

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр  
Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)  
Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения российской  
академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН)

На правах рукописи



Скоробогатов Станислав Алексеевич

Экспериментальное исследование низкотемпературной спиновой динамики  
редкоземельных ортоферритов  $R\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Tm}$  и  $\text{Yb}$ ) методом неупругого  
рассеяния нейtronов

#### 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Шайхутдинов Кирилл Александрович

Красноярск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 КРАТКИЙ ОБЗОР ПО ИССЛЕДОВАНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТОВ.....	11
1.1 Кристаллическая и магнитная структуры, исследование паразитного ферромагнетизма.....	11
1.2 Уникальные свойства ортоферритов, современное состояние исследований .....	13
1.3 Постановка задачи .....	17
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	19
2.1 Рост монокристаллов RFeO <sub>3</sub> .....	19
2.2 Структурная характеристика образцов.....	20
2.3 Исследование магнитных свойств.....	20
2.3.1 Вибрационный магнитометр .....	21
2.4 Нейтронная монокристаллическая спектроскопия .....	22
2.4.1 Уравнения рассеяния нейtronов .....	22
2.4.2 Ядерное рассеяние .....	24
2.4.3 Магнитное рассеяние.....	28
2.5 Экспериментальные установки для рассеяния нейtronов .....	31
2.5.1 Времяпролетный спектрометр.....	31
2.5.2 Трехосевой спектрометр .....	34
2.6 Методы моделирования.....	35
2.6.1 Модель точечного заряда .....	35
2.6.2 PCM потенциал и его параметры .....	36
2.7 Линейная спин-волновая теория .....	46
2.8 Модифицированная теория среднего поля.....	50
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА TbFeO <sub>3</sub> С ПОМОЩЬЮ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ .....	54
3.1 Введение.....	54

3.2 Характеризация монокристаллического образца и магнитная структура при спин-ориентационном переходе .....	55
3.3 Исследование дисперсии магнонов подсистемы железа .....	58
3.4 Исследование кристаллического электрического поля .....	62
3.5 Выводы .....	69
<b>ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ОРТОФЕРРИТЕ <math>TmFeO_3</math>.....</b>	<b>70</b>
4.1 Введение .....	70
4.2 Исследование дисперсии магнонов подсистемы железа .....	71
4.3 Исследование низкоэнергетических спектров .....	77
4.4 Выводы .....	82
<b>ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ШИРИНУ СПИН-ОРИЕНТАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ОРТОФЕРРИТЕ <math>YbFeO_3</math> .....</b>	<b>85</b>
5.1 Введение .....	85
5.2 Детали эксперимента .....	86
5.3 Исследование спектров неупругого рассеяния и описание результатов с использованием модифицированной теории среднего поля .....	87
5.4 Выводы .....	96
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>97</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ .....</b>	<b>99</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А .....</b>	<b>100</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....</b>	<b>102</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>104</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Редкоземельные ортоферриты с общей формулой  $R\text{FeO}_3$ , где  $R$  – редкоземельный ион, известны более полувека. В 50-х годах прошлого века были получены и структурно исследованы небольшие монокристаллы данных соединений, определены кристаллические типы и их пространственные группы, а также изучались их магнитные и электромеханические свойства. Наиболее распространенными структурными типами в  $R\text{FeO}_3$  являются орторомбическая ( $\#62$  Pb<sub>nm</sub> (Pnma)) и гексагональная ( $\#185$  P<sub>6</sub>cm). Магнитная ячейка в идеальном виде представляется кубической, однако на практике чаще прибегают к использованию удвоенной ячейки вдоль одного из направлений\* (\*здесь и далее по тексту ось **c** в пространственной группе Pb<sub>nm</sub>). В такой ячейке рассматривают две магнитных подсистемы образуемых, соответственно, редкоземельными и железным ионами, а также взаимодействия, возникающие между ними.

Подсистема железа упорядочивается антиферромагнитно (АФМ) ниже температуры Нееля при высоких температурах порядка 600 – 700 К и обладает при этом малым скосом магнитных моментов вдоль оси **c**, что в свою очередь приводит к возникновению слабого ферромагнитного момента. Скос магнитных моментов был объяснен Дзялошинским на примере  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в рамках теории фазовых переходов второго рода Ландау, в работе посвященной слабому ферромагнетизму в антиферромагнетиках [1]. Взаимодействие, приводящее к такому скосу, называется взаимодействием Дзялошинского-Мории. Упорядочение редкоземельной подсистемы не происходит вплоть до низких температур (ниже 10 К).

В данных соединениях на сегодняшний день обнаружено множество интересных магнитных эффектов, одним из наиболее известным из них является спонтанный спин-ориентационный переход. Данный переход наблюдается при изменении температуры и может быть как переходом первого, так и второго рода.

С магнитной точки зрения он представляет собой плавное изменение направления вектора слабого ферромагнетизма из оси **c** кристалла в другое ортогональное направление. Также известно, что температура такого перехода зависит от редкоземельного иона и различна для каждого конкретного соединения.

Причиной возникновения магнитного перехода и его неоднородности относительно *R* иона принято считать 3d-4f взаимодействие, возникающее между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $R^{3+}$ . Однако, несмотря на то что с феноменологической точки зрения причина возникновения ориентационного перехода достаточно понятна, микроскопической модели, способной описывать все возникающие в  $R\text{FeO}_3$  состояния, на данный момент не разработано. По этой причине исследования различных соединений  $R\text{FeO}_3$ , проведенных в данной работе, способствуют развитию общей модели 3d-4f взаимодействий.

Цель работы заключалась в изучении магнитных свойств монокристаллических образцов соединения  $R\text{FeO}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) с использованием магнитометрических методов и методов нейтронной спектроскопии. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи:

1. Исследование магнитного поведения подсистемы  $\text{Fe}^{3+}$  иона в соединениях  $\text{TbFeO}_3$  и  $\text{TmFeO}_3$  на основе спектров магнонной дисперсии, полученных в диапазоне падающих энергий нейtronов до 100 meV. Проведение расчета с использованием линейной спин-волновой теории для подсистемы  $\text{Fe}^{3+}$  иона.

2. Исследование магнитного поведения редкоземельного иона в ортоферритах  $\text{TbFeO}_3$  и  $\text{TmFeO}_3$ , описание полученных результатов с использованием модели точечного заряда.

3. Исследование влияния объемного давления на поведение магнонной дисперсии редкоземельной подсистемы в  $\text{YbFeO}_3$ , описание полученных результатов в рамках модифицированной теории среднего поля.

### Научная новизна

1. Получены нейтронные спектры магнонной дисперсии при энергии падающих нейтронов до 100 meV для монокристаллических образцов TmFeO<sub>3</sub> и TbFeO<sub>3</sub>. Спектры описаны с применением линейной спин-волновой теории, получены константы обменного взаимодействия для соседей первого и второго порядка. Также определены константы эффективной анизотропии.

2. Проведены измерения зависимостей намагниченности от температуры и внешнего магнитного поля для соединений TmFeO<sub>3</sub> и TbFeO<sub>3</sub>. Проведен расчет поведения  $R^{3+}$  в окружении соседей на основе модели точечного заряда, на основании которого получены параметры кристаллического поля, необходимые для решения гамильтониана кристаллического электрического поля. Проведено сравнение экспериментальных данных и полученных в рамках использованной модели.

3. Обработаны нейтронные спектры, полученные на монокристалле YbFeO<sub>3</sub> при воздействии на него объемного давления. Результаты описаны с использованием модифицированной теории среднего поля. Выявлена зависимость изменения ширины перехода от приложения внешнего давления.

### Практическая ценность

Исследованные в работе спин-ориентационные переходы в ортоферритах возможно использовать в магнитных устройствах памяти и в области спинtronики. Также полученные результаты расширяют понимание процессов, происходящих между ионами переходных металлов и редкоземельными ионами в кристаллах.

### Структура диссертации

В первой главе (п.1.1) проведен обзор научных работ, относящихся к историческому началу исследований, посвященных перовскитам и ортоферритам, в частности, определены основные структурные и магнитные свойства составов, приведена концепция Дзялошинского, объясняющая возникающий слабый ферромагнетизм в антиферромагнетиках.

В (п.1.2) рассмотрены работы, в основном охватывающие современный этап исследования перовскитоподобных структур. Приводятся различные свойства, в том числе и уникальные, наблюдаемые в данных соединениях, коротко обозначены области применения отдельных составов. Также на основе рассмотренных работ, формулируется проблема описания 3d-4f взаимодействия, возникающая в соединениях, содержащих переходные металлы и редкоземельные элементы.

В конце обзора дана постановка задачи.

Во второй главе описаны экспериментальные методики и теоретические концепции, имеющие отношения к данной работе.

В (п. 2.1) приведена информация о процессе подготовки образцов методом оптической зонной плавки.

В (п. 2.2) приведено краткое описание метода Лауэ, использованного для проверки качества монокристаллических образцов и их ориентации для проведения магнитных и нейтронографических исследований.

В (п. 2.3) приведена информация о магнитометрических методиках, примененных в данной работе.

В (п. 2.4) основные положения о рассеянии нейtronов.

В (п. 2.5) основная информация о нейтронных спектрометрах и дифрактометрах.

В (п. 2.6 - 2.8) представлены модели и теории, использованные в описании полученных экспериментальных результатов.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты исследования монокристаллического образца  $TbFeO_3$ . Представлены результаты измерения намагниченности в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля. Приведен анализ данных кривых, определены температуры спин-ориентационных переходов, возникающих в данном соединении. Приведены нейтронные спектры в диапазонах энергии до (100, 50, 25, 12 и 3.3 meV). Для спектров, соответствующих подсистеме  $Fe^{3+}$  иона, выполнен расчет в рамках линейной спин-волновой теории, получены константы обменного взаимодействия 1-го и

2-го порядка, а также константа эффективной анизотропии. В пределах энергий до 50 meV обнаружены бездисперсионные уровни кристаллического поля, возникающие из-за искажения зарядовой плотности ионов Tb<sup>3+</sup>, что было показано при расчете в рамках модели точечного заряда. Получены параметры кристаллического поля и уровни энергии для данных ионов в соответствующем кристаллическом окружении. В диапазоне энергии до 3.3 meV исследована температурная эволюция магнитных пиков, что позволило определить температуру возникновения дальнего порядка в подсистеме Tb<sup>3+</sup> иона.

В четвертой главе приведены экспериментальные результаты исследования монокристаллического образца TmFeO<sub>3</sub>. Представлены результаты измерения намагниченности в зависимости от внешнего магнитного поля. Приведены нейтронные спектры в диапазонах энергии до (100, 25, 12 и 3.3 meV). Для спектров, соответствующих подсистеме Fe<sup>3+</sup> иона, выполнен расчет в рамках линейной спин-волновой теории, получены константы обменного взаимодействия 1-го и 2-го порядка, а также константа эффективной анизотропии. В диапазонах энергии до 12 meV обнаружено два дисперсионных уровня, несмотря на неупорядоченность подсистемы Tm<sup>3+</sup> иона, энергии удалось описать в рамках модели точечного заряда, получены параметры кристаллического поля, использование которых возможно в гамильтониане кристаллического поля.

В пятой главе приведены экспериментальные результаты исследования монокристалла YbFeO<sub>3</sub>. Представлены результаты измерения намагниченности в зависимости от температуры. Приведены нейтронные спектры в диапазонах энергии до 3.3 meV, где наблюдается дисперсия магнонов, соответствующая возбуждению подсистемы Yb<sup>3+</sup>, который упорядочивается в квазиодномерные цепочки. Измерения проводились при гидростатическом давлении 0 и 2 GPa и во внешнем магнитном поле вплоть до 4 Т. Исследовалось изменение поведения спин-ориентационного перехода от поля и давления, полученные результаты были описаны с применением модифицированной теории среднего поля, результатом стало определение зависимости ширины перехода и константы

анизотропии 4-го порядка. Также получены данные, свидетельствующие о стабилизации перехода при избыточно внешнем давлении.

В заключении сформулированы основные выводы данной работы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Магнонная дисперсия подсистемы железа в соединениях  $TbFeO_3$  и  $TmFeO_3$  обнаружена в диапазоне энергии падающих нейtronов до 100 meV. Данные спектры описываются в рамках линейной спин-волновой теории, оперирующей с константами обменного взаимодействия для соседей 1-го и 2-го порядка (при этом обмены обоснованно разделяются на осевые и плоскостные) и эффективной магнитной анизотропией.

2. Магнонная дисперсия соединений  $TbFeO_3$  и  $TmFeO_3$ , обнаруженная в диапазонах энергий падающих нейtronов до 50 и 12 meV соответственно, идентифицирована, как возбуждения соответствующих редкоземельных подсистем. Полученные спектры описаны в рамках модели точечного заряда, и определены параметры кристаллического поля, энергии уровней и вероятность их возбуждения.

3. Гидростатическое давление влияет на поведение магнонной дисперсии соединения  $YbFeO_3$  вблизи температуры спин-ориентационного перехода. Описание экспериментальных результатов выполнено с применением модифицированной теории среднего поля и позволяет установить взаимосвязь ширины перехода по температуре и константы анизотропии 4-го порядка.

Личный вклад автора

Представленные в работе спектры неупругого рассеяния нейtronов получены лично автором или при его непосредственном участии из четырехмерных массивов экспериментальных данных. Автором проведена интерпретация результатов в рамках известных методик и подходов.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность представленных результатов обеспечивалась использованием метода оптической зонной плавки для получения высококачественных монокристаллических образцов с объемом до  $1\text{cm}^3$ .

Экспериментальные спектры неупругого рассеяния нейтронов получены на времяпролетных спектрометрах с высоким разрешением и высококвалифицированными специалистами. Обработка и интерпретация полученных результатов проведена стандартными и многократно проверенными подходами и методиками.

Материалы диссертации были представлены на международных конференциях по магнетизму и нейтронному рассеянию: VII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2019), 08-13 сентября 2019 г. Екатеринбург; 54-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния (ФКС-2020), 16-21 марта 2020, г. Санкт-Петербург; Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред (РНИКС-2021) 27 сентября – 1 октября 2021, г. Екатеринбург; VIII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2022), 22-26 августа 2022 г. Казань.

#### Публикации

Всего по теме диссертации опубликовано 3 статьи в журнале Physical Review B, индексируемого базами WOS и Scopus.

#### Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 114 страниц и включает 29 рисунков, 3 таблиц и 101 библиографической ссылки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 20-32-90142 «Аспиранты»).

## ГЛАВА 1

КРАТКИЙ ОБЗОР ПО ИССЛЕДОВАНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ОРТОФЕРРИТОВ

## 1.1 Кристаллическая и магнитная структуры, исследование паразитного ферромагнетизма

Перовскиты – это редко встречающиеся в природе минералы структурного типа  $\text{CaTiO}_3$ , которые обладают кубической или близкой к ней псевдокубической структурой. Также к перовскитоподобным структурам относят редкоземельные ортоферриты с общей формулой  $R\text{FeO}_3$ ,  $R$  – редкоземельный ион, также возможно замещение на  $\text{Y}$ . Началом их исследования можно считать 50-е годы прошлого века, когда группа под руководством S. Geller`а исследовала первые монокристаллические образцы ортоферритов и составов  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$  [2]. Это первая работа из серии [2-6], которая будет опубликована этим коллективом авторов. Исследования, опубликованные в 1955-56 годах, были посвящены исследованию структуры данных соединений, их магнитным и термодинамическим свойствам.

Из порошковой дифракции были получены параметры ячейки, пространственная группа, определены структурные искажения [2]. Также в данной (цитируемой) работе обсуждается магнитная структура, а также использование для описания магнитной структуры не кубической ячейки, а вытянутой вдоль одной из осей удвоенной кубической ячейки; описанная в работе ячейка приведена на рисунке 1.

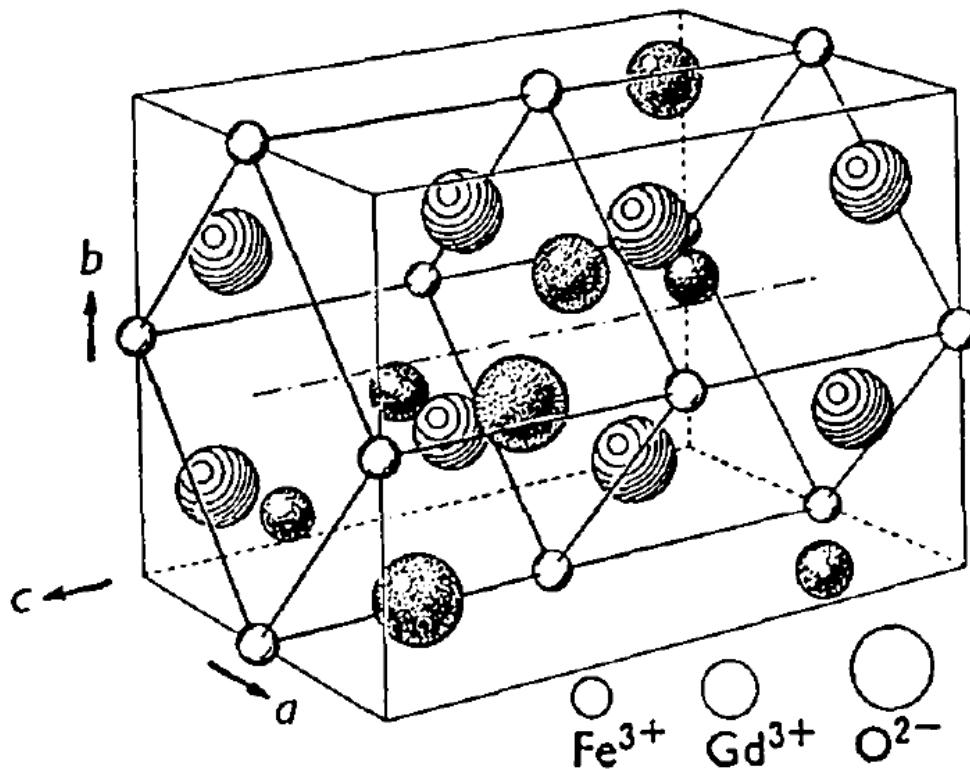


Рисунок 1 – Предложенная в работе [2] элементарная ячейка  $\text{GdFeO}_3$ , представленная в виде перовскитоподобной моноклинной псевдоячейки. Расположение осей соответствует пространственной группе #62 Pb $n$ m.

В дальнейших работах выполнялись замещения иона железа на алюминий, в исследовании [3] были получены параметры ячейки, а также показано, что замещение такого рода не приводит к значительным структурнымискажениям. Также в работе [5] исследовались замещения иона  $\text{Fe}^{3+}$ , на ионы  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ . Полученные результаты показали, что данные соединения имеют широчайший диапазон для синтеза и структуру, устойчивую к замещениям.

Одновременно в других исследовательских группах проводились магнитные исследования полученных составов, так в работе [7], измерены магнитные свойства в диапазоне температур 78-295 К и магнитных полях до 12 Т. В данной работе были впервые представлены результаты измерений, выполненных на монокристаллических образцах [2-6]. В это же время в исследовательской группе под руководством Р. М. Бозорта, были подробно изучены различные перовскитоподобные составы в которых проводилось замещение как на редкоземельные ионы, так и ионы 3d металла. Результаты измерений,

представленных в работе [8], проводились в температурном диапазоне от ~80 К до 1.3 К, при внешнем магнитном поле вплоть до 8 Т. Полученные результаты свидетельствуют о существовании температуры Нееля, для некоторых редкоземельных подсистем, лежащей ниже 10 К. Также в соединении EuFeO<sub>3</sub> были получены результаты, подтверждающие квантово-механическую теорию Ван Флека [9]. В небольшом обзоре [10], этими же авторами были обнаружены резкие изменения намагниченности вдоль определённых кристаллографических направлений при характерных температурах, которые в последствии будут названы спин-ориентационными переходами.

Для интерпретации полученных магнитных данных привлекалась нейтроновская дифракция, как указано в работе [11], также в ней упоминается теоретическое объяснение И. Е. Дзялошинского, представленное в работе от 1957 года полученное для α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. В работе описаны возможные магнитные структуры и причины их возникновения, с точки зрения теории фазовых переходов второго рода Ландау.

## 1.2 Уникальные свойства ортоферритов, современное состояние исследований

Магнитные взаимодействия, возникающие в перовскитах, можно разделить на три основных вида: взаимодействие внутри подсистемы переходного металла *Me-Me* (в случае ортоферритов Fe), подсистеме редкоземельного иона *R-R* и между этими подсистемами *Me-R*. Наличие этих трех взаимодействий обеспечивает большое разнообразие магнитных свойств и зачастую их уникальность. Одно из таких свойств – это спонтанный спин-ориентационный переход, возникающий при изменении температуры образца. Как было упомянуто выше, причина спонтанной намагниченности – это скос магнитных моментов, возникающий из-за взаимодействия Дзялошинского-Мории [1]. Изменение направления такой спонтанной намагниченности называют спин-ориентационным

переходом [12]. Наиболее полно данный эффект описан в работе White (1969 год) [13] и в серии работ, коллектива авторов Белов, Кадомцева, Звездин [14-17] вышедших в период 1974-79 годы, где представлены экспериментальные данные и феноменологическая теория, описывающая свойства всех ортоферритов с общей формулой  $R\text{FeO}_3$ . Существование магнитного фазового перехода, изменяющего ориентацию слабого ферромагнитного момента, открывает перспективы использования данных соединений в практическом плане.

Однако, кроме спин-ориентационного перехода, ортоферриты проявляют множество других уникальных свойств, как с точки зрения фундаментальной физики, так и в плане практического применения. Одним из них можно считать магнитокалорический эффект. Подобный эффект наблюдался в ортоферритах  $\text{DyFeO}_3$ ,  $\text{HoFeO}_3$  и  $\text{ErFeO}_3$  подробно исследованных в работе [18], авторы данной работы считают эти соединения конкурентоспособными для создания твердотельных холодильников. Помимо этого, в работе наблюдался «диамагнетизм» в соединении  $\text{ErFeO}_3$ , что было связано со взаимодействием  $\text{Fe}-R$ . Также предлагалось использовать  $\text{ErFeO}_3$  в качестве материала для устройств магнитного переключения. Помимо применений, указанных авторами в работе [18], в книге [19] описаны различные свойства и области применения, перовскитоподобных соединений.

Одним из таких свойств, является мультифирроизм, возникающий в кристаллах, обладающих одновременно сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением. Авторам работы [20] удалось наблюдать данный эффект в классическом ортоферрите  $\text{GdFeO}_3$  (с которого начинался данный обзор) ниже температуры упорядочения редкоземельной подсистемы. Сегнетоэлектричество было вызвано стрикцией, возникающей посредством обменного взаимодействия между подсистемами  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Авторы также отмечают, что управление сегнетоэлектрической поляризацией и намагниченностью происходит посредством электрических и магнитных полей соответственно. Также мультифирроизм в перовскитоподобных структурах подробно рассмотрен в работе [21], в которой авторы считают причиной возникновения данного эффекта

– не коллинеарный магнетизм. Также в работе подробно описываются модели, описывающие магнитные состояния и влияние одноионной анизотропии и взаимодействия Дзялошинского-Мории на типы упорядочения. Также мультиферроизм рассмотрен в работе [22], посвященной  $\text{DyFeO}_3$  и в работе [23], в которой аналогичный эффект наблюдался в ортоферрите  $\text{SmFeO}_3$ . Авторы вышеперечисленных работ уверенно сообщают о возможности использовать такие мультиферроиды в качестве устройств памяти для спинtronики и в качестве тонкопленочных структур состоящих из сетки устойчивых доменов.

