015. – с. 31
- B11. Климин С.А. Спектры отражения мультиферроиков  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : фононы и связанная электрон-фононная мода / Климин С.А., Кащенко М.А. // XXI-я Всероссийская Конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 13-19 сентября 2015, г. Краснодар, Материалы конференции, – Краснодар, 2015. – с.241.
- B12. Кащенко М.А. Фононы, спин-фононное и электрон-фононное взаимодействие по спектрам ИК-отражения кристаллов  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Кащенко М.А., Климин С.А., Кузьменко А.Б. // XXXVII Собрание по физике низких температур, 29 июня – 3 июля 2015, Казань, Программа и тезисы докладов. – Казань, 2015. – с. 104.

### Цитируемая литература

1. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics / Schmid H. // *Ferroelectrics* – 1994. – Vol. 162 – № 1 – P.317–338.
2. Смоленский Г.А. Сегнетомагнетики / Смоленский Г.А., Чупис И.Е. // *Успехи физических наук* – 1982. – Т. 135 – № 3 – с.415–448.
3. Popova M.N. Phase transitions and crystal-field and exchange interactions in

TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> as seen via optical spectroscopy / Popova M.N., Stanislavchuk T.N., Malkin B.Z., Bezmaternykh L.N. // Journal of Physics: Condensed Matter – 2012. – Vol. 24 – № 19 – P.196002.

4. Prokhnenko O. Enhanced Ferroelectric Polarization by Induced Dy Spin Order in Multiferroic DyMnO<sub>3</sub> / Prokhnenko O., Feyerherm R., Dudzik E., Landsgesell S., Aliouane N., Chapon L.C., Argyriou D.N. // Physical Review Letters – 2007. – Vol. 98 – № 5 – P.057206.

5. Midya A. Anisotropic magnetic properties and giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic RMnO<sub>3</sub> crystals (R = Dy, Tb, Ho, and Yb) / Midya A., Das S.N., Mandal P., Pandya S., Ganesan V. // Physical Review B – 2011. – Vol. 84 – № 23 – P.235127.

6. Zou T. Excess-hole induced high temperature polarized state and its correlation with the multiferroicity in single crystalline DyMnO<sub>3</sub> / Zou T., Dun Z., Cao H., Zhu M., Coulter D., Zhou H., Ke X. // Applied Physics Letters – 2014. – Vol. 105 – № 5 – P.052906.

7. Jandl S. Study of crystal-field excitations and infrared active phonons in the multiferroic hexagonal DyMnO<sub>3</sub> / Jandl S., Mansouri S., Vermette J., Mukhin A.A., Ivanov V.Y., Balbashov A., Orlita M. // Journal of Physics: Condensed Matter – 2013. – Vol. 25 – № 47 – P.475403.

8. Berggold K. Anomalous thermal expansion and strong damping of the thermal conductivity of NdMnO<sub>3</sub> and TbMnO<sub>3</sub> due to 4f crystal-field excitations / Berggold K., Baier J., Meier D., Mydosh J. a., Lorenz T., Hemberger J., Balbashov A., Aliouane N., Argyriou D.N. // Physical Review B – 2007. – Vol. 76 – № 9 – P.094418.

9. Pimenov A. Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites / Pimenov A., Mukhin A.A., Ivanov V.Y., Travkin V.D., Balbashov A.M., Loidl A. // Nature Physics – 2006. – Vol. 2 – P.97–100.

10. Barath H. Domain fluctuations near the field-induced incommensurate-commensurate phase transition of TbMnO<sub>3</sub> / Barath H., Kim M., Cooper S.L., Abbamonte P., Fradkin E., Mahns I., Rubhausen M., Aliouane N., Argyriou D.N. // Physical Review B – 2008. – Vol. 78 – P.134407–1–7.

11. Shuvaev A. Electric Field Control of Terahertz Polarization in a Multiferroic Manganite with Electromagnons / Shuvaev A., Dziom V., Pimenov A., Schiebl M., Mukhin A.A., Komarek A.C., Finger T., Braden M., Pimenov A. // Physical Review

Letters – 2013. – Vol. 111 – № 22 – P.227201.

12. Valdés Aguilar R. Origin of electromagnon excitations in multiferroic RMnO<sub>3</sub> / Valdés Aguilar R., Mostovoy M., Sushkov A.B., Zhang C.L., Choi Y.J., Cheong S.W., Drew H.D. // Physical Review Letters – 2009. – Vol. 102 – P.047203 1–4.

13. Schmidt M. Far-infrared optical excitations in multiferroic TbMnO<sub>3</sub> / Schmidt M., Kant C., Rudolf T., Mayr F., Mukhin A.A., Balbashov A.M., Deisenhofer J., Loidl A. // European Physical Journal B – 2009. – Vol. 71 – P.411–418.

14. Rovillain P. Magnetoelectric excitations in multiferroic TbMnO<sub>3</sub> by Raman scattering / Rovillain P., Cazayous M., Gallais Y., Sacuto A., Measson M.A., Sakata H. // Physical Review B – 2010. – Vol. 81 – № 5 – P.054428.

15. Takahashi Y. Evidence for an electric-dipole active continuum band of spin excitations in multiferroic TbMnO<sub>3</sub> / Takahashi Y., Kida N., Yamasaki Y., Fujioka J., Arima T., Shimano R., Miyahara S., Mochizuki M., Furukawa N., Tokura Y. // Physical Review Letters – 2008. – Vol. 101 – P.187201 1–4.