Ряд исследовательских групп предлагают управлять магнитным состоянием ортоферритов посредством оптического излучения. Так, в работе [24] сообщается о возможности управления магнитным состоянием под действием фемтосекундных лазерных импульсов с круговой поляризацией. Данный способложен в качестве альтернативы другим способам, упомянутым в работе, так как они приводят к нагреву образца, что негативно сказывается на работе потенциального устройства. В более поздней работе [25], проведенной на эрбиеовом ортоферрите  $\text{ErFeO}_3$ , авторы сравнивали результаты сверхбыстрой спиновой динамики вблизи температуры спин-ориентационного перехода для  $\text{TmFeO}_3$  и  $\text{ErFeO}_3$  и пришли к заключению, что на скорость процесса может влиять слабое электрон-фононное взаимодействие. Также авторы высказали предположение что, регулируя интенсивность импульса, можно настраивать скорость ориентационного перехода. Помимо этого, в работе [26] исследовались переходы, индуцированные терагерцовыми лазерными импульсами на ортоферрите  $\text{NdFeO}_3$ . За счет измерения отклика системы удалось исследовать поведение спина и зависимость антиферромагнитной поляризации от температуры антиферромагнитную поляризацию в зависимости от температуры системы.

Приведенные выше исследования наглядно демонстрируют практическую значимость ортоферритов. Данные соединения имеют высокий потенциал в областях, связанных с магнитной памятью и спинtronикой. Также из вышесказанного можно заключить, что за большинство полезных и интересных

эффектов в них отвечает взаимодействие Fe-*R*. Можно сказать, что основной вклад в данном взаимодействии играет взаимодействие 3d и 4f электронов [27], являющихся внешними для Fe и *R* ионов соответственно. Однако, несмотря на то, что причина возникновения уникальных свойств ясна и в каждой конкретной работе авторы предлагают различные модели, теории и приближения, объясняющие наблюдаемый эффект, остается открытым вопрос о создании общей теории, способной объяснить всё существующее многообразие уникальных свойств не только ортоферритов, но и систем, включающих в себя 3d-4f взаимодействии. На сегодняшний день, множество исследовательских групп занято более сложными, комплексными системами, включающими в себя 3d-4f взаимодействие. Связано это с возникновением уникальных состояний и структур, так в работе [28] получен перспективный материал со сложной структурой  $\text{Ln}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4$ , где ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$  и  $\text{Dy}$ ) в котором реализуется 3d-4f взаимодействие. Авторы работы [29] исследовали двойной перовскит  $\text{Sm}_2\text{ZnIrO}_6$  в котором, по их заявлению, представлена богатая физика, включающая в себя спиновую жидкость Китаева, спин-орбитально связанные Моттовские состояния и многое другое. В соединениях с  $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$  в работе [30] наблюдали спинонный континуум, вызванный магнитным моментом  $\text{Yb}^{3+}$ , что привело к зарядовому разделению орбит электронов. В другой работе, посвященной данной структуре [31] сообщают о наблюдении эффекта удержания спинонов за счет межцепочечной связи, что по мнению авторов является аналогом удержания夸ков в квантовой хромодинамике. Также можно отметить книгу [19], приведена информация об метиламмонийсвинцовом йодиде, в котором *R* ион заменен на органическую молекулу. Сложность разделения взаимодействий приводит к закономерному решению исследования соединений, в которых можно достаточно уверено разделить их типы, выделив суть интересующего 3d-4f взаимодействия. К таким соединениям, несомненно, можно отнести монокристаллические перовскитоподобные составы, в том числе и ортоферриты. Так, в работе [32] впервые были обнаружены квазиодномерные спиновые цепочки в подсистеме  $\text{Yb}^{3+}$  в структурно необусловленном перовскитоподобном

кристалле. В изоструктурном  $\text{YbAlO}_3$  тем же коллективом авторов [33] были проведены исследования, указавшим на возможность управления зонной структурой возникающих фермионов в квантовых материалах. Также данный коллектив авторов представил обширный обзор [27], включающий в себя исследование соединений  $\text{YbFeO}_3$ ,  $\text{TmFeO}_3$ ,  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{YbAlO}_3$ , в котором приведены результаты исследований обеих магнитных подсистем и в рамках современных представлений объяснены все три существующие взаимодействия ( $Me\text{-}Me$ ,  $R\text{-}R$ ,  $Me\text{-}R$ ).

Таким образом, на основании краткого анализа литературы и современного состояния проблемы, можно заключить, что исследования ортоферритов представляют актуальную научную задачу. Использование современных передовых методов исследования перовскитоподобных структур, может привести к обнаружению новых, ранее не наблюдавшихся эффектов, которые могут быть использованы, как в практическом плане, так и для развития общей теории 3d-4f взаимодействия.

### 1.3 Постановка задачи

Таким образом, из выборочно представленного обзора литературы, можно сделать следующие выводы.

Перовскитоподобные соединения и ортоферриты, в частности, исследуются достаточно продолжительное время. За это время подробно исследованы структурные характеристики соединений  $R^{3+}\text{Me}^{3+}\text{O}_3$  (где  $R^{3+}$  - это редкоземельный ион и  $\text{Me}^{3+}$  ион переходного металла). Классические магнитные и термодинамические свойства составов  $R^{3+}\text{Me}^{3+}\text{O}_3$  как поликристаллических так и монокристаллических, хорошо изучены. Определены температуры спин-ориентационных переходов, поведение намагниченности от приложенного поля и многое другое.

Однако, новые экспериментальные методы, такие как нейтронная спектроскопия, позволяют исследовать ранее недоступные эффекты и объяснить многие уникальные свойства (подробно описаны в п. 1.2 данного обзора) данного класса соединений. Постепенное исследование соединений с взаимодействием *Me-R*, в будущем должно привести к созданию общей теории или модели, позволяющей прогнозировать их свойства, приведенные в п. 1.2, возникающее при взаимодействии 3d-4f.

В связи с этим в работе были поставлены следующие задачи:

1. Экспериментально исследовать дисперсию магнонов, соответствующую возбуждению железной подсистемы в редкоземельных ортоферритах  $\text{TbFeO}_3$  и  $\text{TmFeO}_3$ . Описать полученные спектры в рамках линейной спин-волновой теории и определить численную модель, наилучшим образом описывающую наблюдаемые спектры.
2. Изучить уровни кристаллического поля, обнаруженные на спектрах неупругого рассеяния нейtronов и с использованием модели точечного заряда охарактеризовать их. Показать, что данные спектры возбуждений принадлежат редкоземельным ионам  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , находящихся во взаимодействии с их окружением.
3. Исследовать спектры неупругого рассеяния, полученные для соединения  $\text{YbFeO}_3$  при различных температурах, избыточном давлении и внешнем магнитном поле в области спин-ориентационного перехода. Описать изменения ширины спин-ориентационного перехода с использованием модифицированной теории среднего поля.

## ГЛАВА 2

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной главе описаны экспериментальные и теоретические методики, использованные в данной работе. К ним относятся: выращивание монокристаллических образцов, экспериментальное исследование структуры и магнитных свойств, получение спектров неупругого рассеяния нейтронов, а также анализ полученных данных. Особое внимание уделено описанию моделей, использованных в анализе данных нейтронной спектроскопии.

2.1 Рост монокристаллов  $R\text{FeO}_3$ 

На первом этапе для получения образцов  $R\text{FeO}_3$  исходные реагенты  $R_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar 99.99%) смешивались в нужной пропорции и отжигались при температуре 925°C в течение 18 часов. Отожженные порошки засыпались в резиновую форму и прессовались в гидростатическом прессе при давлении ≈100 МПа. Полученные цилиндрические образцы диаметром ~5-8 мм и длиной ~8 см далее отжигались в вертикальной печи при температуре 1400 °C в течение 16 часов. После этого синтезированные поликристаллические образцы  $R\text{FeO}_3$  помещались в печь оптической зонной плавки FZ-T-4000-H-VIII-VPO-PC (Crystal Systems Corp.), где и происходил рост монокристаллов. Рост проходил на воздухе при нормальном давлении и относительной скорости вращения стержней 30 грм (rotation per minute). Скорости роста варьировались в зависимости от типа редкоземельного иона от 3 до 1 мм/ч. Стабильный рост однодоменного монокристалла начинался с 3 см.

## 2.2 Структурная характеристизация образцов

Качество выращенных образцов проверялось методом Лауз путем сравнения полученного обратного изображения с известными результатами из базы данных. Измерения проводились на установке для ориентации кристаллов Photonic science. Для решения кристаллической структуры в  $R\text{FeO}_3$  использовался рентгеновский монокристальный дифрактометр Bruker SMART APEX II, измерения проводились при комнатной температуре.

## 2.3 Исследование магнитных свойств

Намагниченность – одно из фундаментальных и простых свойств твердого тела. В термодинамике плотность намагниченности определяется как:

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\delta F}{\delta H}. \quad (1)$$

Однако экспериментальное определение намагниченности, особенно в экстремальных условиях, таких как очень низкие температуры или высокие магнитные поля, требует тщательного и деликатного измерения. Основные компоненты установки для измерений почти всегда одни и те же: используется магнит (электромагнит или сверхпроводящий соленоид) и криостат для получения желаемого магнитного поля и температуры. Однако существует ряд методов, основанных на различных физических принципах, которые могут быть использованы для измерения намагниченности.

### 2.3.1 Вибрационный магнитометр

Основная идея вибрационного магнитометра (vibrating sample magnetometer - VSM) очень проста: образец устанавливается на держатель, который гармонически колеблется с заданной частотой и амплитудой  $z(t) = z_0 \sin(\omega t)$ . Область колебания образца окружена фиксированной системой детекторных катушек, которые намотаны как градиентометр второго порядка, что делает их нечувствительными к однородному магнитному полю и его линейному градиенту. Следовательно, система детекторных катушек будет реагировать только на вибрацию образца и генерировать напряжение  $V(t)$  с частотой колебаний  $\omega$ . Определение магнитного момента производится с использованием  $V(t)$  и метода блокировки выделяющего сигнал на частоте  $\omega$ . Эта схема измерения известна как **прямой метод измерения**.

Однако в этом случае колеблющийся магнитный момент может вызвать дополнительную обратную связь в генерирующем поле соленоида, которая вызывает неопределенность в измерениях. По этой причине в большинстве современных VSM реализована так называемая "**компенсационная**" схема. В этом случае необходимо установить дополнительную систему компенсационных катушек вокруг образца на колеблющемся стержне. Затем электронная система, которая считывает сигнал катушек обнаружения  $V(t)$ , генерирует ток в компенсационных катушках таким образом, чтобы полностью компенсировать магнитный момент образца, и тем самым делает  $V(t) = 0$ . Намагниченность в этом случае прямо пропорциональна току в компенсационных катушках. Использование компенсационной схемы значительно увеличивает разрешение и отношение сигнал/шум, но устанавливает ограничение на максимальный магнитный момент, который может быть измерен в установке.

## 2.4 Нейтронная монокристаллическая спектроскопия

### 2.4.1 Уравнения рассеяния нейtronов

Нейтронное рассеяние – один из эффективных и многофункциональных инструментов, используемый для изучения магнитных и периодических структур, кристаллических материалов. Преимущества данного метода основано на свойствах нейтронов. Нейтрон – массивная элементарная частица, обладающая спином  $S=1/2$  и не обладающая зарядом, поэтому нейтрон взаимодействует с ядром и магнитным моментом, а не с электронной плотностью как в случае электронов и фотонов. Более того, из-за отсутствия электрического заряда нейтрон способен глубоко проникать в твердые тела и тем самым исследовать объемные вещества.

Во время взаимодействия с образцом нейтрон изменяет свою энергию и момент, и мы можем записать законы сохранения в следующем виде:

$$Q = k_i - k_f, \quad (2)$$

$$\hbar\omega = E_i - E_f, \quad (3)$$

где  $k_i$ ,  $k_f$ , и  $E_i$ ,  $E_f$  момент и энергия падающего и рассеянного нейтрона, соответственно;  $Q$  и  $\hbar\omega$  момент и энергия, переданные образцу. Рисунок 2 показывает схему рассеяния  $Q = (1\ 2\ 0)$  в кубическом кристалле ориентированным в  $(HK0)$  плоскости рассеяния.

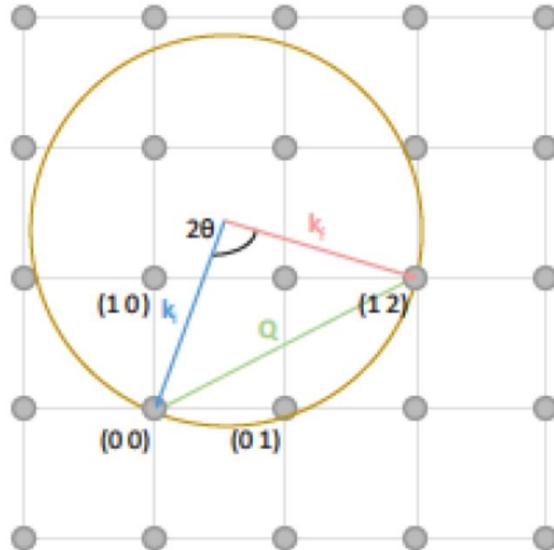


Рисунок 2 – Схема рассеяния. Желтая окружность показывает границы сферы Эвальда.

Рисунок приведен в работе [34].

В кристаллических материалах магнитные и фононные возбуждения имеют типичный энергетический диапазон  $\hbar\omega \approx 1 \text{ meV} - 0.1 \text{ eV}$ . Для исследования дисперсий в диапазонах нескольких зон Бриллюэна, достаточно использовать величину переданного момента порядка  $\mathbf{Q} \approx [0.1-10] \text{ \AA}^{-1}$ . Волновой вектор нейтрона  $\mathbf{k}$  связан с его энергией стандартным уравнением для кинетической энергии частицы:  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}$ , а значение массы нейтрона  $m_n$  достаточно для покрытия желаемого диапазона энергий и импульсов, обеспечивая при этом разрешение по импульсу 1-5%.

Измеряемой величиной в эксперименте по рассеянию нейтронов является скорость счета  $C$ . Это значение пропорционально общему потоку нейтронов, эффективности детекторов и т.д., однако наиболее важной величиной, которая входит в  $C$  и характеризует взаимодействие нейтронов с веществом, является двойное дифференциальное сечение рассеяния  $\frac{d\sigma}{d\Omega_f dE_f}$ . Это поперечное сечение определяет, сколько нейтронов в пределах энергетического окна между  $E_f$  и  $E_f+dE$  будет рассеяно на элемент телесного угла  $d\Omega_f$ .

Из-за взаимодействия с нейтроном система изменяет состояние с  $\lambda_i$  и  $\lambda_f$ . С использование Золотого правила Ферми и аппроксимации Бора можно записать основное кинетическое уравнение [35, 36]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_f dE_f} \Big|_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |V(\mathbf{Q}) \langle \lambda_f | \sum_l e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_l} | \lambda_f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f). \quad (4)$$

Здесь  $V(\mathbf{Q})$  - Фурье трансформация оператора взаимодействия нейтрона с образцом и  $\mathbf{r}_l$  позиция центра рассеяния.

#### 2.4.2 Ядерное рассеяние

Взаимодействие нейтронов с ядром происходит на очень малом расстоянии, значительно меньшем длины волны нейтрона. Следовательно, можно считать потенциал рассеяния дельта функцией от атомной позиции  $\delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_l)$ . В этом случае, после математических трансформаций, представленных в [36] можно переписать уравнение (4) в виде:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_f dE_f} = \frac{k_f}{k_i} N b^2 S(\mathbf{Q}, \omega). \quad (5)$$

В данном уравнении вводятся два важных численных параметра: первый это длина рассеяния  $b$ , показывающая как сильно и каким образом конкретное ядро взаимодействует с нейтронами.

Заметим, что в общем случае мы можем разделить поперечное сечение рассеяния нейтронов на когерентные и некогерентные части, а общее поперечное сечение является суммой:

$$\sigma_{total} = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh}. \quad (6)$$

Чистое когерентное рассеяние могло бы существовать только в материале с одним типом эквивалентных центров рассеяния. Однако, обычно образцы состоят из элементов с разными изотопами, которые имеют разную длину рассеяния и случайным образом распределены по образцу. Более того, ядерные спины также имеют случайную ориентацию. Следовательно, флуктуации длины рассеяния не будут вносить вклад в коллективное рассеяние, в скором времени вызовет некогерентное рассеяние, которое обычно рассматривается как фон. Когерентная и некогерентная части поперечного сечения могут быть выражены с использованием длины рассеяния  $b$  как:

$$\sigma_{coh} = 4\pi\langle b \rangle^2, \quad \sigma_{incoh} = 4\pi\langle b^2 \rangle - \langle b^2 \rangle. \quad (7)$$

Кроме того, длина рассеяния – комплексная величина  $b = b' + ib''$ , и мнимая часть  $b''$  показывает поглощение нейтронов. Некоторые изотопы, например,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{140}\text{Sm}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ , обладают огромной способностью к поглощению нейтронов (обладают огромной компонентой  $b''$ ). Однако, измерения образцов, содержащих данные изотопы, очень сложны и необходимо использовать образцы, обогащённые, изотопами, с другими массовыми числами, либо, с минимальным возможным содержанием сильно поглощающего изотопа. Выдающимся примером служит эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов  $\text{SmB}_6$ , который содержит два ядра с чрезвычайно высоким коэффициентом поглощения, и измерения проводились на уникальном изотоп обогащённом монокристалле [37-39]. Значения длины рассеяния для различных изотопов приведены в работе [40].

Вторая важная часть уравнения (5) – функция рассеяния  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  определяется как:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \sum_{l, l'} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_l(0)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_l(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (8)$$

Эта функция содержит информацию о статических и динамических свойствах образца и, конечно, их определение, и является целью нейтронно-спектроскопического эксперимента. При вычитании упругого вклада нейтронного рассеяния из  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ , то  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  представит колебания и возбуждения образца в частотно-импульсном пространстве. Данная возможность имеет два важных следствия:

$$S(-\mathbf{Q}, -\omega) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) S(\mathbf{Q}, \omega). \quad (9)$$

$$S(Q, \omega) = \frac{\chi''(\mathbf{Q}, \omega)}{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})}. \quad (10)$$

Уравнение (9) представляет принцип детального равновесия и содержит как вероятность рождения и уничтожения возбуждений, зависящих от энергии так и температуру образца. С помощью уравнения (9) возможно узнать фактическую температуру магнитной подсистемы или рассчитать величину выбранного возбуждения для заданной температуры, что показано на рисунке 3. Она может отличаться от температуры решетки в случае материалов со слабой спин-решетчатой связью [41, 42]. Второе уравнение (10) является следствием теоремы о флюктуации-диссипации и показывает связь между функцией рассеяния и мнимой (диссипативной) частью динамической восприимчивости  $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$  образца.

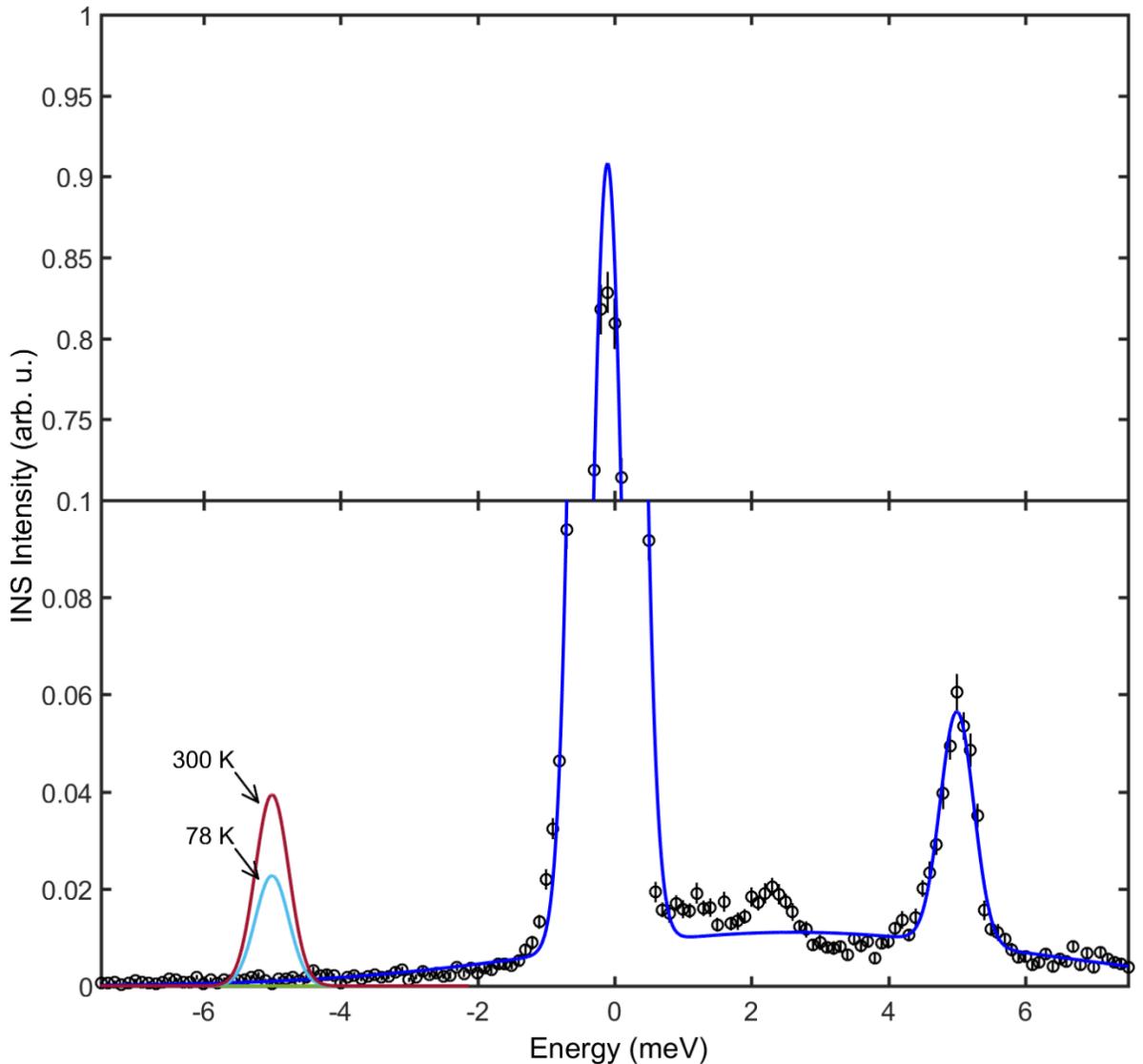


Рисунок 3 – Неупругий спектр рассеяния TmFeO<sub>3</sub> полученный при температуре 2 К в точке (002) обратного пространства. Магнитные возбуждения расположены на  $\hbar\omega = 2.62$  и  $5.02$  meV показаны черными кругами со штрихами погрешности. Синим показана подгонка упругого пика и возбуждения, расположенного на  $5.02$  meV. Возбуждения показанные зеленым, голубым и бардовым показывают расчет, с использованием уравнения (9), выполненный для 2, 78 и 300 К соответственно.

### 2.4.3 Магнитное рассеяние

Как обсуждалось выше, поскольку нейтроны обладают спиновым моментом, они всегда взаимодействует с магнитными моментами свободных электронов. В этом случае потенциал рассеяния  $V$  может быть описан простым взаимодействием между двумя магнитными диполями. В простейшем случае взаимодействие между движущимся электроном с моментом ( $\mathbf{p}$ ) и спином ( $\mathbf{s}$ ) и нейтроном выражается как:

$$V = -2\gamma m_B m_N \sigma \Delta \times \left( \frac{\mathbf{s} \times \mathbf{r}}{|\mathbf{r}|^3} + \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{r}}{\hbar |\mathbf{r}|^3} \right). \quad (11)$$

Здесь,  $\sigma$  представляет спиновый момент нейтрана. Определив потенциал взаимодействия, мы подставляем его в уравнение (4) и после некоторых математических преобразований [35] получаем поперечное сечение двойного дифференциального рассеяния для магнитного рассеяния:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega_f dE_f} &= \frac{\gamma^2 r_0^2}{2\pi\hbar N} \left( \frac{\mathbf{k}_f}{\mathbf{k}_i} \right) \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha,\beta} - \hat{\mathbf{Q}}_\alpha \hat{\mathbf{Q}}_\beta) \sum_{j,j'} f_j^*(\mathbf{Q}) f_{j'}(\mathbf{Q}) \cdot \\ &\cdot \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{S}_{j\alpha}(0) \mathbf{S}_{j'\beta}(t) \rangle \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{j'}(t)} \rangle e^{-Et/\hbar} dt. \end{aligned} \quad (12)$$

Это уравнение содержит три основных члена, которые мы обсудим ниже. Первый – это магнитный форм-фактор  $F(\mathbf{Q})$ , который определяется как преобразование Фурье плотности намагниченности и может быть выражен в терминах математических ожиданий сферических функций Бесселя  $j_l(|\mathbf{Q}|)$  [36]. В наиболее распространенном дипольном приближении (которое справедливо для малых  $|\mathbf{Q}|$ ) оно состоит из двух членов:

$$F(|\mathbf{Q}|) = \langle j_0(|\mathbf{Q}|) \rangle + \frac{2-g}{g} \langle j_2(|\mathbf{Q}|) \rangle. \quad (13)$$

Коэффициенты, которые входят в выражения для  $j_0$  и  $j_2$  определяются экспериментально для каждого иона, информацию о них можно найти в работе [43, 44]. Обычно магнитный форм-фактор нормируется  $F(\mathbf{Q} = 0) = 1$ , и его значение быстро уменьшается с  $\mathbf{Q}$ . С экспериментальной точки зрения форм-фактор затрудняет измерение магнитных возбуждений с большим передаваемым импульсом. Более того, поскольку форм-факторы для магнитных и структурных возбуждений различны, анализируя зависимости  $\mathbf{Q}$  возбуждения, мы можем понять, имеет ли оно магнитное или решеточное происхождение.

Второй член  $(\delta_{\alpha,\beta} - \hat{\mathbf{Q}}_\alpha \hat{\mathbf{Q}}_\beta)$  уравнения (12) представляет собой так называемый коэффициент поляризации рассеяния нейтронов. При этом учитывается тот факт, что нейtron может взаимодействовать с магнитными моментами, которые перпендикулярны  $\mathbf{Q}$ . Это очень полезное свойство, поскольку обеспечивает информацию об ориентации магнитных моментов, особенно в случае коллинеарных магнетиков.

Два ранее описанных вклада описывали взаимодействие между нейтроном и одиночным ионом. Для иллюстрации данного эффекта рассмотрим ансамбль магнитных моментов (в нашем случае  $Tm^{3+}$ ) сориентированных вдоль направления оси  $\mathbf{c}$  в орторомбическом кристалле. Рассчитанное рассеяние в плоскости ( $HOL$ ) таким образом покажет лишь вклад форм фактора, что показано на рисунке 4(a). Можно видеть, что интенсивность имеет круговой характер и уменьшается с ростом  $\mathbf{Q}$ . На рисунке 4(b) приведен вклад от поляризации, а на рисунке 4(c) показана интенсивность, рассчитанная для обоих вкладов, форм-фактора и поляризации, можно видеть, что поляризация подавляет интенсивность вдоль направления момента. Такой анализ очень полезен и легко позволяет определить направление магнитного момента в кристалле, даже если упорядочение в кристалле не произошло, иногда можно определить предпочтительное направление момента, было сделано в главе 4, а также в работе [32].

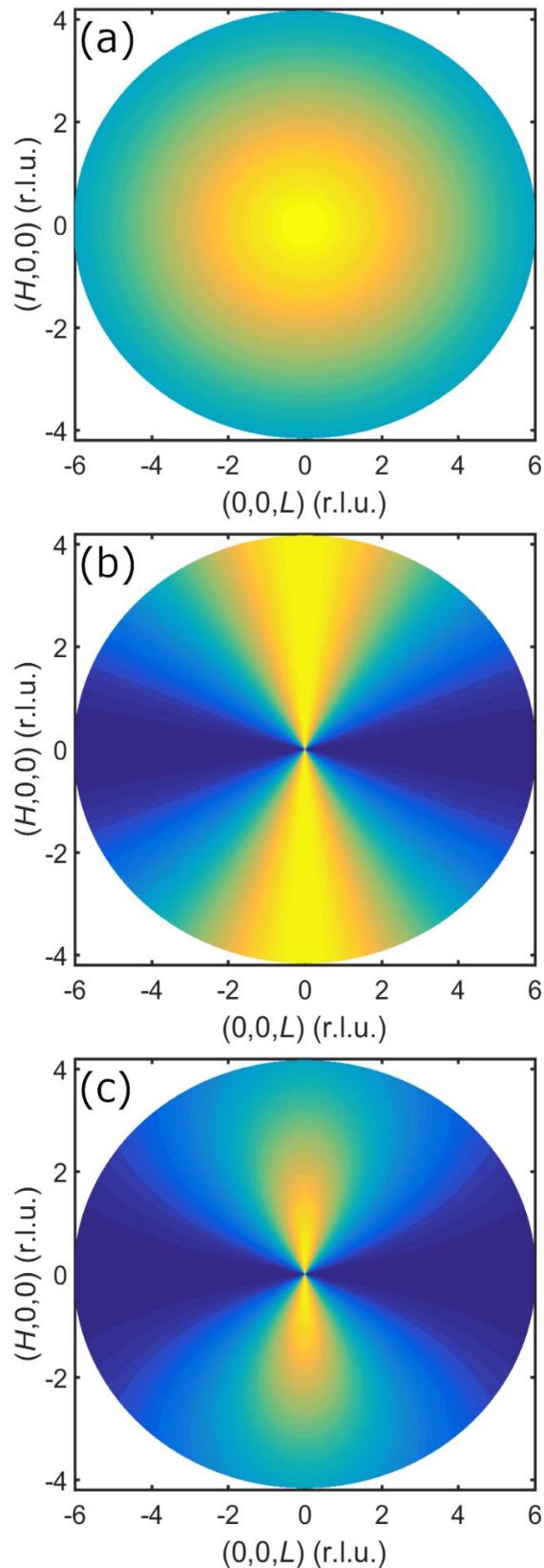


Рисунок 4 – Рассчитанная интенсивность рассеяния для продольных колебаний момента Тм в плоскости  $(H0L)$  для  $\text{TmFeO}_3$ . (а) Показывает вклад, вызванный форм фактором; (б) эффект наблюдаемый от поляризации; (с) сумма обоих вкладов.

Заметим, что рассчитанные закономерности применимы для упругой или продольной части неупругого спектра, в случае поперечных возбуждений таких как спиновые волны, коэффициент поляризации будет иметь другую форму [35].

Третий член уравнения (12) — это корреляционная функция, которая определяется коллективными свойствами системы, такими как ориентация, амплитуда и динамика магнитных моментов.

## 2.5 Экспериментальные установки для рассеяния нейтронов

В данном разделе будут кратко описаны основные экспериментальные методы, применяемые для изучения монокристаллических образцов, включая методы, с помощью которых были получены экспериментальные результаты, приводимые в данной работе.

### 2.5.1 Времяпролетный спектрометр

Основная идея времяпролетного (Time of Flight - TOF) спектрометра довольно проста: облучение образца монохроматическим пучком нейтронов, который разделяется во времени на короткие импульсы. При взаимодействии с образцом нейтроны изменяют свой момент и энергию (и, как следствие, скорость). После процесса рассеяния нейтроны летят к детекторам, и регистрируется время их прибытия. Зная траекторию полета, время обнаружения и начальную скорость нейтронов, возможно рассчитать, сколько энергии они потеряли или получили во время взаимодействия с образцом. Более того, анализируя угол, под которым был обнаружен нейtron, также возможно вычислить переданный импульс. Одним из главных преимуществ TOF спектрометров является то, что одновременно можно измерять полный спектр передаваемых энергий  $\hbar\omega < E$ . Более того, возможно охватить детекторами

большой телесный угол и следовательно, измерить довольно большую часть четырехмерного  $\mathbf{Q} - \omega$  пространства за одно сканирование. Обычно измерения проводятся с использованием метода врачающегося кристалла, когда кристалл поворачивается вокруг одной из осей с шагом 0.5-2°. После сбора данных можно использовать стандартно программное обеспечение, такое как Dave [45], Ногасе [46] или Mantid [47] для преобразования данных в энергию координаты и симметризации их в соответствии с симметрией кристалла.

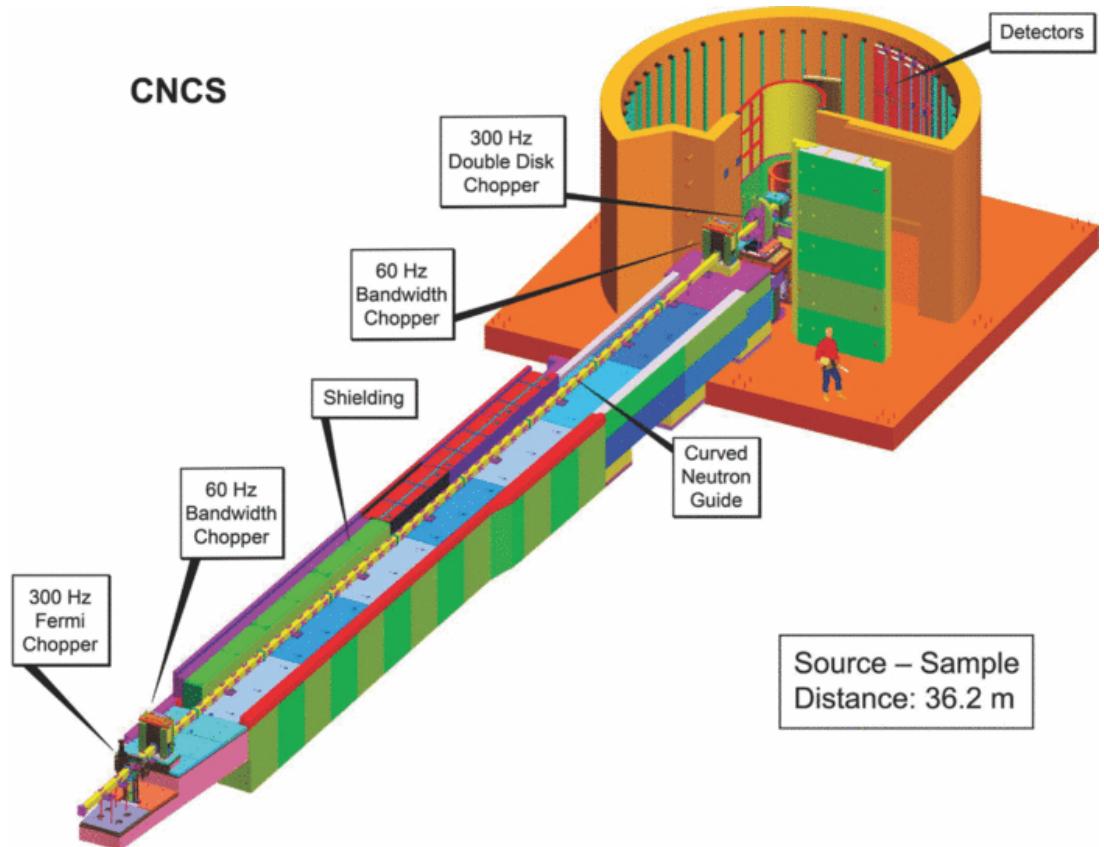


Рисунок 5 – Общая схема времяпролетного (TOF) спектрометра (CNCS) в SNS, Национальная лаборатория Ок-Риджа. Рисунок из работы [48].

Однако, несмотря на идеологическую простоту TOF спектрометра, техническая конструкция довольно сложна, пример такого спектрометра приведен на рисунке 5, а ниже перечислены основные компоненты TOF спектрометра:

- Нейтронный волновод, который проводит нейтроны из реактора (обычно импульсный источник расщепления) к образцу.

- Прерыватель представляет собой диск, изготовленный из материалов с высокой степенью поглощения нейтронов. В нем есть несколько щелей, которые позволяют нейtronам проходить через него. Прерыватели установлены внутри волновода и вращаются вокруг своей оси, что позволяет, регулируя вращение, произвести отбор по длине волны.

- Счетчик – это детектор нейтронов, который устанавливается перед образцом и подсчитывает небольшую часть поступающих нейтронов. Используя счетчик, мы можем оценить входящий поток и нормировать данные.

- Среда, в которой находится образец, должна быть прозрачной для нейтронного пучка, и поэтому вспомогательные элементы (криостаты, ячейки высокого давления) обычно изготавливаются из алюминия, который имеет малое поперечное сечение нейтронов и относительно прост в обращении.

- Поскольку магниты для экспериментов по рассеянию нейтронов должны пропускать нейтронный пучок, обычно они состоят из двух вертикально разделенных соленоидов, а образец расположен между ними. В такой геометрии магниты генерируют магнитное поле, перпендикулярное плоскости рассеяния.

- Ячейки давления для экспериментов по рассеянию нейтронов должны удовлетворять некоторым условиям: (а) генерировать максимально возможное давление; (б) иметь большой объем образца; (в) быть прозрачными для пучка нейтронов и производить достаточно малый фоновый сигнал. Все эти условия не могут быть выполнены одновременно, и каждая ячейка представляет собой компромисс, оптимизированный для определенного типа экспериментов.

- Радиальный коллиматор состоит из ряда поглощающих лопастей, радиально ориентированных вокруг положения образца. Угловое расстояние между лопастями оптимизировано таким образом, чтобы принимать нейтроны, которые рассеиваются в положении образца  $\sim \pm 1$  см. Для создания однородного фона они обычно колеблются на несколько градусов вокруг центрального положения.

- Детекторы обычно расположены в вакуумном или аргоном заполненном резервуаре. Нейtron не имеет электрического заряда, поэтому его обнаружение

затруднено. Обычно для обнаружения используются сильно поглощающие ядра, такие как  ${}^3\text{He}$  или  ${}^{10}\text{B}$ . Их взаимодействие с нейтроном приводит к образованию заряженных частиц, которые, в свою очередь, могут быть зарегистрированы обычным детектором (например, счетчиками Гейгера). Кроме того, с помощью длинных позиционно-чувствительных детекторов также возможно получить внеплоскостной сигнал с разрешением по импульсу в направлении, ортогональном плоскости рассеяния.

### 2.5.2 Трехосевой спектрометр

Трехосевые спектрометры (см. рисунок 6) остаются «рабочей лошадкой» нейтронной спектроскопии при непрерывных источниках нейтронов. Основная идея заключается в следующем: источник нейтронов выдает пучок белых нейтронов; в качестве первого шага используется брэгговское отражение от массива монокристаллов (монохроматора), чтобы выбрать нейтроны с одним конкретным волновым вектором  $\mathbf{k}_i$ . Затем нейтроны рассеиваются на образце, и выбирается часть рассеянных нейтронов с использованием аналогичной матрицы (анализатора), выбирающей конечный волновой вектор  $\mathbf{k}_f$ . Затем детектор подсчитывает нейтроны, которые были отражены анализатором: зная падающий и конечный волновые векторы  $\mathbf{k}_i$  и  $\mathbf{k}_f$  и используя законы сохранения (уравнения (2) и (3)), рассчитываются энергия  $\hbar\omega$  и импульс  $\mathbf{Q}$ , переданные образцу. Стоит отметить, что название «трехосевым» здесь появляется потому, что есть три разные оси вращения: анализатор, образец и монохроматор.

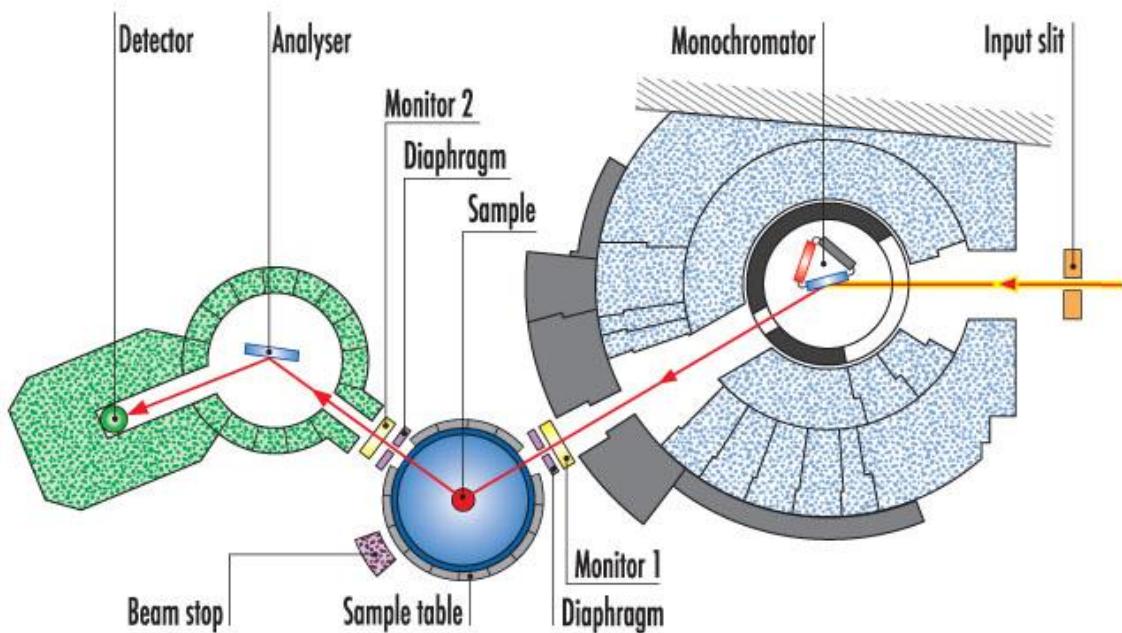


Рисунок 6 – Схема устройства трехосевого спектрометра IN8 расположенного в институте Лауэ-Ланжевена. Изображение взято с сайта [49].

Трехосевые спектрометры возможно использовать для экспериментов с упругим рассеянием, когда интересующий сигнал очень мал или загрязнен неупругим вкладом.

## 2.6 Методы моделирования

### 2.6.1 Модель точечного заряда

В рамках модели точечных зарядов (point charge model – PCM) кристаллическое поле отождествляется с электростатическим полем, создаваемым точечными зарядами, относящимися к узлам решетки. Это самая простая и

исторически первая модель. Понятие кристаллического поля и РСМ было введено в физику твердого тела Бете в 1929 г. [50], который указал на соответствие между энергетическими уровнями незаполненной электронной оболочки иона металла в кристалле и неприводимыми представлениями его точечной группы симметрии. На основе этой упрощенной электростатической модели интерпретацию магнитных свойств ионов переходных металлов и их солей дали Крамерс [51], Ван Флек [52, 53], Пенни и Шлапп [54, 55], Абрагам и Прайс [56]. Эта модель оказалась также очень эффективной при объяснении оптических [57, 58] и ЭПР [59, 60] спектров.

## 2.6.2 РСМ потенциал и его параметры

Первой из двух основных имманентных особенностей РСМ является соответствие потенциала кристаллического поля в модели по отношению к его источникам, что означает, что вклад каждого узла решетки (или лиганда) в глобальный потенциал может быть рассчитан отдельно. С другой стороны, предполагается, что все неспаренные электроны центрального иона эквивалентны, а их потенциальные энергии в кристаллическом поле независимы, т.е. мы имеем дело с одноэлектронным потенциалом.

Обозначим радиус-вектор и координаты центрального иона  $i$ -го электрона через  $\mathbf{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ , а координаты  $j$ -го узла решетки с зарядом  $Z_j e$  через  $\mathbf{R}_j(X_j, Y_j, Z_j)$ , где  $j$  проходит по всем узлам решетки (лигандам). Таким образом:

$$V(x_i, y_i, z_i) = \sum_j \frac{Z_j e}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} = \sum_j \frac{Z_j e}{[(X_j - x_i)^2 + (Y_j - y_i)^2 + (Z_j - z_i)^2]^{1/2}}. \quad (14)$$

Потенциал такой решетки зарядов может быть получен путем разложения правой части уравнения (14) в ряд Маклорена относительно центрального положения иона и подходящей группировке членов разложения, представленных

в виде мультипольного ряда, который с точностью до постоянных коэффициентов совпадает с разложением относительно сферических гармонических функций [61-63]. Форма ряда определяется точечной симметрией центрального иона.

Из-за аддитивности потенциала достаточно рассмотреть без потери общности, только систему – центрального иона с лигандом. Такая система характеризуется в PCM осевой симметрией  $C_{\infty v}$  относительно линии, соединяющей центральный ион и лиганд. Это вторая неотъемлемая особенность PCM, которая обеспечивает удобную локальную систему координат с осью  $\mathbf{z}$ , направленной вдоль оси  $C_{\infty v}$ . Тогда ориентация осей  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{y}$  является несущественной и необязательной. В этой системе центральное атомное ядро находится в точке  $(0, 0, 0)$ , а лиганд - в точке  $(0, 0, R)$  соответственно. Разложение уравнения (14) принимает тогда вид:

$$\begin{aligned}
 V(x, y, z) = & V(0, 0, 0) - \frac{Ze}{R^2} z + \frac{1}{2} \frac{Ze}{R^3} (2z^2 - x^2 - y^2) - \\
 & - \frac{1}{2} \frac{Ze}{R^4} (2z^3 - 3x^2 z - 3y^2 z) + \\
 & + \frac{1}{8} \frac{Ze}{R^5} (8z^4 + 3x^4 + 3y^4 + 6x^2 y^2 - 24x^2 z^2 - 24y^2 z^2) - \\
 & - \frac{1}{8} \frac{Ze}{R^6} (8z^5 + 15x^4 z + 15y^4 z - 40z^3 x^2 - 40z^3 y^2 \quad (15) \\
 & + 30x^2 y^2 z^2) + \\
 & + \frac{1}{16} \frac{Ze}{R^7} (16z^6 - 5x^6 - 5y^6 - 135z^4 x^2 - \\
 & - 135z^2 y^2 + 90z^2 x^4 + 90z^2 y^4 + \\
 & + 180x^2 y^2 z^2 - 15x^4 y^2 - 15y^4 x^2) \\
 & + \dots,
 \end{aligned}$$

Здесь однородные многочлены в круглых скобках являются декартовыми аналогами сферических гармоник, а также многочленов Стивенса [63].

Однако гораздо удобнее использовать сферические координаты, которые для  $i$ -го электрона и выбранного лиганда равны  $\mathbf{r}_i(r_i, \nu_i, \varphi_i)$  и  $\mathbf{R}(R, 0, 0)$  соответственно. Таким образом, мы имеем [64]:

$$V(\mathbf{r}_i) = \frac{Ze}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = \sum_k \frac{Ze r_i^k}{R^{k+1}} P_k \left( \cos \left( \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_i}{R \cdot r_i} \right) \right), \quad (16)$$

где  $P_k \left( \cos \left( \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_i}{R \cdot r_i} \right) \right)$  многочлен Лежандра степени  $k$ . Приведенное выше разложение уравнение (16) справедливо для  $r_i < R$ , т.е. если нет перекрытия электронной плотности с зарядом  $Ze$  и потенциал, действующий на  $i$ -й электрон, подчиняется уравнению Лапласа  $\Delta V(\mathbf{r}_i) = 0$ .

Используя теорему о сферическом гармоническом сложении [65, 66] которая имеет вид:

$$P_k(\cos \nu_i) = \sum_q (-1)^q C_q^{(k)}(\nu_i, \varphi_i) C_{-q}^{(k)}(0, 0), \quad (17)$$

получаем

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_k \sum_q \frac{Ze r_i^k}{R^{k+1}} (-1)^q C_q^{(k)}(\nu_i, \varphi_i) C_{-q}^{(k)}(0, 0). \quad (18)$$

Так как  $C_{-q}^{(k)}(0, 0)$  отлично от нуля лишь в случае  $q = 0$  [67] смотри также уравнение (27) и

$$C_0^{(k)}(\nu, \varphi) = P_k(\cos \nu), \quad (19)$$

из чего следует

$$C_0^{(k)}(0, 0) = P_k(1) = 1, \quad (20)$$

в результате

$$V(\mathbf{r}_i) = \sum_k \frac{Ze r_i^k}{R^{k+1}} C_0^{(k)}(\nu_i, \varphi_i). \quad (21)$$

Интегрирование  $V(\mathbf{r}_i)$ , из уравнения (19), по радиальному распределению  $i$ -го электрона дает следующее выражение для потенциальной энергии электрона в электростатическом поле, создаваемом отдельным участком решетки

$$\bar{\mathcal{H}}(i) = \sum_k \bar{B}_{k0} \hat{C}_0^{(k)}(\nu_i, \varphi_i), \quad (22)$$

где

$$\bar{B}_{k0} = \frac{Ze \langle r_i^k \rangle}{R^{k+1}}, \quad (23)$$

является РСМ параметром кристаллического поля, исходящего из одного узла решетки, удаленного на  $R$ , а  $\langle r_i^k \rangle$  таким образом,

$$\langle r_i^k \rangle = \langle \varphi_i | r_i^k | \varphi_i \rangle = \int_0^\infty dr_i P_{nl}^2(r_i) r_i^k, \quad (24)$$

где  $\varphi_i$  - волновая функция  $i$ -го электрона, а  $P_{nl}(r_i)$  - его радиальное распределение.

Легко видеть, что только параметры с  $q = 0$  эффективны, следует из уравнения (21), в простой осевой системе отсчета. Они идентичны внутренним параметрам  $\bar{B}_{k0}$ , подробнее в работе [68].

Общий потенциал глобального кристаллического поля может быть получен посредством правильного вращения каждой локальной системы, выполняемого

отдельно, что преобразует его в основную систему. Общие параметры глобального кристаллического поля равны

$$B_{kq} = \sum_j C_q^{(k)*}(\theta_i, \phi_i) \bar{B}_k(R_j). \quad (25)$$

Здесь  $(R_j, \theta_j, \phi_j)$  - сферические координаты  $j$ -го лиганда в основной системе отсчета (см. главу 2, книги [69]), где

$$C_q^{(k)*}(\theta_i, \phi_i) = \left[ \frac{(k-q)!}{(k+q)!} \right]^{1/2} P_k^q(\cos \theta_j) \exp(-iq\phi_j), \quad (26)$$

и

$$P_k^q(\cos \theta_j) = \frac{(-1)^k}{2^k k!} (\sin \theta_j)^q \left[ \frac{\partial}{\partial(\cos \theta_j)} \right]^{k+q} (\sin \theta_j)^{2k}, \quad (27)$$

является связанный функцией Лежандра [67].

Необходимые значения функций  $C_q^{(k)*}(\theta_i, \phi_i)$  и  $P_k^q(\cos \theta_j)$  могут быть вычислены непосредственно из уравнений (26) и (27) или взяты из соответствующих таблиц.

PCM недвусмысленно определяет потенциал окружения, это – чистый электростатический потенциал. Но что касается параметров модели, уравнение (23), то они дополнительно содержат значения  $\langle r^k \rangle$ , которые являются параметрами состояния, на которое действует потенциал. Эти значения могут быть теоретически рассчитаны в нерелятивистских [70, 71], либо в релятивистских [71-73] подходах. Однако эти параметры не относятся к PCM-задаче, и не следует утверждать, что PCM сам по себе дает точный рецепт (в рамках модели) для параметров кристаллического поля.

### 2.6.3 Простые примеры применения РСМ потенциала

Учитывая аддитивность потенциала, общий потенциал может быть представлен как сумма вкладов, поступающих от необязательно разделенных частей окружения (узлов решетки или лигандов).

В качестве примера ниже приведены потенциалы трех основных структурных конфигураций лигандов симметрии  $C_{4v}$ ,  $C_{3v}$  и  $C_{\infty v}$ , соответственно. Большинство потенциалов поля кристалла с более высокой симметрией могут быть легко получены путем объединения трех модульных потенциалов.

Потенциал РСМ четырех лигандов с точечной симметрией  $C_{4v}$  (см. рисунок 7).

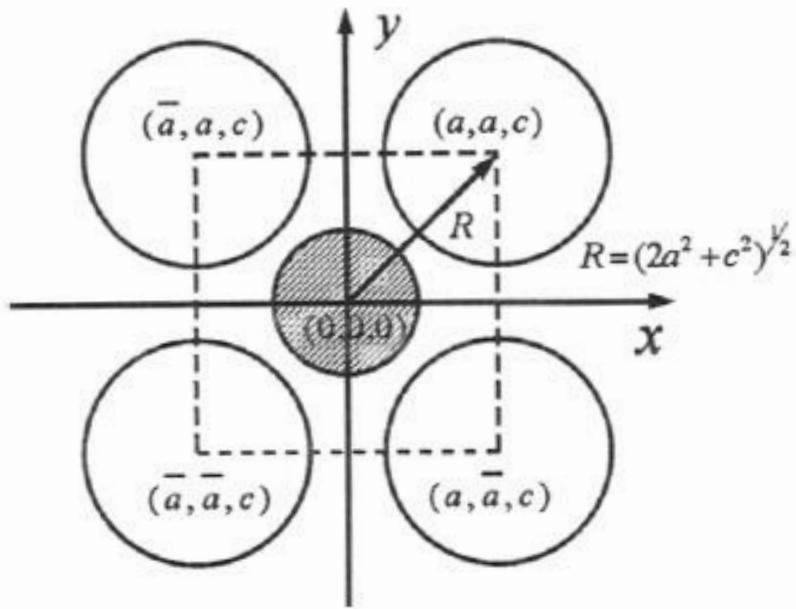


Рисунок 7 – Схема расположения в  $C_{4v}$  симметрии, центральный ион в  $(0, 0, 0)$ , с.н. = 4,  $c/a = p$ . Изображение приведено работе [69].

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{CF}(C_{4v}, c.n = 4) = & \sum_i \left[ B_{20} \hat{C}_0^{(2)} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) + B_{40} \hat{C}_0^{(4)} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) + \right. \\ & \left. + B_{44} \hat{C}_4^{(4)} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) + B_{60} \hat{C}_0^{(6)} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) + B_{64} \hat{C}_4^{(6)} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Таблица 1.  $C_{4v}$  с.н. = 4 РСМ параметры кристаллического поля

Параметры	Корни ур. $B_{kq}(p) = 0$	Корни ур. $\frac{dB_{kq}(p)}{dp} = 0$
$B_{20} = 4 \left( \frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle}{R^3} \right) \frac{p^2 - 1}{p^2 + 2}$	1	0 (min)
$B_{40} = 4 \left( \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5} \right) \frac{p^4 - 6p^2 + 3/2}{(p^2 + 2)^2}$	0.51 2.40	0 (max) 1.22 (min)
$B_{60} = 4 \left( \frac{Ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7} \right) \frac{2p^6 - 30p^4 + 456p^2 + 5}{2(p^2 + 2)^3}$	0.35 1.24 3.65	0 (min) 0.75 (max) 2.11 (min)
$B_{44} = -4 \left( \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5} \right) \frac{\sqrt{70}}{4} \frac{1}{(p^2 + 2)^2}$	—	0 (min)
$B_{64} = -4 \left( \frac{Ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7} \right) \frac{3\sqrt{14}}{4} \frac{5p^2 - 1}{2(p^2 + 2)^3}$	0.45	0 (max) 1.14 (min)

Отрицательные знаки тетрагональных параметров обозначают систему координат, как показано на рисунке 7. После поворота системы вокруг оси **z** на  $\pi/4$  они изменяются. Следовательно, эти знаки, зависящие от выбора системы отсчета, не имеют физического значения, но они должны быть присвоены соответствующим образом. Приблизительные значения нулевых значений параметров и положения их экстремумов также приведены в Таблице 1.

PCM потенциал для трех лигандов в точечной симметрии  $C_{3v}$  (Рисунок 8).

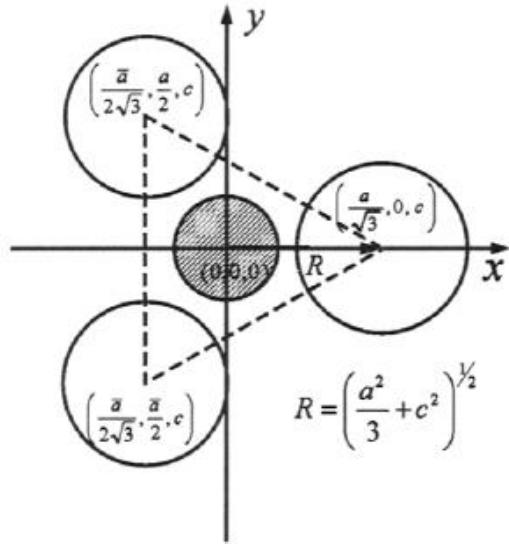


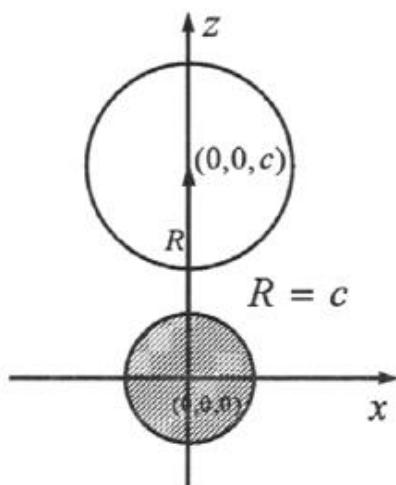
Рисунок 8 – Схема расположения в  $C_{3v}$  симметрии, центральный ион в  $(0, 0, 0)$ , с.н. = 3,  $c/a = p$ . Изображение приведено работе [69].

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{CF}(C_{3v}, c.n = 3) = & \sum_i \left[ B_{20} \hat{C}_0^{(2)}\left(\frac{\mathbf{r}_i}{r_i}\right) + B_{40} \hat{C}_0^{(4)}\left(\frac{\mathbf{r}_i}{r_i}\right) + \right. \\ & + B_{43} \hat{C}_3^{(4)}\left(\frac{\mathbf{r}_i}{r_i}\right) + B_{60} \hat{C}_0^{(6)}\left(\frac{\mathbf{r}_i}{r_i}\right) + B_{63} \hat{C}_3^{(6)}\left(\frac{\mathbf{r}_i}{r_i}\right) + \quad (29) \\ & \left. + B_{66} \hat{C}_6^{(6)}\left(\frac{\mathbf{r}_i}{r_i}\right) \right]. \end{aligned}$$

На этот раз знаки тригональных членов однозначны. Отражение в горизонтальной плоскости изменяет эти знаки, и, как следствие, потенциал правильной треугольной призмы, симметричной относительно горизонтальной плоскости, не включает тригональных членов. То же самое касается потенциала правильного треугольника, лежащего в горизонтальной плоскости.

Таблица 2.  $C_{3v}$  с.н. = 3 PCM параметры кристаллического поля

Параметры	Корни ур. $B_{kq}(p) = 0$	Корни ур. $\frac{dB_{kq}(p)}{dp} = 0$
$B_{20} = 3 \left( \frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle}{R^3} \right) \frac{3p^2 - 1/2}{3p^2 + 1}$	0.41	0 (min)
$B_{40} = 3 \left( \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5} \right) 3 \frac{3p^4 - 3p^2 + 1/8}{(3p^2 + 1)^2}$	0.21 0.98	0 (max) 0.5 (min)
$B_{60} = 3 \left( \frac{Ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7} \right) \frac{1}{16} \frac{432p^6 - 1080p^4 + 270p^2 - 5}{(3p^2 + 1)^2}$	0.14 0.51 1.49	0 (min) 0.86 (max) 2.11 (min)
$B_{43} = -3 \left( \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5} \right) \frac{\sqrt{105}}{4} \frac{p}{(3p^2 + 1)^2}$	0	0.33 (min)
$B_{63} = -3 \left( \frac{Ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7} \right) \frac{3\sqrt{35}}{14} \frac{21p^3 - 2p}{(3p^2 + 1)^3}$	0 0.31	0.15 (max) 0.69 (min)
$B_{66} = 3 \left( \frac{Ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7} \right) \frac{\sqrt{231}}{32} \frac{1}{(3p^2 + 1)^2}$	—	0 (max)

PCM потенциал для одного лиганда в точечной симметрии  $C_{\infty v}$  (Рисунок 9).Рисунок 9 – Схема расположения в  $C_{\infty v}$  симметрии, центральный ион в  $(0, 0, 0)$ , с.н. = 1.

Изображение приведено работе [69].

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{CF}(C_{\infty v}, c.n = 1) &= \sum_i \left[ B_{20} \hat{C}_0^{(2)} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) + B_{40} \hat{C}_0^{(4)} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) + \right. \\ &\quad \left. + B_{60} \hat{C}_0^{(6)} \left( \frac{\mathbf{r}_i}{r_i} \right) \right], \\ B_{20} &= \frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle}{R^3}, \quad B_{40} = \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle}{R^5}, \quad B_{60} = \frac{Ze^2 \langle r^6 \rangle}{R^7}. \end{aligned} \quad (30)$$

Члены нечетных порядков, неэффективные в большинстве случаев, опущены в приведенных выше трех потенциалах, уравнениях (28 – 30), а знаки параметров обозначают  $Ze < 0$  (отрицательные лиганда), т.е.  $Ze^2 > 0$ .

Как можно легко проверить, потенциал октаэдра является суммой квадратичного потенциала, приведенного в уравнении (28) при  $p = 0$  и двойного осевого потенциала одиночного лиганда по оси **z** (уравнение 30) с теми же расстояниями  $R$ , тогда как кубический потенциал равен удвоенному квадратному потенциалу при  $p = 1$  и т.д.

PCM качественно отображает все важные характеристики системы, которые являются результатом ее симметрии, но он не работает, за исключением некоторых частных случаев, как метод расчета параметров кристаллического поля и расщеплений кристаллического поля. Это является результатом очевидной неадекватности предположения о точечном характере лигандов и игнорирования всех вытекающих из него последствий.

Как следует из расчетов, выполненных в более общих моделях [68, 74, 75], вклад точечных зарядов в общий потенциал кристаллического поля – это лишь один из нескольких вкладов, и вовсе не тот, который имеет доминирующую величину.

Иногда случается, что взаимное аннулирование остальных вкладов или их слабость приводит к тому, что сам вклад точечного заряда в параметры оказывается близким к их результирующим экспериментальным значениям, как это имеет место в PrN [76], а также, как будет показано в главах 3 и 4, в ортоферритах с редкоземельным ионом.

Как правило, значения РСМ параметров второго порядка завышены. Это означает, что, несмотря на вклад, поступающий от дальних соседей, который является наибольшим для этого компонента дальнего действия ( $R^{-3}$ ), они значительно уменьшаются за счет сильного экранирования (см. главу 9 книги [69]). Параметры модели четвертого порядка обычно того же порядка, что и параметры, полученные в результате экспериментов, и, в свою очередь, параметры модели шестого порядка значительно более занижены (по их абсолютным значениям).

## 2.7 Линейная спин-волновая теория

Расчет магнитного взаимодействия в линейной спин-волновой теории (linear spin wave theory – LSWT) возможен с использованием квантового и квазиклассического подхода. В первую очередь сосредоточимся на квазиклассическом приближении гейзенберговского гамильтониана, который предоставляет простое механическое описание динамики магнитных моментов в твердом теле. В этом случае можно предположить, что спиновый момент может быть представлен в виде вектора конечной длины, а спин-спиновое взаимодействие можно заменить на эффективное магнитное «молекулярное» поле  $h$ , которые действует на магнитный момент и вызывает прецессию:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \vec{S}_i \vec{S}_j = \sum_i \vec{S}_i \sum_j J_{i,j} \langle \vec{S}_j \rangle = \sum_i \vec{S}_i \vec{h}_i. \quad (31)$$

Тогда возможно записать уравнение Ландау-Лифшица в обозначениях магнитного момента<sup>1</sup>:

---

<sup>1</sup> В данном случае безусловно включен так называемый член гилбертового затухания  $\lambda \vec{S} \times (\vec{S} \times \vec{h})$  для того, чтобы описать отклонения энергии в системе.

$$\frac{d}{dt} \vec{S} = \gamma \vec{S} \times \vec{h}. \quad (32)$$

Простейший пример использования данной теории — это решение задачи дисперсии гейзенберговской ферромагнитной спиновой цепочки, ограниченной ближайшими соседями с намагниченностью вдоль направления оси **z**. В таком случае возможно перестроить спиновый вектор, как сумму статической части, которые генерируются средним полем, действующим на прецессирующий магнитный момент и малые отклонения  $\vec{S} = (S^z) + \delta S^x + \delta S^y$  ( $h \propto \langle S^z \rangle$ ). Уравнение движение для  $j$ -го спинового момента выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \vec{S}_j &= J \vec{S}_j \times (\vec{S}_{j+1} + \vec{S}_{j-1}); \\ \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \delta S_j^x \\ \delta S_j^y \\ \langle S^z \rangle \end{pmatrix} &= J \begin{pmatrix} \delta S_j^x \\ \delta S_j^y \\ \langle S^z \rangle \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \delta S_{j+1}^x + \delta S_{j-1}^x \\ \delta S_{j+1}^y + \delta S_{j-1}^y \\ 2\langle S^z \rangle \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (33)$$

Предполагая, что  $\langle S^z \rangle \gg \delta S^x, \delta S^y$ , можно пренебречь всеми членами, такими как  $\delta S^x \cdot \delta S^y$ . Более того, использование стандартного анзаца  $\delta S_j^x = \delta S^x e^{i(kr_j + t\omega)}$  можно легко получить уравнение дисперсии, которое будет иметь вид  $\omega = 2J\langle S^2 \rangle(\cos(k \cdot a) - 1)$ , который в длинноволновом пределе  $k \rightarrow 0$ , может быть сведен к известной параболической дисперсии ферромагнетика  $\omega \propto k^2$ .

Однако, если добавить больше самосогласованности в определение спиновой динамики можно рассмотреть квантово-механическое определение магнонов [77], которое коротко приведем ниже. В первую очередь определим основное состояние гейзенберговского гамильтониана (38):

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (34)$$

Для расчета энергии основного состояния удобно использовать Фурье преобразование для спиновых операторов:

$$\mathbf{S}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}r_j}; \quad \mathbf{F}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \mathbf{S}_j e^{-i\mathbf{k}r_j}. \quad (35)$$

Принимая во внимание, что  $\sum_j e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j} = N\delta_{\mathbf{k}+\mathbf{k}',0}$ ,  $\mathbf{d}=\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_p$ , проделав некоторые преобразования мы можем переписать Гамильтониан (38) в следующей форме:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{d}} \mathbf{F}_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_{\mathbf{k}'} \sum_j e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}_j} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_{-\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{d}} J(\mathbf{d}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_{\mathbf{k}} \mathbf{F}_{-\mathbf{k}} J(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (36)$$

Теперь, если  $\mathbf{Q}$  одиночный волновой вектор, максимизирующий  $J(\mathbf{k})$ , магнитная структура системы может быть представлена как спиральное компланарное состояние с одной добротностью [78], и, принимая во внимание определение  $\mathbf{F}_{\mathbf{k}}$  возможно определить энергию основного состояния системы:

$$E_0 = -\frac{J(\mathbf{Q})NS^2}{2}. \quad (37)$$

Зная определение основного состояния, можно рассчитать его возбуждения. Для этого мы введем преобразование Гольштейна-Примакова, которое всегда используется для замены углового момента на операторы второго квантования рождения и уничтожения  $\hat{a}_i^\dagger$  и  $\hat{a}_i$ , соответственно. Более того, если гамильтониан квадратичен в данных операторах, его возможно подвергнуть линейному преобразованию, и это преобразование приведет гамильтониан в новый базис, в котором он будет выражаться суммой независимых гармонических осцилляторов.

$$\hat{S}_i^+ = \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i}{2S}} \hat{a}_i, \quad (38)$$

$$\hat{S}_i^- = \sqrt{2S} \hat{a}_i^\dagger \sqrt{1 - \frac{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i}{2S}}, \quad (39)$$

$$\hat{S}_i^z = (S - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i). \quad (40)$$

Вводя номер оператора  $\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$  возможно определить дополнительную функцию  $\phi(\hat{n}_i) = \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{\hat{n}_i}{2S}}$  и переписать гейзенберговский гамильтониан в обозначениях Гольштейна-Примакова:

$$H = -\frac{J_0 NS^2}{2} + SJ_0 \sum_i \hat{n}_i - S \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \phi(\hat{n}_i) \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \phi(\hat{n}_j) - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j, \quad (41)$$

где  $J_0 = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}$ . Отметим, что гамильтониан (41) не является квадратичным в операторах рождения и уничтожения. Для упрощения применим разложение в ряд:

$$\phi(\hat{n}_i) = 1 - \frac{\hat{n}_i}{4S} - \frac{\hat{n}_i^2}{32S^2} - \dots, \quad (42)$$

и таким образом от Гамильтониана (41) останется только квадратичный член в операторах  $\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i$ . Таким образом, мы отбросим все члены, которые отвечают за магнон-магнонное взаимодействие и Гамильтониан (41) примет вид:

$$H = -\frac{J_0 NS^2}{2} + SJ_0 \sum_i \hat{n}_i \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i. \quad (43)$$

Приближение будет работать при условии нахождении системы в низких температурах и малым числом возбужденных магнонов  $S \gg n_i$ , поэтому можно записать  $\sqrt{1 - \frac{n_i}{2S}} \approx 1$ . Для разделения осцилляторов и получения диагонального гамильтониана используется Фурье преобразование операторов рождения и уничтожения:

$$\hat{a}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \hat{a}_i e^{-ikr_j}; \quad \hat{a}_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \hat{a}_i e^{-ikr_j}. \quad (44)$$

Таким образом, гейзенберговский гамильтониан записывается в виде:

$$H_{SW} = E_0 + \sum_k \hbar\omega(\mathbf{k}) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k, \quad (45)$$

где  $\hbar\omega(\mathbf{k}) = S(J(\mathbf{k}) - J(k=0))$  и энергия  $E_0$  независимый от  $\mathbf{k}$  член.

В таком случае простая модель Гейзенberга возбужденного спектра становится без щелевой, так называемой, моделью “Goldstone”, так как возбуждение  $\mathbf{k}=\mathbf{Q}$  не стоит энергии. Однако, приложение магнитного поля, включение одноионной или обменной анизотропии, взаимодействия Дзялошинского–Мории [1] или магнон-магнонное взаимодействие, могут открыть щель в спектре магнонов.

## 2.8 Модифицированная теория среднего поля

Обычно описание спин-ориентационного перехода ограничивается определением констант анизотропии для соответствующего соединения. Однако взаимодействие магнитных подсистем Fe и R-иона может быть описано в

терминах эффективного поля и модифицированной теории среднего поля (подробнее см. в работах [14-17, 79-81]).

Основная идея заключается в том, что слабый суммарный ферромагнитный момент подсистемы Fe поляризует парамагнитную *R*-подсистему, которая, в свою очередь, обладает значительной анизотропией магнитной восприимчивости. Следуя модифицированной теории среднего поля, система, близкая к температуре спин-ориентационного перехода, описывается свободной энергией вида:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(T, \theta) = & \mathcal{F}_0(T) - \frac{1}{2}(K_a - K_c) \cos(2\theta) - \frac{1}{2}(K_4) \cos(4\theta) + \\ & + \frac{\beta}{2}(\chi_c^2(T)F_c^2 + \chi_a^2(T)F_a^2), \end{aligned} \quad (46)$$

где  $\mathcal{F}_0$  - не зависящая от угла часть,  $\theta$  - угол между не скомпенсированной намагниченностью подсистемы железа,  $\mathbf{F}$ , и осью  $\mathbf{c}$ ,  $\beta$  - постоянная, описывающая связь между моментами Fe и *R*-иона, и  $\chi \propto 1/T$  - зависящий от температуры тензор анизотропной магнитной восприимчивости моментов *R*-иона. Из-за ромбической симметрии окружения Fe одноионная анизотропия второго порядка содержит две неэквивалентные температурно-зависимые константы  $K_a$  и  $K_c$ . Константа анизотропии четвертого порядка  $K_4$ , по меньшей мере, на порядок меньше, чем  $K_a$  и  $K_c$  являющимися константами второго порядка, и играет решающую роль только вблизи спин-ориентационного перехода [82]. Предполагая, что нескомпенсированный момент подсистемы Fe остается неизменным при температуре спин-ориентационного перехода, мы можем подставить  $F_a = |\mathbf{F}| \sin(\theta)$ ,  $F_c = |\mathbf{F}| \cos(\theta)$  и переписать уравнение (46) следующим образом:

$$\mathcal{F}(T, \theta) = \mathcal{F}'_0(T) - K'(T) \cos(2\theta) - \frac{1}{2}(K_4) \cos(4\theta). \quad (47)$$

Здесь новый независимый от угла член  $\mathcal{F}'_0$  и эффективная постоянная анизотропии второго порядка  $K'$  определяются как:

$$\mathcal{F}'_0(T) = \mathcal{F}_0(T) + \frac{\beta|\mathbf{F}|^2}{4} (\chi_c^2(T) + \chi_a^2(T)), \quad (48)$$

$$K'(T) = \frac{1}{2} \left[ K_a - K_c - \frac{\beta|\mathbf{F}|^2}{2} [\chi_c^2(T) - \chi_a^2(T)] \right]. \quad (49)$$

При высоких температурах вклад подсистемы  $R$ -иона слаб, и доминирующая анизотропия  $K_a$  стабилизирует фазу Г4 ( $\text{CxGyFz}$ ) [14]. При охлаждении значение  $K'$  уменьшается из-за увеличения восприимчивости  $R$ -иона, и спин-ориентационный переход происходит, когда  $K' = 0$ , в то время как третий член уравнения (47)  $\propto \cos(4\theta)$  определяет вращение спинов  $\text{Fe}^{3+}$  [14] и температурную величину (ширину) спин-ориентационного перехода. Ниже спин-ориентационного перехода фаза Г2 ( $\text{FxGyAz}$ ) стабилизируется. В качестве иллюстрации на рисунке 10(b) приведена схема магнитных структур подсистемы железа и ориентации слабого ферромагнитного момента  $\mathbf{F}$  относительно осей кристалла перовскита.

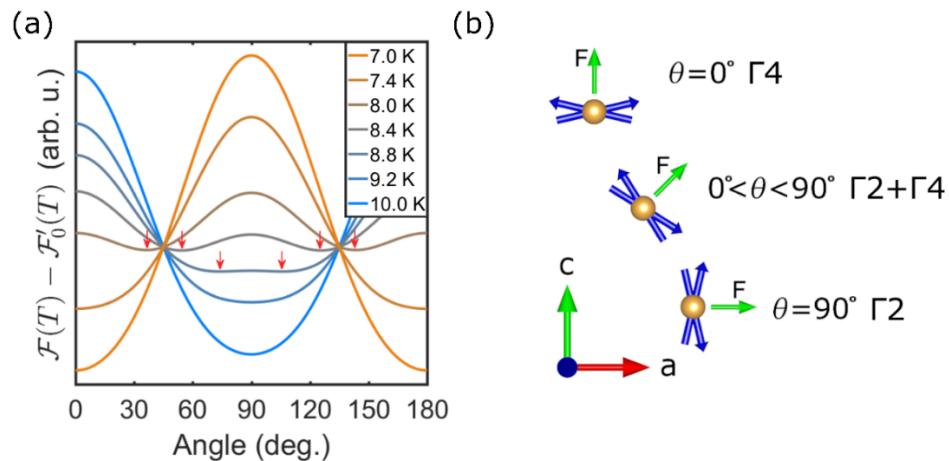


Рисунок 10 – (a) Пример изменения свободной энергии от угла  $\theta$  для различных температур вблизи температуры спин-ориентационного перехода ортоферрита  $\text{YbFeO}_3$ . Красными стрелочками показаны положения локальных минимумов (b). Схема изменения направления слабого ферромагнитного момента  $\mathbf{F}$  (зеленая стрелочка), относительно кристаллографических направлений в кристалле со структурой перовскита при ориентации Pbnm. Приведены значения угла  $\theta$  и соответствующая магнитная фаза. Синие стрелочки изображают собственные магнитные моменты ионов железа (золотые круги).

Путем минимизации свободной энергии, приведенной в уравнение (47), зависящей от угла  $\theta$ , можно найти температуру и ширину спин–ориентационного перехода для заданного набора параметров. Минимум достигается при  $\theta = 0$  и  $\pi/2$  для фаз  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_2$ , соответственно, и постепенно изменяется в диапазоне этих значений в пределах переходной области. Пример такого процесса выполненного в рамках модели представлен на рисунке 10(а).

## ГЛАВА 3

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО  
ОРТОФЕРРИТА  $TbFeO_3$  С ПОМОЩЬЮ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ  
НЕЙТРОНОВ

### 3.1 Введение

В данной главе приведены результаты исследования, проведенного на монокристаллическом образце  $TbFeO_3$ . Синтез образцов был проведен согласно методике, описанной в главе 2, магнитометрические исследования выполнены на установке Quantum Design PPMS-6000 Physical Property Measurement System (PPMS) в ИФ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН. Нейтронные данные были получены ранее на двух спектрометрах ARCS (энергии нейtronов вплоть до 150 meV) и CNCS (энергии до 25 meV) в Oak Ridge National Laboratory (ORNL), USA. Исследование выполнялось с целью сравнения полученных результатов с другими изоструктурными соединениями, в частности  $TmFeO_3$ .

Для сравнения полученных результатов с другими исследовательскими группами [83, 84], была измерена намагниченность образца в трех кристаллографических направлениях. Сравнение формы температурных зависимостей намагниченности проведено с работой [84], основным критерием являлось сравнение ключевых температур, а именно, температуры спин-ориентационного перехода, возникающего в подсистеме  $Fe^{3+}$  иона, и температуры Нееля подсистемы  $Tb^{3+}$  иона. Величины данных температур были приведены в работе [83], проведенной с использованием неупругого рассеяния нейtronов.

Экспериментальные нейтронные данные, представленные в данной главе, подвергались анализу с использованием двух моделей: линейной спин-волновой теории и модели точечного заряда, описанных в главе 2. Показано, что использованные модели хорошо описывают магнитное поведение каждой подсистемы, для подсистемы  $Fe^{3+}$  иона получены константы обменного

взаимодействия 1-го и 2-го порядков, а также константа эффективной анизотропии. Моделью точечного заряда было описано поведение магнитной подсистемы  $Tb^{3+}$  иона, и были определены параметры кристаллического поля  $B_l^m$ , которые используются в гамильтониане кристаллического электрического поля (CEF).

Результаты данной главы представлены в работе [85].

### 3.2 Характеризация монокристаллического образца и магнитная структура при спин-ориентационном переходе

В исследуемом соединении  $TbFeO_3$  ниже 3 К, помимо упорядочения железной подсистемы, наблюдается и упорядочение подсистемы  $Tb^{3+}$  иона. В связи с этим при  $T < 3$  К ожидалось наблюдать дисперсию магнонов для редкоземельной подсистемы. Из результатов исследования представленного в статье [83], были известны температуры упорядочения каждой из подсистем, а также тип упорядочения, который приведен на рисунке 11.

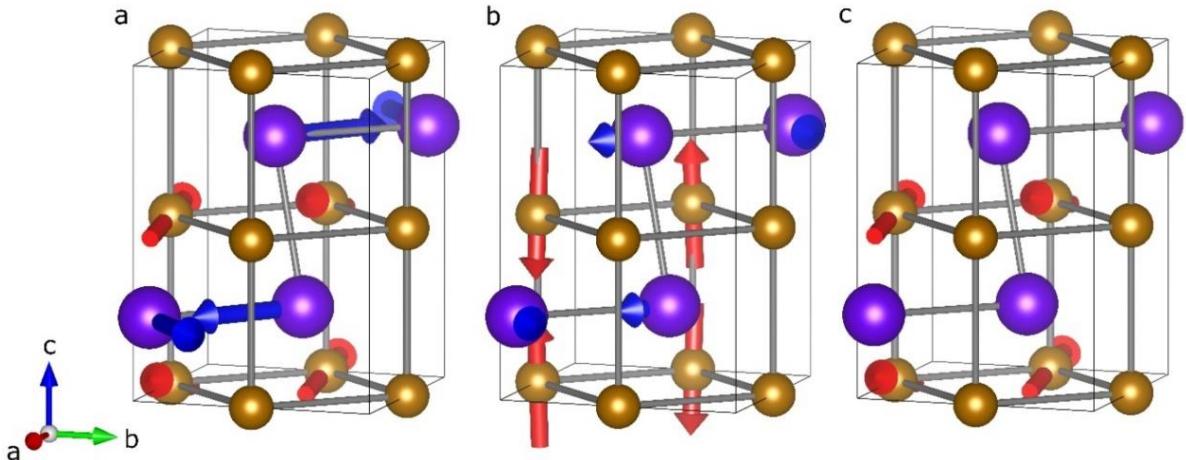


Рисунок 11 – Схема магнитных фаз, возникающих в монокристалле  $\text{TbFeO}_3$  при различных температурах. Коричневые и синие сферы указывают положения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  соответственно, а красные и синие стрелки показывают их средние магнитные моменты. (а) Фаза ниже 3 К с подсистемой  $\text{Fe}^{3+}$  в фазе Г4 и подсистемой  $\text{Tb}^{3+}$  в фазе Г8. На этом этапе все подсистемы упорядочены. (б) Переходная фаза между 3 и 8 К с подсистемами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в фазе Г2. (с) Фаза выше 10 К, вплоть до температуры Нееля подсистемы железа, с упорядоченной подсистемой  $\text{Fe}^{3+}$  в фазе Г4 и неупорядоченной подсистемой  $\text{Tb}^{3+}$  иона. Представленные данные основаны на результатах, приведенных в статье [83]

Качество полученных образцов проверялось методом Лауз и посредством измерения намагниченности (подробности использованных методик приведены главе 2). Методом Лауз (рисунок 12) была проведена ориентация образца вдоль кристаллографических направлений.

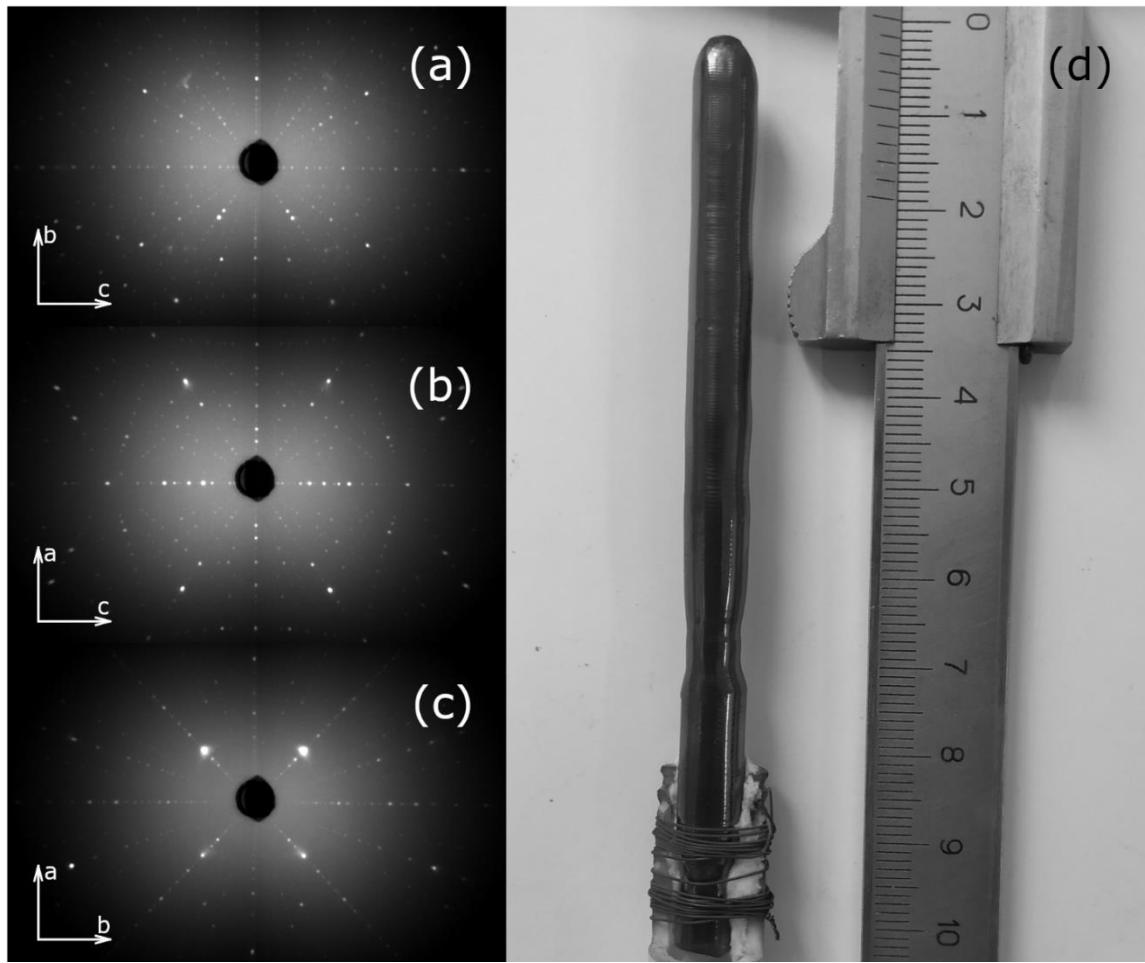


Рисунок 12 – (а, б, с). Лауэграммы монокристалла  $\text{TbFeO}_3$  в различных кристаллографических направлениях, соответствующих пространственной группой  $\text{Pbnm}$  с параметрами решетки  $a = 5.326 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.602 \text{ \AA}$  и  $c = 7.635 \text{ \AA}$ . (д) Фотография монокристалла, полученная с помощью метода оптической зонной плавки.

Результаты измерений намагниченности от температуры  $M(T)$ , выполненных на образце вдоль трех кристаллографических направлений представлены на рисунке 13. Зависимости  $M(T)$ , показанные на рисунке 11 демонстрируют спин ориентационный переход, возникающий в подсистеме  $\text{Fe}^{3+}$  иона в диапазоне температур 3.5–8 К. В работе [83] этот переход был идентифицирован как фаза Г2, что подтверждает результаты, представленные в работе [84]. При сравнении полученных зависимостей с представленными в работе [84], были обнаружены отличия в амплитуде величины намагниченности, причина которых может определяться магнитной предысторией образца.

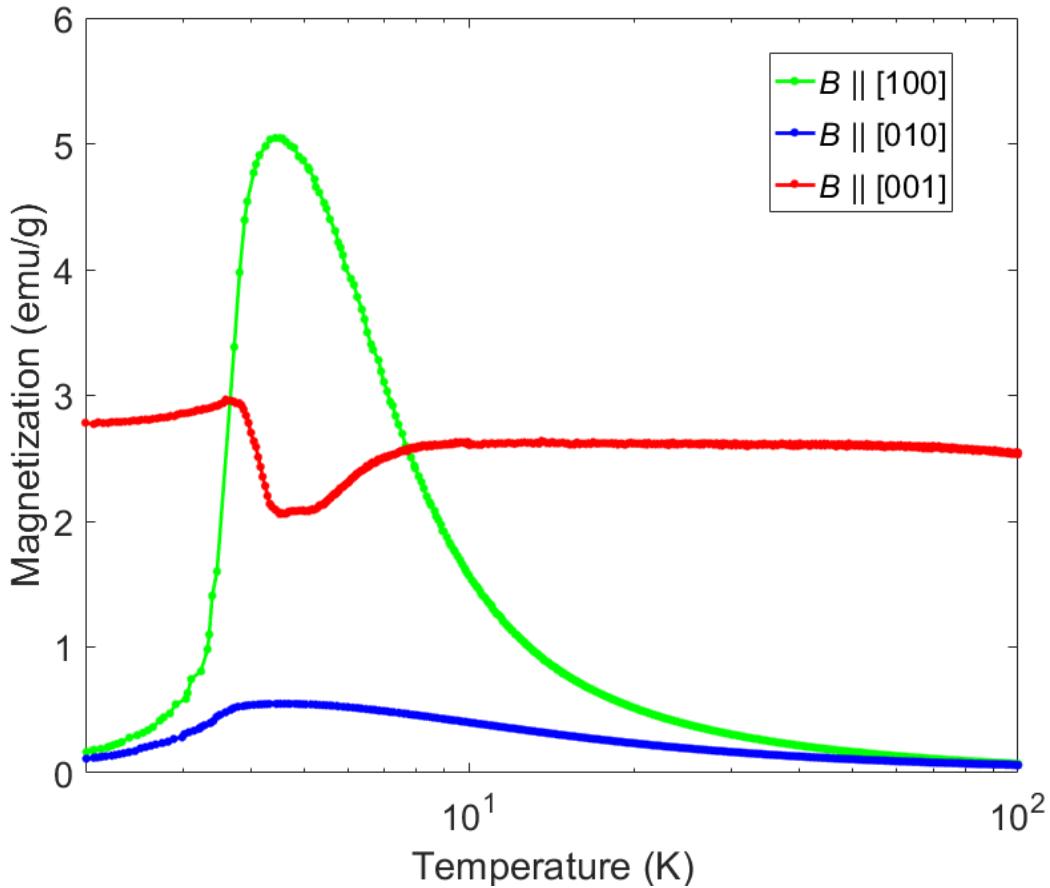


Рисунок 13 – Температурная зависимость намагниченности  $M(T)$  в логарифмических координатах. Измерения проводились в температурном интервале  $T = 2\text{--}100\text{ K}$  после предварительного охлаждения образца до  $2\text{ K}$  в нулевом магнитном поле. При  $T = 2\text{ K}$  измерялась полная петля намагниченности  $M(H)$  в полях  $\pm 5\text{ T}$ ; после этого поле уменьшалось до  $0.01\text{ Тл}$ , после чего измерялась температурную зависимость намагниченности  $M(T)$ . Особый интерес представляет температурный диапазон  $3.5\text{--}8\text{ K}$ , соответствующий процессам упорядочения, приведенным на рисунке 11.

### 3.3 Исследование дисперсии магнонов подсистемы железа

Ранее для данного соединения были получены спектры неупругого рассеяния для диапазонов энергий нейтронов  $100, 50, 25$  и  $3.3\text{ meV}$ . Проведена обработка данных с использованием программных пакетов Dave [45] и Horace [46]. Исходный четырехмерный массив  $(\mathbf{Q}, \omega)$  подвергался интегрированию вдоль различных направлений обратного пространства.

Полученные спектры в диапазоне энергий до 100 meV вдоль направлений обратного пространства  $K$  и  $L$  представлены на рисунке 14. Показанные на рисунке 14(а-с) дисперсии магнонов отнесены к магнитному поведению подсистемы  $\text{Fe}^{3+}$  иона, что подтверждается рядом других работ [32, 86, 87]. Однако для проведения расчетов необходимо было получить характерные точки на кривых дисперсии, для этого было сделано интегрирование направлений обратного пространства и исследование кривых  $I(E)$ . Пример такой обработки данных представлен на рисунке 15.

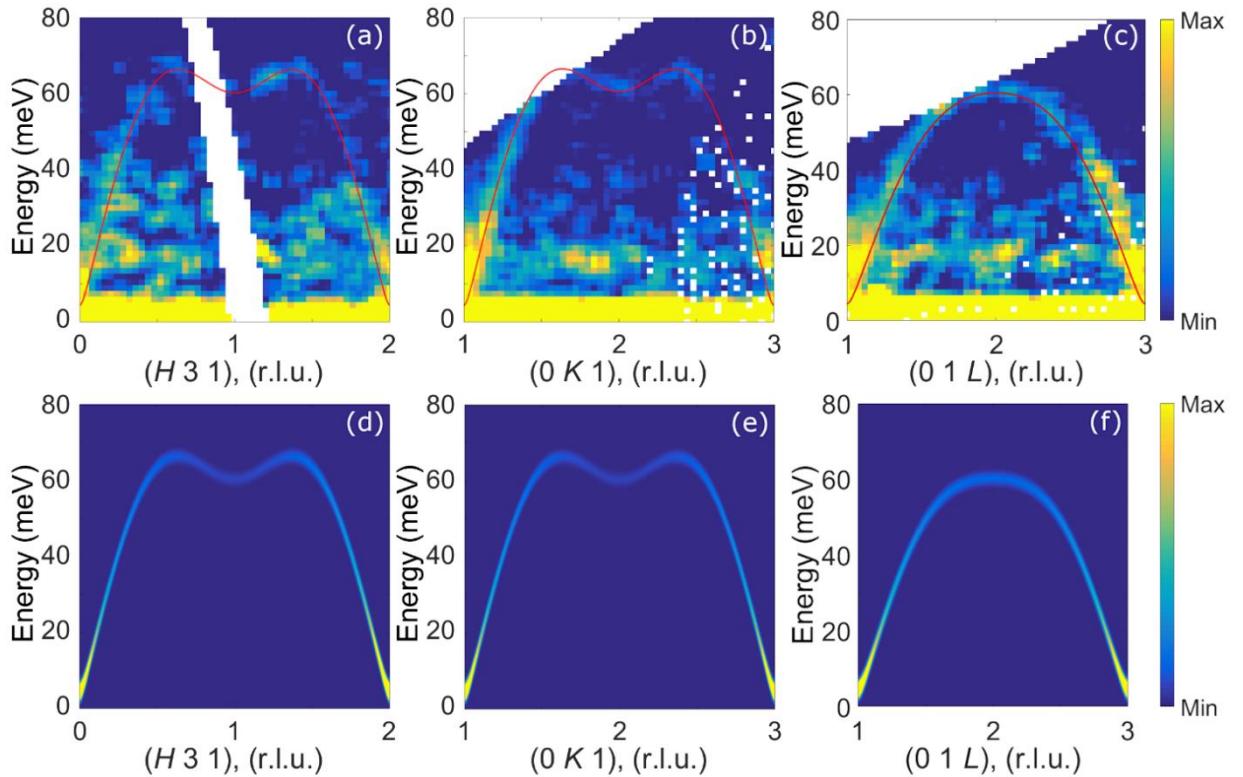


Рисунок 14 – Срезы вдоль трех характерных направлений обратного пространства. (а-с) - экспериментальные спектры неупругого рассеяния, полученные при температуре 2 К. Данные были получены путем суммирования симметричных направлений и сглажены с помощью функции Гаусса. Предел интегрирования составляет  $\pm 0.1$  r.l.u. Рассчитанные дисперсионные кривые (красные) наложены на экспериментальные спектры. На рисунках (д-ф) отдельно представлен модельный расчет спектров в рамках выбранной модели.

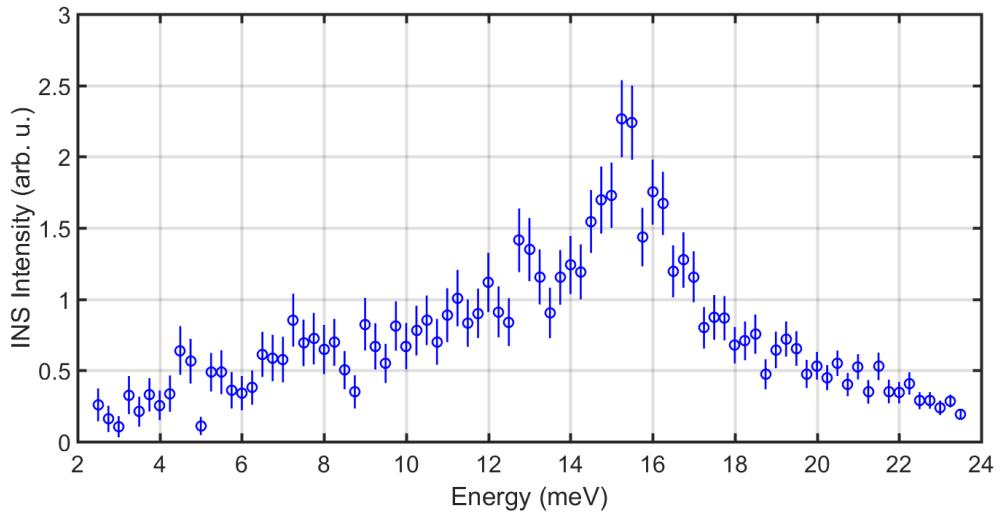


Рисунок 15 – Срез, полученный в близи  $\Gamma$  точки, вдоль координаты энергии. На графике синим цветом показаны значения интенсивности для соответствующих энергий и ошибка.

Интегрирование вдоль трех направлений обратного пространства выполнено в пределах

$$0.1 \text{ r.l.u.}$$

Из-за низкой плотности данных не удалось определить максимум интенсивности по аппроксимации данных аналитической кривой (обычно используется функция Гаусса). Поэтому был использован оригинальный итерационный алгоритм, который после определения позиции максимального возбуждения с интенсивностью  $I_1$  приступал к последовательному сравнению  $I_1$  с интенсивностью ближайших соседних значений по направлению  $E$ . Если соотношение между  $I_1$  и  $I_2$  было меньше некоторого значения, это значило, что нет возможности достоверно отличить два соседних значения интенсивности и равновероятно любой из них может быть искомым максимумом. Поэтому в коэффициент ошибки  $n$  добавлялась единица, что постепенно его увеличивало, и когда достигалась необходимая разница между  $I_1$  и  $I_i$ , ошибка определения конкретного возбуждения на магнонной дисперсии формировалась как  $1/2$  шага по оси  $E$ , умноженной на коэффициент  $n$ . Данный алгоритм позволил надежно определить координаты точек, соответствующих возбуждениям подсистемы  $\text{Fe}^{3+}$  иона.

В результате было получено 72 точки на дисперсиях магнонов в трех высокосимметричных направлениях обратного пространства, которых было достаточно для расчета в рамках LSWT, основные положения которой подробно представлены в главе 2, здесь приведем лишь гамильтониан взаимодействия:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + K_c \sum_i S_{c_i}^2. \quad (50)$$

Первый член гамильтониана соответствует обменному взаимодействию между двумя ионами, а второй учитывает вклад эффективной анизотропии. Несмотря на то, что слабый ферромагнетизм подсистемы  $\text{Fe}^{3+}$  иона обусловлен скосами магнитных моментов, вызванным взаимодействием Дзялошинского-Мории, использование его в расчетах в данном случае не целесообразно. Величину вклада Дзялошинского-Мории можно определить из расщепления магнитной дисперсии вблизи антиферромагнитной щели, однако в нашем случае в окрестности 17 meV находится уровень кристаллического поля (о котором будет сказано ниже), его высокая интенсивность мешает определить величину расщепления. Таким образом, невозможно определить величину вклада данного взаимодействия из использованных экспериментальных данных нейтронного рассеяния.

Полученные характерные точки на дисперсиях магнонов использовались в программном пакете SpinW [88] в MatLab [89], где уже реализован гамильтониан (50). Для подгонки теоретической кривой к эксперименту, задавалась магнитная и кристаллическая структура, настраивались обменные взаимодействия и эффективная анизотропия. Были введены четыре константы обменного взаимодействия, две – для соседей первого порядка и две – для второго, которые также делились на лежащие в плоскости **a**-**b** и вне её (направленные вдоль оси **c** или в плоскостях **a**-**c** и **b**-**c**). Система описывалась одной константой эффективной анизотропии (подробнее данная модель описана в главе 4). В результате нашего приближения были получены следующие значения:  $J_{ab} = 4.74$  meV,  $J_c = 4.96$  meV,  $J_{2ab} = 0.02$  meV и  $J_{2c} = 0.2$  meV, значение

анизотропии  $K_c = -0.02$  meV. Согласие использованной модели с наблюдаемыми нейтронными спектрами проводилось с использованием метода Ритвельда. Величина отклонения рассчитанных спектров от эксперимента выражалась в процентах фактором достоверности ( $Rw$ ); для расчета приведенного выше величина  $Rw = 2.51\%$ . Представленное решение было не единственным, было получено два устойчивых решения с  $Rw 2.51\%$  и  $2.50\%$  (см. таблицу 3).

Таблица 3. Устойчивые решения, полученные в рамках выбранной модели.

	$J_{ab}$ , meV	$J_c$ , meV	$J_{2ab}$ , meV	$J_{2c}$ , meV	$K_c$ , meV
1-ое решение	4.74	4.96	0.02	0.20	-0.02
2-ое решение	4.73	4.30	0.02	0.08	-0.02

Причина появления второго решения объясняется большой погрешностью точек на магнонной кривой, что связано с методом определения погрешности (описанным выше). Выбор решения с большей погрешностью обусловлен закономерностями, полученными ранее и представленными в главе 4.

### 3.4 Исследование кристаллического электрического поля

В процессе обработки экспериментальных нейтронных спектров в областях энергии ниже 50 meV были обнаружены уровни кристаллического поля (CEF) (см. рисунок 16(a-b)). Для описания обнаруженной дисперсии использовалась модель точечного заряда PCM (см. главу 2), данное приближение позволяет описать электростатическое взаимодействие с окружающими ионами, посредством операторов Стивенса и параметров кристаллического поля. Возникновение уровней CEF и их дисперсию отождествляли с поведением иона  $Tb^{3+}$ , находящимся в электростатическом взаимодействии с окружением. Ион  $Tb^{3+}$  в соединении  $TbFeO_3$  является элементом 4f и обладает моноклинной локальной

симметрией Cs, дающий 15 ненулевых операторов, которые следует учитывать в гамильтониане кристаллического электрического поля (CEF) [61]:

$$H_{cef} = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m. \quad (51)$$

В этом гамильтониане операторы  $B_l^m$  называют операторами кристаллического поля. Они определяются для каждой конфигурации иона индивидуально. Операторы  $O_l^m$  называются операторами Стивенса и являются структурными, они определяются из соображений симметрии. Полный список операторов приводится в электронной версии инструкции к программному пакету McPhase [43], в котором и выполнялись расчеты. Расчет был выполнен с теми соседями, которые вошли в сферу с радиусом 4 Å. Параметры  $B_l^m$  могут быть определены с использованием PCM, описанной в главе 2.

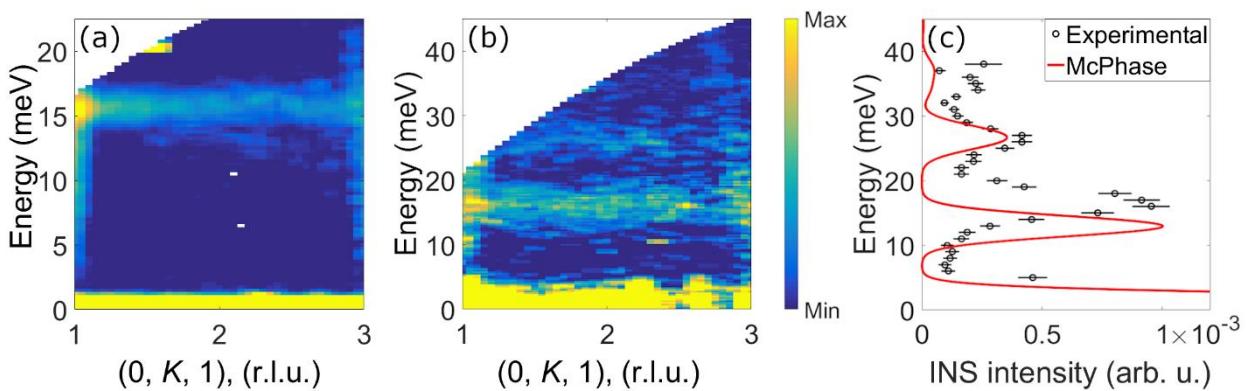


Рисунок 16 – (а, б) Срезы вдоль высокосимметричных направлений обратного пространства при температуре  $T = 2$  К. Данные были получены путем суммирования симметричных направлений, предел интегрирования составляет  $\pm 0.1$  r.l.u. Уровень CEF при 16 – 17 meV хорошо виден на рисунке (а). На рисунке (б) есть два уровня CEF при 16-17 и 26 meV; около 34 meV есть след другого уровня CEF, но он не может быть достоверно определен. (с) Сравнение интегральных значений CEF с расчетами в рамках PCM проводились в программном пакете McPhase. Экспериментальные данные и расчетная кривая, полученная с использованием PCM, хорошо согласуются. Предел интегрирования составляет  $\pm 0.25$  r.l.u.

В программном пакете McPhase, на основе полученных параметров  $B_l^m$  для конкретного иона, можно рассчитать полевую зависимость намагниченности  $M(H)$ . Температурную зависимость  $M(T)$  рассматривать не имеет смысла по причине наличия переходов, которые нельзя описать в рамках РСМ. По этой причине были рассчитаны зависимости  $M(H)$  при температурах, в которых минимально влияние подсистемы железа. Сравнение рассчитанных и экспериментальных кривых, позволяет оценить качество расчета, а значит и достоверность определения  $B_l^m$ . Такое сравнение было проведено, и оно представлено на рисунке 17. В результате анализа экспериментальных и рассчитанных кривых показанных на рисунке 17 можно заключить, что получено хорошее согласие параметров  $B_l^m$  (параметры приведены в приложении А, таблице 1).

Основываясь на параметрах  $B_l^m$ , были смоделированы энергии перехода для иона  $Tb^{3+}$ . Основное состояние этого иона является вырожденным и состоит из 13 состояний, 6 из которых являются квазидуплетами, а одно - синглетом (Уровни энергии приведены в приложении А, таблице 2). Первый рассчитанный квазидуплет имеет энергию  $E_{0,1} \approx 0.017$  meV; этот уровень относится к спектру упругих нейтронов. Второй рассчитанный уровень может быть легко определен по экспериментальным данным и находится на уровне 17 meV; в расчете этот уровень представлен квазидуплетом с  $E_{2,3} \approx 14$  meV. На рисунке 16(а и б) показаны энергетические спектры, на которых представлены экспериментальные уровни CEF. На рисунке 16(с) сравниваются рассчитанные интенсивности рассеяния нейтронов и результаты суммирования экспериментальных данных вблизи точки [021].

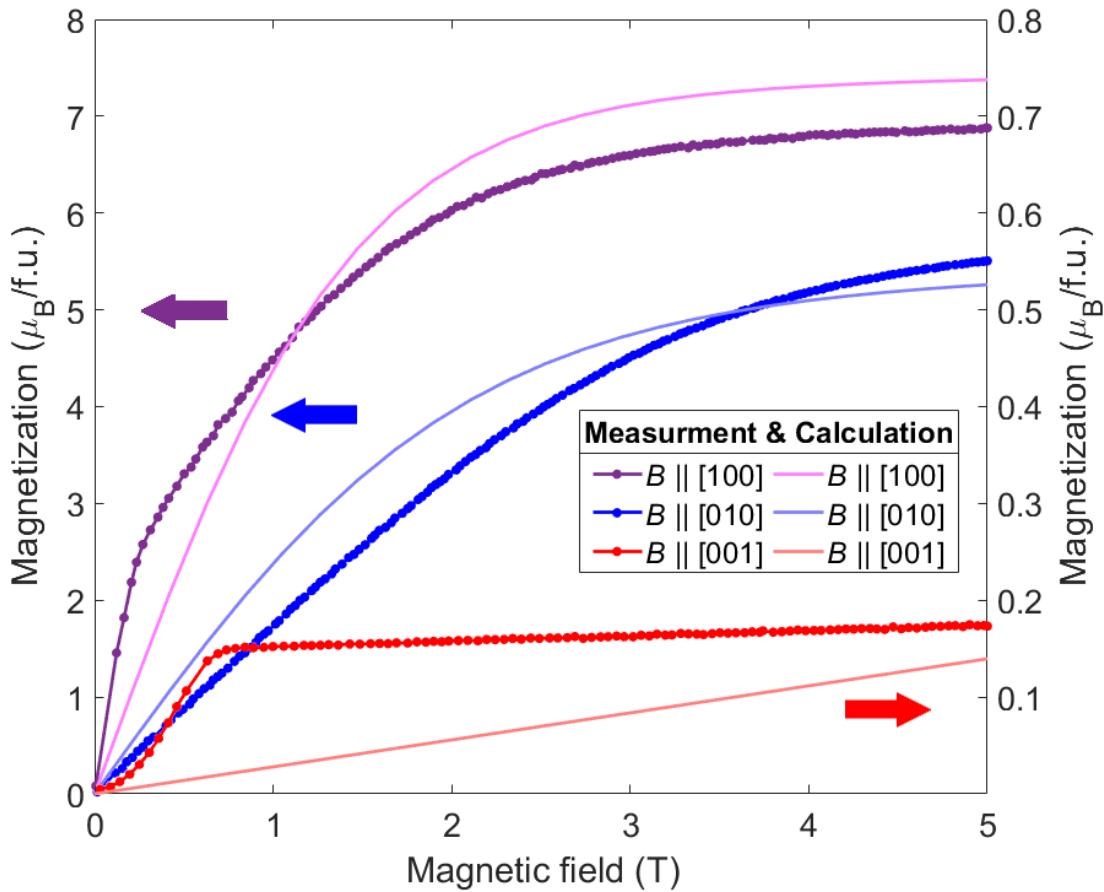


Рисунок 17 – Зависимость намагниченности от магнитного поля  $M(H)$  при 7 К. Линии с точками показывают экспериментальные данные, а сплошные линии – расчет в рамках модели РСМ. Фиолетовая, синяя и красная кривые соответствуют кристаллографическим направлениям  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  соответственно. Данные о намагниченности для направлений  $[100]$  и  $[010]$  показаны на графике на левой оси, а данные для направления  $[001]$  - на правой оси ординат.

Выполненный расчет в рамках модели РСМ совпал с экспериментальными спектрами с высокой точностью. Однако измерения спектров проводились при температуре 2К, что намного ниже температуры упорядочения тербииевой подсистемы и ожидалось увидеть дисперсию магнонов, например, как в работе [32]. Факт того, что дисперсию не удалось обнаружить, можно объяснить тем, что в диапазоне энергий (до 25 meV), где наблюдается первый уровень кристаллического поля тербия, разрешающей способности прибора недостаточно, устранение этой проблемы требует, или совершенствования методов нейтронной спектроскопии либо постановки специальных экспериментов.

Исследование спектров, полученных в масштабе энергий до 3.3 meV, позволило обнаружить зависимость изменения магнитных пиков от температуры. На основе этих данных была предпринята попытка определить длину корреляции подсистемы  $Tb^{3+}$ . Эволюция магнитных пиков от температуры показана на рисунке 16(а). Изучение низкоэнергетических спектров при диффузном рассеянии позволило описать фактор магнитной структуры. Здесь, как и в работах [90, 91], использовалась функция Лоренца:

$$S(Q) \propto \frac{\sinh(c/\xi_l)}{\cosh(c/\xi_l) - \cos[\pi(l-1)]} \frac{\sinh(c/\xi_k)}{\cosh(c/\xi_k) - \cos[\pi k]}, \quad (52)$$

где  $\xi_l$  и  $\xi_k$  - длины корреляции вдоль осей **c** и **b** соответственно.

Выполнив интегрирование в направлениях  $K$  и  $L$  обратного пространства, были получены данные, показанные точками на рисунке 17(б). Аппроксимация экспериментальных данных с использованием ширины структурного пика и функции Лоренца позволила получить длины корреляции для каждого направления и температуры. Температурная зависимость длины корреляции для двух исследуемых направлений также представлена на рисунке 17(б). Видно, что после того, как в соединении произошел спин-ориентационный переход, наблюдается резкий рост длин корреляции (при понижении температуры ниже 10 K), что согласуется с температурным упорядочением подсистемы  $Tb^{3+}$  иона.

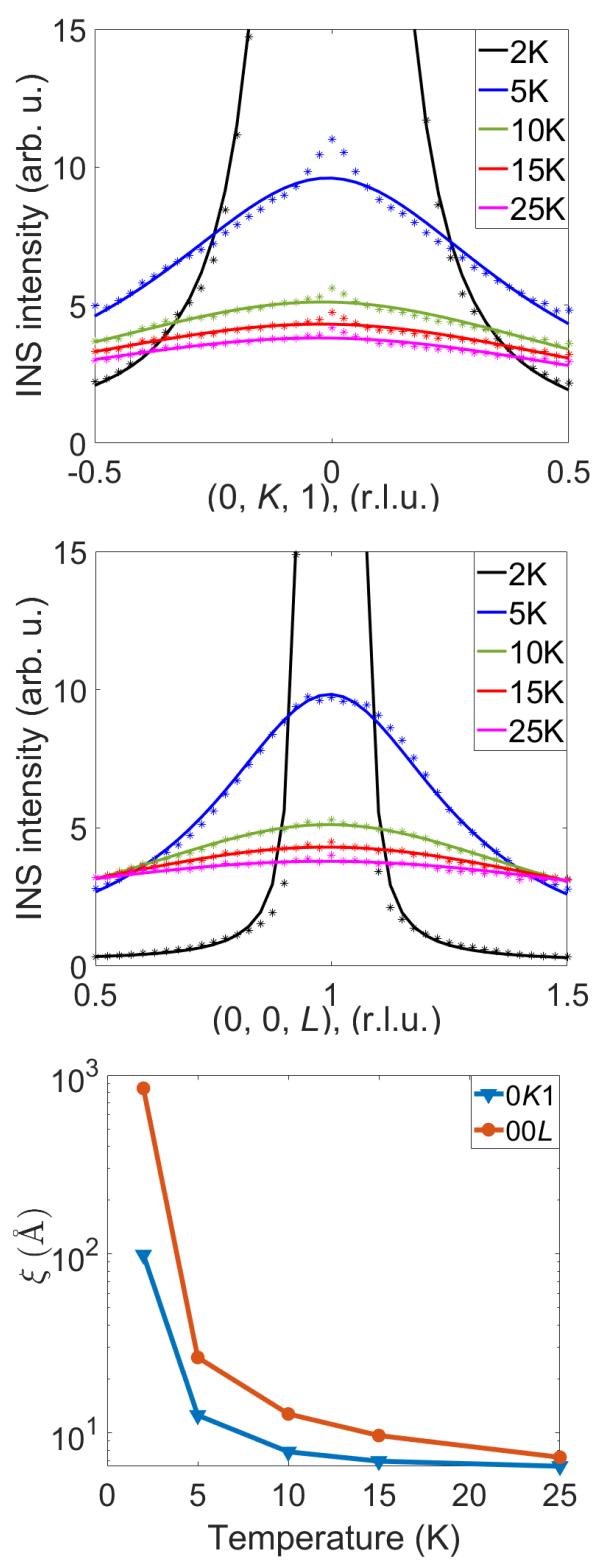
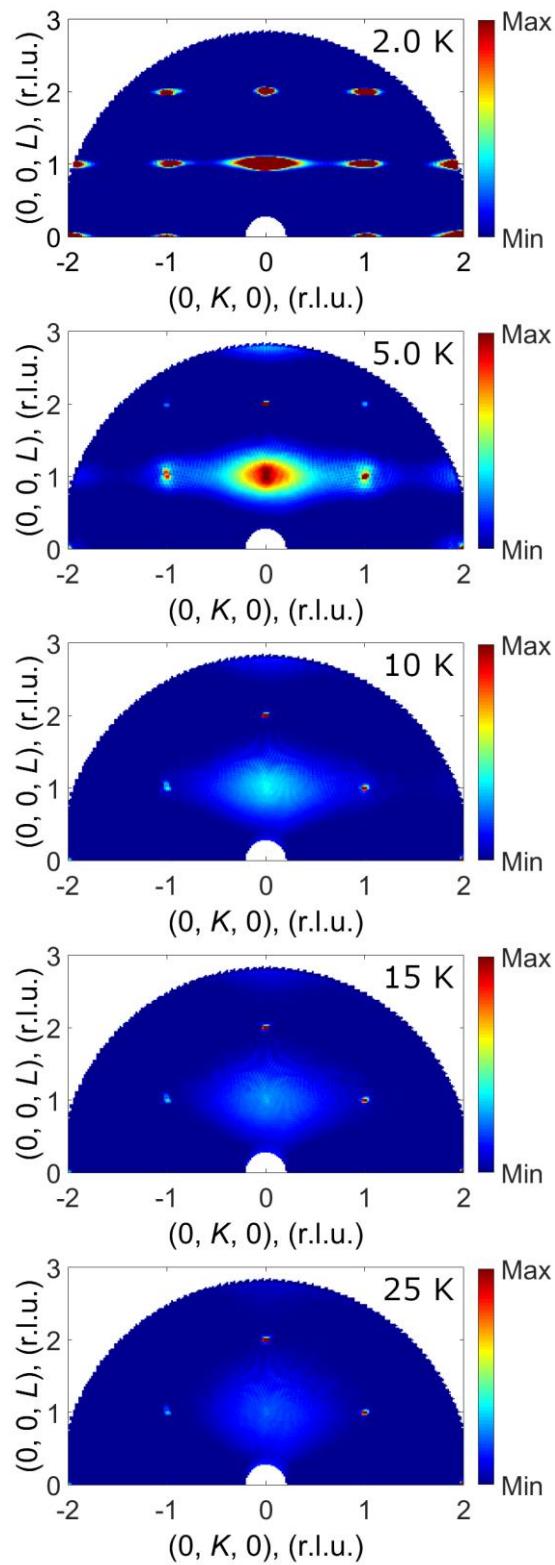


Рисунок 17 – (а) Экспериментальные данные, интегрированные по направлениям  $H$  обратного пространства в пределе  $\pm 0.1$  r.l.u. Величина энергии интегрировалась в пределах  $\pm 0.1$  meV. Срезы, сделанные при различных температурах, расположены в порядке возрастания сверху вниз. (б) Экспериментальные данные, интегрированные по направлениям обратного пространства в пределе  $\pm 0.15$  r.l.u. Энергетическая ось была интегрирована в пределах  $\pm 0.1$  meV. Результат аппроксимации экспериментальных данных был получен сверткой функций Лоренца и Гаусса. Разрешение оценивалось по ширине структурного пика с использованием двух характерных направлений обратного пространства. Температурная зависимость длины корреляции для обоих направлений взаимного пространства показана внизу.

### 3.5 Выводы

Исследованы спектры неупругого рассеяния нейtronов для монокристаллического образца  $TbFeO_3$ . Подтверждено антиферромагнитное упорядочение подсистемы иона  $Fe^{3+}$ , и рассчитаны константы обменного взаимодействия и константы эффективной анизотропии в системе Fe-Fe в приближении линейной спин-волновой теории.

Анализ спектров в диапазоне до 50 meV показал наличие нескольких бездисперсионных уровней CEF. Первые три уровня CEF расположены при энергиях 17, 25 и 35 meV для исследуемого соединения, однако по причине физических ограничений спектрометра и малости ожидаемой дисперсии, ее не удалось определить даже у первого возбужденного уровня. Расщепление дисперсии иона  $Tb^{3+}$  в исследуемом соединении ожидалось порядка десятых долей meV.

Магнитная подсистема редкоземельного иона  $Tb^{3+}$  была описана в рамках модели точечного заряда. С использованием результатов моделирования РСМ получены расчетные полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  и уровни возбуждения CEF, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Были определены длины корреляции магнитных моментов тербия при различных температурах в двух направлениях обратного пространства. Это позволило определить температуру упорядочения магнитной подсистемы  $Tb^{3+}$  иона.

## ГЛАВА 4

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ В  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ОРТОФЕРРИТЕ  $TmFeO_3$

#### 4.1 Введение

В данной главе представлены результаты исследования монокристалла ортоферрита  $TmFeO_3$ . Синтез образцов был проведен согласно методике, описанной в главе 2, магнитометрические исследования выполнены на вибрационном магнитометре в лаборатории сильных магнитных полей в ИФ СО РАН. Нейтронные данные были получены на двух спектрометрах ARCS (энергии нейтронов вплоть до 150 meV) и CNCS (энергии до 25 meV) в ORNL, USA.

Экспериментальные нейтронные данные, представленные в данной главе, были проанализированы с использованием двух моделей - линейной спин-волновой теории и модели точечного заряда, описанных в главе 2. В данной главе будет подробно описана методика численного расчета спиновой динамики, относящейся к магнитной подсистеме  $Fe^{3+}$  иона. Представленные в главе 3 аналогичные результаты основывались на данном подходе, в котором, обменные взаимодействия разделялись на плоскостные и осевые.

С использованием РСМ было описано поведение магнитной подсистемы  $Tm^{3+}$  иона, были получены параметры кристаллического поля  $B_l^m$ . Обнаружена и описана поляризация первого возбужденного энергетического уровня кристаллического поля, анизотропия, наблюдаемая в эксперименте, подтверждает результаты полученные с помощью модели РСМ.

Данная работа во многом была начата благодаря результатам, представленным в работе [32], где удалось успешно наблюдать магнонную дисперсию в подсистеме  $Yb^{3+}$  в ортоферрите иттербия. Принципиальное отличие заключалось в замене крамерсового иона на некрамерсовый, в попытке описать

закономерность изменения магнитных свойств, в частности особенностей спин-ориентационного перехода.

Основные результаты данной главы опубликованы в [92].

#### 4.2 Исследование дисперсии магнонов подсистемы железа

В полученных спектрах неупругого рассеяния нейтронов в диапазоне энергий до 100 meV была обнаружена дисперсия магнонов, которая наблюдается до  $\approx 60$  meV (см. рисунок 19(a)). Эта дисперсия была отождествлена со спин-волновыми возбуждениями в подсистеме  $\text{Fe}^{3+}$  [32, 86, 87]. Однако, низкоэнергетическая часть спектра (в исходном разрешении) была довольно зашумленной из-за близости упругой линии и сильных возбуждений внутри подсистемы  $\text{Tm}^{3+}$ . Для изучения магнитной щели были выполнены дополнительные измерения с энергией падающих нейтронов  $E_i$  до 25 meV. Проведена обработка данных с использованием программных пакетов Dave [45] и Horace [46]. Интегрирование вблизи Г-точки магнитной зоны Бриллюэна вдоль трех основных направлений обратного пространства показаны на рисунке 19(b-d). Можно видеть, что спектры содержат менее яркие линии с дисперсией при  $E \approx 2$  и 5 meV, принадлежащие подсистеме  $\text{Tm}^{3+}$  (которая будет подробно рассмотрена ниже в главе), а также низкоэнергетическую часть возбуждений магнонов железа. Удалось определить, что магноны подсистемы  $\text{Fe}^{3+}$  имеют щель около 8 meV, точное определение величины щели затруднено, поскольку в Г-точке магнитная мода сливаются с возбуждением, вызванными взаимодействием в подсистеме  $\text{Tm}^{3+}$ .

Для использования LSWT (подробнее см. главу 2) было необходимо получить характерные точки, аналогично тому, как это было сделано в главе 3. Однако в данном случае, качество данных позволило определить их с применением аппроксимации функцией Гаусса. В результате удалось получить 94

точки, что позволило количественно рассчитать константы обменного взаимодействия и эффективную анизотропию согласно Гамильтониану:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + K_c \sum_i S_{c_i}^2. \quad (50)$$

Суммирование в первом слагаемом выполняется по различным наборам соседних ионов железа, как описано ниже.  $K_c$  является эффективной константой анизотропии, которая стабилизирует низкотемпературное основное состояние Г2. Стоит отметить, что  $K_c$  не является простой константой одноионной анизотропии, но также учитывает взаимодействия редкоземельных элементов с железом, подробнее (см. работу [32]). Полученные характерные точки на дисперсиях магнонов использовались в программном пакете SpinW [88] в MatLab [89], где уже реализован гамильтониан (50).

В идеальной кубической структуре перовскита ионы  $\text{Fe}^{3+}$  имели бы 6 ближайших соседей на расстояниях, равных параметру решетки  $a_0$  (здесь  $a_0$  – параметр решетки идеальной кубической структуры) [93], и 12 ближайших соседей на расстоянии  $\sqrt{2a_0}$ . Таким образом, выглядит логично распределить константы обменного взаимодействия  $J_1$  и  $J_2$  в соответствии с расстояниями до этих соседей. Исследуемое соединение  $\text{TmFeO}_3$  кристаллизуется в искаженную ромбическую структуру, что делает связи в разных направлениях неэквивалентными. В общем случае, когда учитывается 6 + 12 соседей, необходимо учитывать 6 неэквивалентных обменных взаимодействий, как показано на рисунке 20.

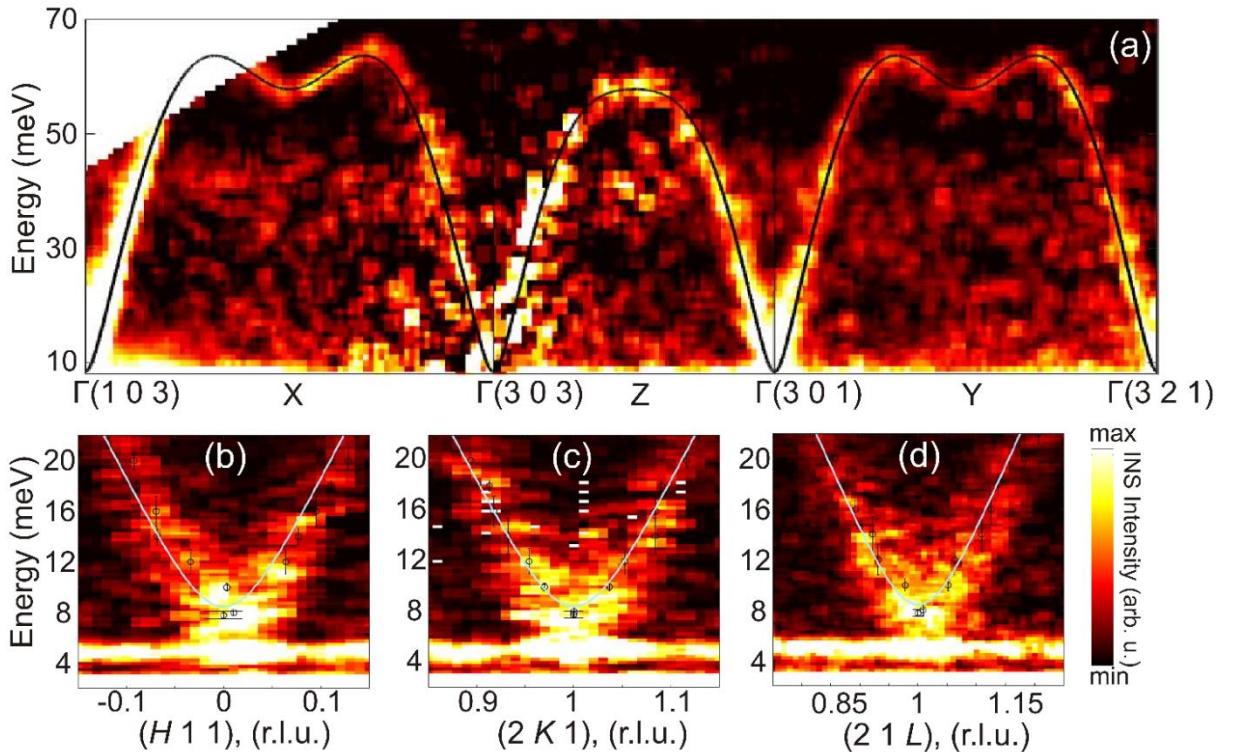


Рисунок 19 – Спектры неупругого рассеяния нейтронов на монокристаллическом образце  $\text{TmFeO}_3$ , измеренные при  $T = 7 \text{ K}$ . (а) Полученные срезы в плоскостях  $E(\mathbf{Q})$  проходит через высокосимметричные направления обратного пространства, измеренные при  $E_i = 100 \text{ meV}$ . Данные были интегрированы с точностью  $\pm 0.1 \text{ r.l.u.}$  в ортогональных направлениях. (б-д) Разрезы  $E(\mathbf{Q})$  вдоль направлений  $H$ ,  $K$  и  $L$  вблизи  $\Gamma$  точки магнитной зоны Бриллюэна показывают магнонную щель. Спектры были получены при  $E_i = 25 \text{ meV}$  и проинтегрированы с шагом 0.04 r.l.u. в ортогональных направлениях. Сплошные линии на всех рисунках представляют результаты расчетов спиновых волн в рамках модели, описанной в тексте.

Ранее анизотропия обменных взаимодействий не учитывалась при изучении спиновой динамики  $R\text{FeO}_3$  соединений, предполагая, что:

$$\begin{aligned} J_1 &\equiv J_{1a} = J_{1b} = J_{1c}, \\ J_2 &\equiv J_{2a} = J_{2b} = J_{2c}. \end{aligned} \tag{53}$$

В данном исследовании была предпринята попытка провести подгонку наблюдаемого спектра магнонов к различным моделям, чтобы выяснить, в какой

степени приближение (53) справедливо для  $\text{TmFeO}_3$ . Константа анизотропии практически не зависит от выбора модели и имеет значение  $K_c \approx -0.09 \text{ meV}$ ; и при сравнении различных моделей эта константа была зафиксирована постоянным значением.

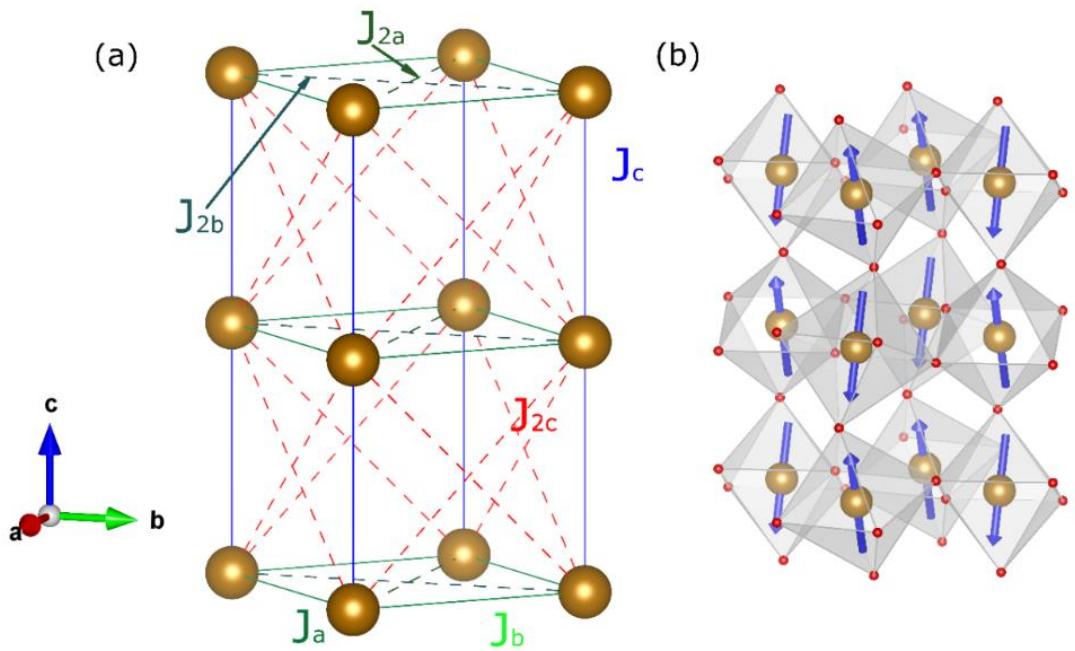


Рисунок 20 – (а) Изображение кристаллической структуры  $\text{TmFeO}_3$ , показывающий только расположение ионов Fe. Обменные взаимодействия  $J_a$ ,  $J_b$ ,  $J_c$ ,  $J_{2a}$ ,  $J_{2b}$ ,  $J_{2c}$  показаны линиями. (б) Вид магнитной структуры  $\text{TmFeO}_3$ . Угол наклона моментов Fe относительно оси с увеличен для лучшего восприятия.

В первом приближении была воспроизведена простейшая модель  $J_1 - J_2$ , и получены параметры  $J_1 = 4.92 \text{ meV}$ ,  $J_2 = 0.29 \text{ meV}$ , и при этом качество соответствия  $Rw = 2.87\%$ . Стоит отметить, что результаты очень близки к результатам, полученным ранее Шапиро и др. в работе [87]. В качестве следующего шага мы разделим  $J_1$  и  $J_2$  на плоскостную компоненту  $J_{ab}$  и перпендикулярную ей  $J_c$ . В рамках данной модели были получено качество подгонки  $Rw = 2.28\%$ , и определены параметры обменного взаимодействия:  $J_{1ab} = 4.74 \text{ meV}$ ,  $J_{1c} = 5.15 \text{ meV}$ ,  $J_{2ab} = 0.15 \text{ meV}$ ,  $J_{2c} = 0.30 \text{ meV}$ . Стоит отметить безусловный рост качества подгонки, который неизбежен с увеличением числа

подгоняемых переменных. Однако значимым результатом стало соотношение между компонентами в плоскости и вне плоскости  $J_{ab}/J_c$  составившим  $\approx 0.91$  для первой и  $\approx 0.5$  для второй координационных сфер соответственно. В качестве последнего шага был разделен параметр  $J_{ab}$ , описывающий оба направления плоскости на неэквивалентные  $J_a$  и  $J_b$  для обеих координационных сфер, и это дало в общей сложности 6 независимых параметров обмена. В данном приближении также наблюдается рост качества подгонки  $Rw = 2.18\%$ , однако значительных изменений значений констант обменного взаимодействия не наблюдается. Разница между взаимодействиями обмена в плоскости была ниже 5% как для ближайших соседей, так и для следующей координационной сферы соседей, что близко к стандартному отклонению подобранных параметров.

Таким образом, модель с разделением обменов на плоскостной и осевой обеспечивает оптимальное описание магнонных возбуждений подсистемы  $Fe^{3+}$  в  $TmFeO_3$ . Данный вывод делается не на основе  $Rw$  фактора, улучшение которого будет наблюдаться с введением большего числа подгоночных параметров, а на основе устойчивого разделения обменных констант в рамках использованной модели. Отличное соответствие между рассчитанным и наблюдаемым спектрами хорошо видно на рисунке 21, где показаны срезы при постоянной энергии в плоскостях рассеяния ( $H3L$ ) и ( $HK\bar{3}$ ). Также было показано, что обменные взаимодействия проявляют выраженную анизотропию с  $J_c > J_{ab}$  для обеих координационных сфер. Именно данная модель использовалась для описания аналогичной магнонной дисперсии в главе 3.

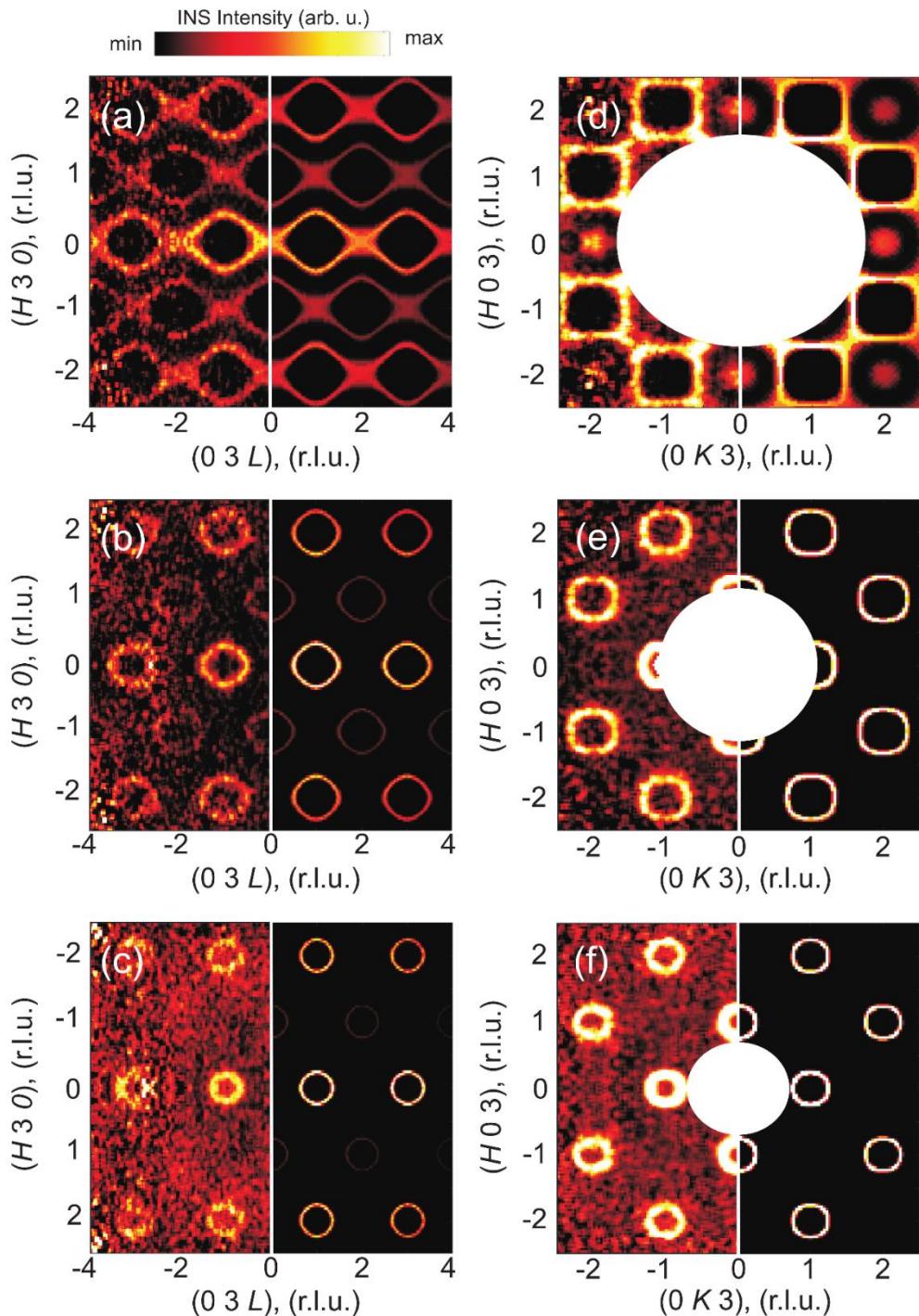


Рисунок 21 – Срезы интенсивности неупругого рассеяния нейтронов при постоянной энергии в плоскостях  $(H3L)$  (a-c) и  $(HK3)$  (d-f), полученные при  $T = 7$  К. На левой и правой половинах каждой панели показаны измеренные и рассчитанные значения интенсивности соответственно. Данные были интегрированы в пределах энергетических окон  $E = [55.5, 58.5]$  meV (a,d);  $E = [45.5, 48.5]$  meV (b,e);  $E = [35.5, 38.5]$  meV (c,f).

### 4.3 Исследование низкоэнергетических спектров

Низкоэнергетическая дисперсия магнонов, ранее показанная на рисунке 19 и находящаяся ниже антиферромагнитной щели подсистемы  $\text{Fe}^{3+}$  иона, была описана с использованием модели РСМ (см. главу 2). Ион  $\text{Tm}^{3+}$  в соединении  $\text{TmFeO}_3$  является элементом 4f и обладает моноклинной локальной симметрией Cs. Это в свою очередь дает 15 ненулевых параметров кристаллического поля  $B_l^m$ , которые следует учитывать в СЕF гамильтониане (51). СЕF гамильтониан [61] выглядит следующим образом:

$$H_{cef} = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m. \quad (51)$$

В этом гамильтониане параметры кристаллического поля  $B_l^m$ , определяются для каждой конфигурации иона индивидуально. Операторы  $O_l^m$  называются операторами Стивенса и являются структурными, определяются из соображений симметрии; расчет выполнялся с использованием программного пакета McPhase [43]. Выполненный расчет был ограничен соседями вошедшими в сферу с радиусом 5 Å. Используя набор полученных параметров, были смоделированы расщепление СЕF, интенсивности переходов и магнитная анизотропия.

Для проверки верности расчета в рамках модели, аналогично тому как это было сделано в главе 3, были построены экспериментальные и рассчитанные намагнченности  $M(H)$  вдоль трех основных кристаллографических направлений. На рисунке 22 показана намагнченность, измеренная вдоль трех основных осей при  $T = 4.2$  K, вместе с результатом расчетов. Измеренная намагнченность сильно анизотропна, при этом легкая ось направлена вдоль направления [001]. Намагнченность по оси **c** имеет форму функции Бриллюэна из-за квазипарамагнитного вклада ионов  $\text{Tm}^{3+}$ . Расчетный момент насыщения  $m_c \approx 5.5 - 6 \mu_B$  согласуется с предыдущим ранее опубликованными

результатами [94]. Намагниченность ионов  $Tm^{3+}$ , рассчитанная с использованием модели PCM, хорошо воспроизводит экспериментальные кривые и предсказывает тип анизотропии и значения момента вдоль осей **a** и **c**, с меньшим согласием для случая  $B \parallel \mathbf{b}$ . Это расхождение может отражать вклад подрешетки Fe, обусловленный взаимодействиями Tm-Fe.

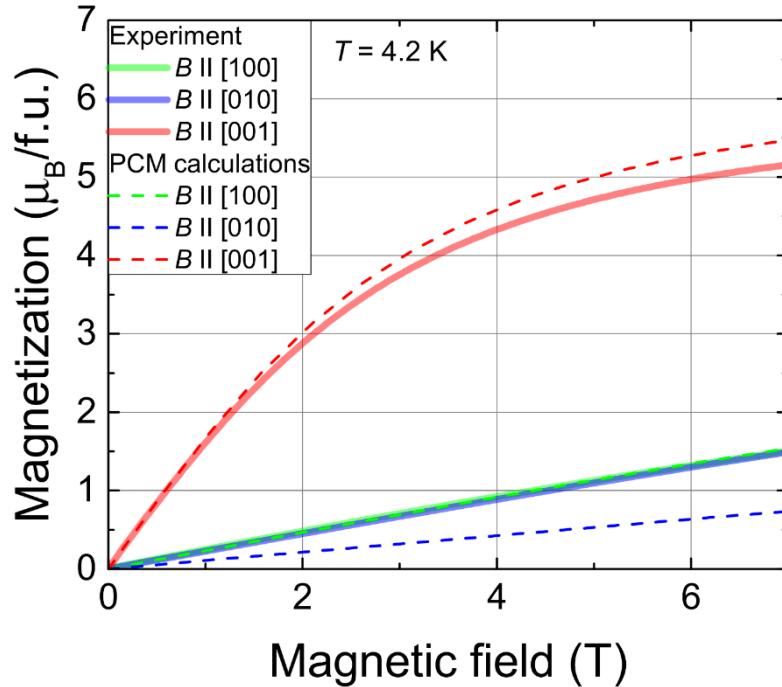


Рисунок 22 – Рассчитанная и измеренная намагниченность  $TmFeO_3$ . Данные получены при  $T = 4.2$  К. Сплошные линии показывают экспериментальные данные, пунктир – расчет.

Перейдем к рассмотрению энергетического спектра мультиплета  $Tm\ 4f^{12}$ . Согласно расчетам, CEF полностью устраняет вырождение мультиплета основного состояния на 13 синглетов. Первые два возбужденных уровня расположены при энергиях  $E_1 = 1.94$  meV и  $E_2 = 7.71$  meV. Только переходы  $E_0 \rightarrow E_1$  и  $E_0 \rightarrow E_2$  имеют значительную интенсивность неупругого рассеяния нейtronов, тогда как другие переходы по меньшей мере в 50 раз слабее (подробнее смотрите в таблице 2 в приложении Б). Рассчитанная энергия первого возбужденного уровня согласуется со значением, полученным с помощью оптической спектроскопии, 2.2 meV [95, 96], в то время как расчетное положение

второго возбужденного уровня, 7.71 meV, существенно отклоняется от наблюдаемого экспериментального значения в 4.8 meV.

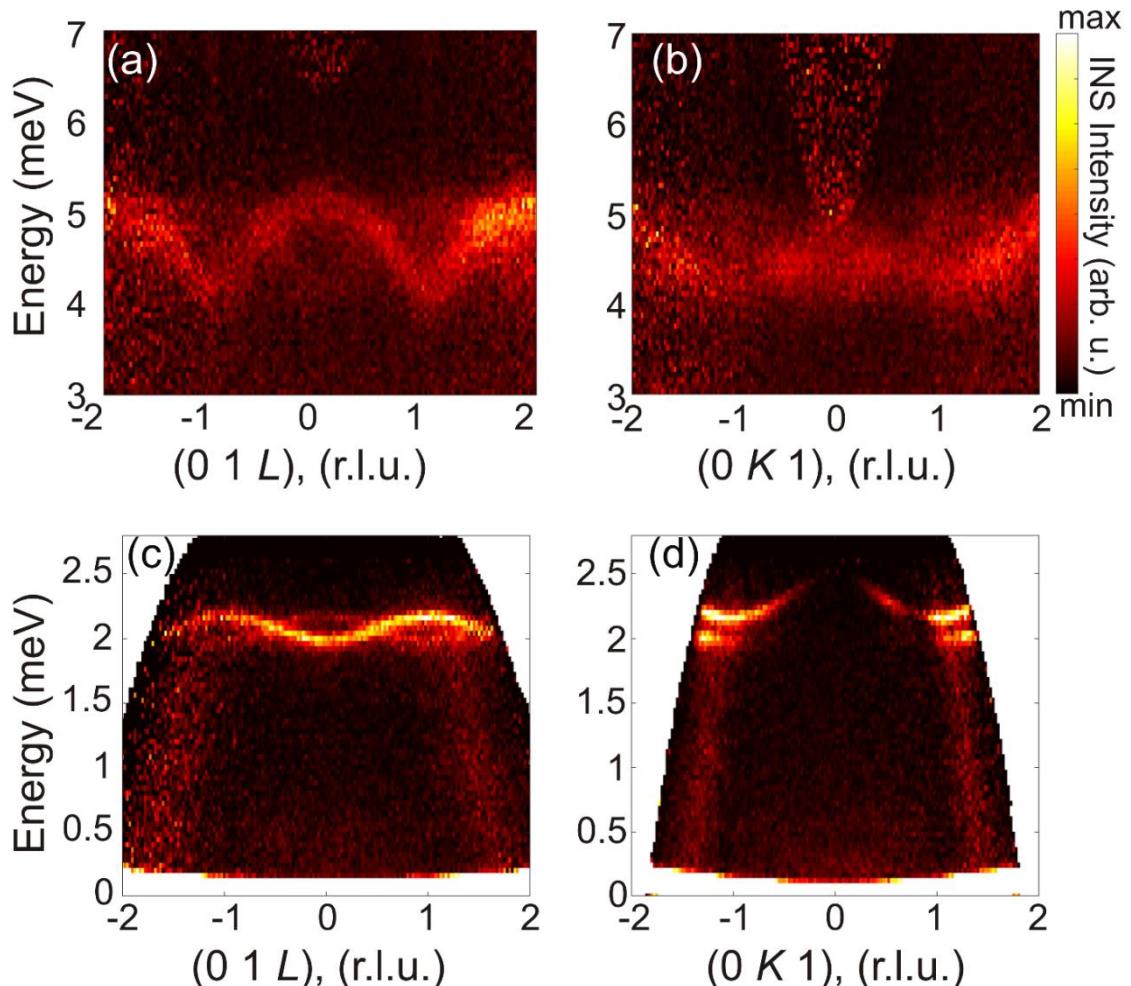


Рисунок 23 – Спектры низкоэнергетического возбуждения  $\text{TmFeO}_3$ , измеренные в направлении  $(01L)$  (а и с) и  $(0K1)$  (б и д) при  $T = 1.7$  К. Спектры были получены при  $E_i = 12$  meV (а и б) и  $E_i = 3.3$  meV (с и д) и проинтегрированы с шагом 0.1 r.l.u. в ортогональных направлениях обратного пространства. Происхождение более слабых, резких конических вертикальных сигналов неизвестно.

В области энергии  $0 < E_f < 100$  meV наблюдалось два низкоэнергетических возбуждения при  $E \approx 2$  и 5 meV, что согласуется с расчетами, выполненными в рамках модели PCM. На рисунке 23 показаны возбужденные уровни. Наблюдаемые возбуждения являются дисперсионными из-за Tm–Tm магнитного взаимодействия. Дисперсия в направлении  $(01L)$  аналогична случаю,

обнаруженному в  $\text{YbFeO}_3$  для температур  $T < T_{\text{SR}}$  [32]. Спектр неупругого рассеяния нейтронов состоит из двух дисперсионных мод, их периоды сдвигаются как  $L \rightarrow L+1$ . Интенсивность второй моды увеличивается с увеличением волнового вектора  $k$ . Вторая мода (иногда называемая “теневой модой” [97]) имеет ненулевую интенсивность при  $k \neq 0$  и возникает из-за смещения атомов Тм вдоль оси  $c$ , аналогично случаю  $\text{YbFeO}_3$  [32]. Однако, в отличие от изоструктурных  $\text{YbFeO}_3$  и  $\text{YbAlO}_3$  на основе иттербия, возбуждение которых имеет дисперсию только в  $L$  направлении,  $\text{TmFeO}_3$  демонстрирует дисперсию с одинаковыми амплитудами в обоих направлениях,  $L$  и  $K$ .

Также стоит отметить другой интересный результат. Ширина полосы рассеяния второго возбужденного уровня при  $\sim 5 \text{ meV}$  в несколько раз больше, чем у уровня, расположенного на  $\sim 2 \text{ meV}$ , вероятно, из-за более высокого эффективного момента. Более того, дисперсия этого уровня более выражена вдоль направления  $L$ , как видно на рисунке 23(а и б) и рисунке 24(с и д).

Перейдем к обсуждению поляризации (анизотропии магнитного момента относительно кристаллографических осей) первого возбужденного уровня. Низкоэнергетическое возбуждение при  $2.2 \text{ meV}$  не имеет интенсивности при нулевом передаваемом импульсе в направлениях  $K$  и  $H$ . Чтобы представить этот эффект, были выполнены срезы с постоянной энергией в пределах энергии низколежащего возбуждения  $E = [1.9, 2.3] \text{ meV}$  в плоскостях  $(HK0)$  и  $(H0L)$ , как показано на рисунке 24(а и б). Можно видеть сильную асимметрию интенсивности рассеяния для плоскости  $(H0L)$  и изотропное распределение в  $(HK0)$ . Такая картина сильно напоминает поляризационный коэффициент рассеяния нейтронов для коллинеарных магнитов.

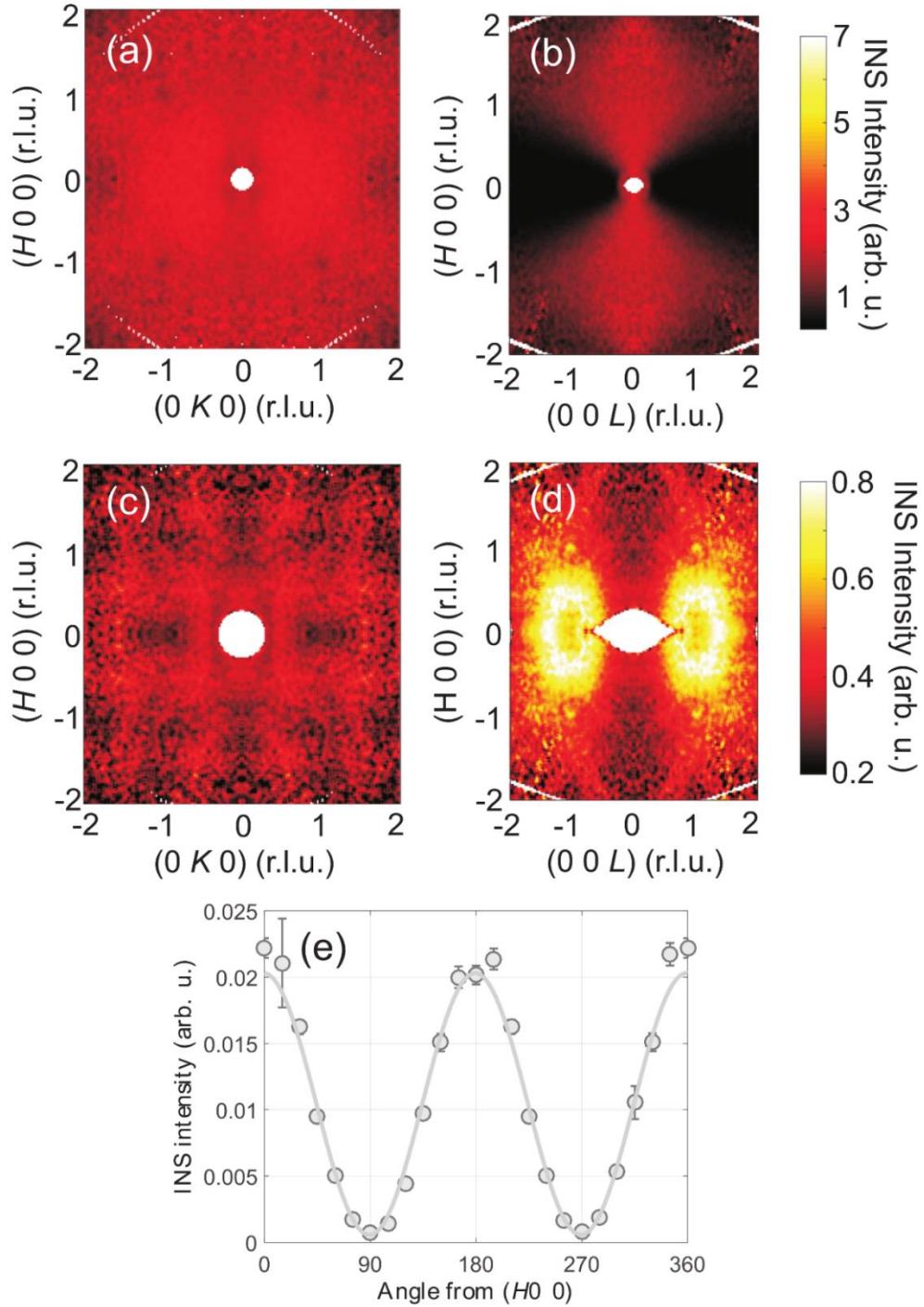


Рисунок 24 – Срезы неупругого рассеяния нейтронов при постоянной энергии, измеренные на ARCS в плоскостях  $(HK0)$  (а и с) и  $(H0L)$  (б), снятые при  $T = 7$  К. Данные были интегрированы в пределах энергетических окон  $E = [1.9, 2.3]$  meV (а и б) и  $E = [4.5, 5]$  meV. (е) Угловая зависимость интенсивности неупругого рассеяния нейтронов в плоскости рассеяния  $(H0L)$ . Данные интегрируются в пределах одного и того же энергетического окна примерно с постоянной величиной  $|Q| = 1.13 \text{ \AA}^{-1}$  при  $\sim 0.05\text{--}0.7$  (r.l.u) в ортогональных направлениях. Серая линия показывает подгонку, выполненную функцией  $\cos^2(\theta)$ .

Однако коэффициент поляризации имеет различную форму для продольных и поперечных (включая спиновые волны) возбуждений:

$$\begin{aligned} P_{Long} &= (1 - \mathbf{Q}^2), \\ P_{Trans} &= (1 + \mathbf{Q}^2). \end{aligned} \quad (54)$$

где  $\mathbf{Q}$  - единичный вектор, параллельный направлениям магнитных моментов. Отметим, что  $P_{Trans}$  модулирует рассеянную интенсивность не более чем в два раза, тогда как  $P_{Long}$  полностью подавляет интенсивность в направлении, параллельном магнитному моменту.

На рисунке 24(е) представлена угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения, интегрированная в диапазоне энергий  $E = [1.9, 2.3] \text{ meV}$  и  $\mathbf{Q} \approx 1,13 \text{ \AA}^{-1}$  в плоскости  $(0KL)$ . Поставив в соответствие экспериментальной кривой простую гармоническую функцию  $I = I_0 \cdot \cos^2(\theta) + b$  можно видеть, что она обеспечивает довольно хорошее описание данных при  $b \approx 0$ , что и ожидалось для уравнения продольной поляризации (выражение (54)). Таким образом, можно заключить, что возбуждение с энергией  $2.2 \text{ meV}$  имеет продольную поляризацию и соответствует модуляции момента вдоль оси  $\mathbf{c}$ . Отметим, что данный вывод также подтверждается результатами расчетов с использованием PCM, которые предсказывают, что переход из основного состояния на уровень  $1.94 \text{ meV}$  имеет сильно анизотропные матричные элементы  $\langle 0|J_z|1\rangle \gg \langle 0|J_x|1\rangle = \langle 0|J_y|1\rangle = 0$  (см. таблицу 2 в приложении Б). Подобной поляризации для второго возбужденного уровня при  $\approx 5 \text{ meV}$  не наблюдается, однако данный уровень также довольно хорошо совпадает с полученным в PCM.

#### 4.4 Выводы

Полученные данные неупругого рассеяния нейтронов показывают, что спектр магнитного возбуждения  $\text{TmFeO}_3$  состоит из антиферромагнитных

магнонов в подсистеме  $\text{Fe}^{3+}$  со значительной щелью порядка 8 meV при температуре 7 K, а также двух слабо дисперсионных CEF уровней, относящихся к подсистеме  $\text{Tm}^{3+}$ , которые расположены ниже щели магнонов железа.

Магнонные возбуждения  $\text{Fe}^{3+}$  удалось описать с использованием LSWT, были рассмотрены различные комбинации обменных взаимодействий, и обнаружено, что они проявляют выраженную анизотропию между компонентами внутри и вне плоскости.

В спиновой динамике  $\text{Tm}^{3+}$  преобладают два CEF возбуждения, энергии, относительные интенсивности и поляризация которых достаточно хорошо воспроизводятся при расчете с использованием PCM. Нижележащее возбуждение имеет выраженную дисперсию вдоль обоих направлений плоскости ( $0KL$ ). Этот факт сильно контрастирует с изоструктурным  $\text{YbFeO}_3$ , где в спектрах неупругого рассеяния нейtronов наблюдалась только дисперсия вдоль направления  $L$  [32]. Второй возбужденный уровень также является дисперсионным во всех направлениях обратного пространства, дисперсия выражена сильнее вдоль направления  $L$ .

Обычно, описывая спиновую динамику системы с одноионной анизотропией, можно начать с одного из предельных случаев. (I) В случае слабой анизотропии ( $J \gg K$ ) можно использовать LSWT, что и было сделано для описания магнонов в подсистеме  $\text{Fe}^{3+}$ . (II) В пределе сильной анизотропии, когда расщепление CEF намного больше, чем обменные взаимодействия, и система имеет основное состояние дублета, существует возможность сопоставить мультиплет  $J$  с задачей псевдоспина  $S = \frac{1}{2}$ . В этом случае для описания низкоэнергетической динамики основного состояния дублета может быть использован один из стандартных подходов (LSWT, DMRG, точная диагонализация и т.д.) [30, 98].

Результаты, приводимые в этой главе, показывают, что в случае  $\text{TmFeO}_3$  ситуация более сложная, чем в  $\text{YbFeO}_3$  [32]. Поскольку некрамерсовский ион  $\text{Tm}^{3+}$  находится в магнитном синглетном состоянии, где расщепление и обмен CEF имеют одинаковый порядок величины. Кроме того, магнитные подрешетки

Tm<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> взаимодействуют, но микроскопический гамильтониан чрезвычайно сложен из-за низкой симметрии узлов как ионов Fe<sup>3+</sup>, так и ионов Tm<sup>3+</sup> [99]. Следовательно, чтобы построить микроскопическую модель спиновой динамики, необходимо разделить вклады Tm-Tm и Tm-Fe путем измерения магнитной дисперсии в изоструктурном материале с тем же CEF, но с немагнитными ионами переходных металлов (например, TmAlO<sub>3</sub>). Затем, возможно, придется выполнить более сложное моделирование спиновой динамики с учетом как кристаллического электрического поля, так и обмена, которые имеют одинаковый порядок величины.

## ГЛАВА 5

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ШИРИНУ СПИН-ОРИЕНТАЦИОННОГО  
ПЕРЕХОДА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ОРТОФЕРРИТЕ  $\text{YbFeO}_3$**

**5.1 Введение**

В данной главе приведены результаты исследования, проведенного на монокристаллическом образце  $\text{YbFeO}_3$ . Синтез образцов был проведен согласно методике, описанной в главе 2, магнитометрические измерения выполнены на установке Quantum Design MPMS-3 в институте Макса Планка, Дрезден, Германия. Нейтронные данные были получены ранее на спектрометре CNCS (энергии до 3.3 meV) в ORNL, USA. Исследование выполнялось с целью определения влияния гидростатического давления на магнитные свойства ортоферритов.

Ранее данное соединение было подробно исследовано, результаты были опубликованы в работе [32], в которой была получена магнонная дисперсия для подсистемы железа, определены константы обменного взаимодействия и эффективной анизотропии в рамках LSWT (LSWT описана в главе 2). В цитируемой работе обнаружена квазиодномерная дисперсия магнонов в низкоэнергетической области, показана ее связь с редкоземельной подсистемой и определены причины ее возникновения с использованием модели псевдоспина  $S=\frac{1}{2}$  [32].

Данные неупругого рассеяния нейtronов, представленные в этой главе, были обработаны, а именно, вычен шум, выполнены одномерные срезы для определения характерных точек. В результате анализа экспериментальных данных обнаружено изменение в поведении ширины спин-ориентационного перехода под давлением. Данный эффект удалось связать с влиянием константы  $K_4$ , вводимой в рамках модифицированной теории среднего поля (см. главу 2).

Результаты данной главы представлены в работе [100].

## 5.2 Детали эксперимента

Результаты, представленные в данной главе, были получены на монокристаллическом образце в рамках эксперимента с использованием ячейки объемного давления, проводимого на нейтронном спектрометре CNCS в ORNL, USA. В данном эксперименте монокристалл массой  $\approx 0.1$  г был установлен в горизонтальной плоскости рассеяния (*HHL*) и помещен в тефлоновую трубку внутри зажимной поршнево-цилиндрической камеры высокого давления, изготовленной из сплава NiCrAl [101]. В качестве среды, передающей давление, использовалась жидкость Fluorinert FC-770. Ячейка (см. рисунок 25) обеспечивала оптический доступ к пространству для образцов, позволяя мгновенно определять давление во время установки образца с помощью наблюдения за флюоресценцией рубина. Величина давления не контролировалась во время измерений. Давление в 2.0 GPa было рассчитано с учетом 10%-ной потери давления при охлаждении до температуры 6 K.

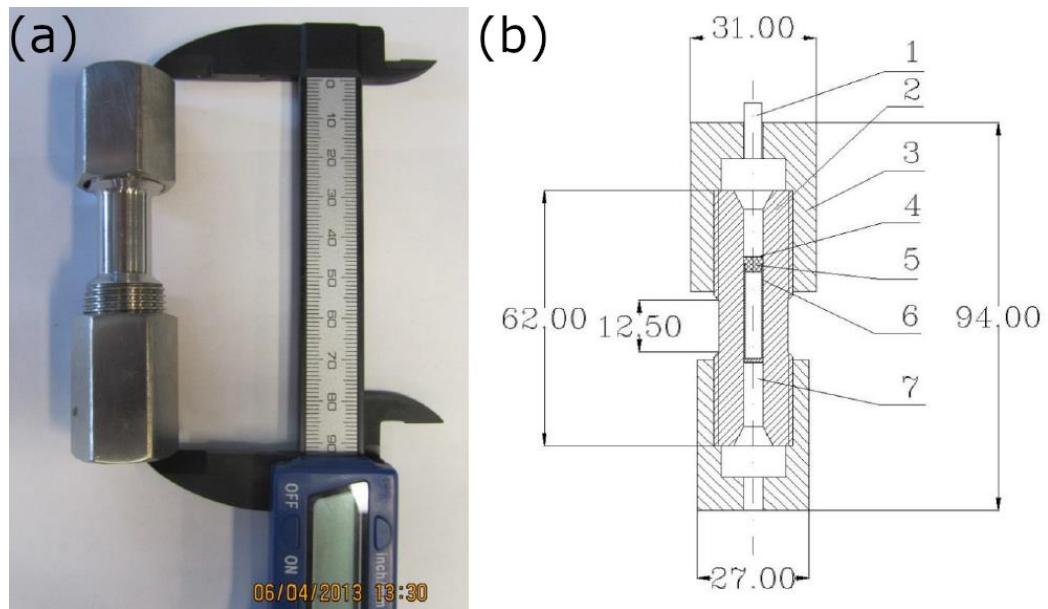


Рисунок 25 – (а) Внешний вид ячейки высокого давления и (б) чертеж ячейки.

Подробнее о характеристиках данной ячейке в работе [101].

В результате был получен четырехмерный массив  $I(\mathbf{Q}, \omega)$ . Измерения проводились при гидростатических давлениях 0 и 2 GPa, в диапазоне температур от 6 до 12 K и полей от 0 до 6 T.

Согласно предыдущим термодинамическим измерениям и измерениям неупругого спектра нейtronов, проведенных при избыточном давлении 0 GPa, магнитные моменты  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{YbFeO}_3$  и изоструктурном  $\text{YbAlO}_3$  образуют спиновые цепочки, проходящие вдоль оси **c** [32, 98]. Возбуждения неупругого рассеяния нейtronов имеют слабую дисперсию в плоскости **ab** по сравнению с направлением **c**. Поэтому для текущего исследования была выбрана ориентация (*HHL*) в качестве горизонтальной плоскости рассеяния, т.е., вертикальное магнитное поле было приложено вдоль направления [110]. Стоит отметить, что моменты  $\text{Yb}^{3+}$  иона обладают сильной анизотропией. Располагаясь в плоскости **ab**, магнитные моменты ориентированы под углом  $\alpha$  к оси **a**, данный угол принимает значения  $\sim \pm 21^\circ$ .

### 5.3 Исследование спектров неупругого рассеяния и описание результатов с использованием модифицированной теории среднего поля

Полученные спектры неупругого рассеяния нейtronов при избыточном давлении  $P = 2$  GPa для температур ниже и выше спин-ориентационного перехода показаны на рисунке 26(a-d). Измерения в ячейке давления значительно снижают интенсивность из-за малого объема образца и высокого фонового рассеяния. Статистических данных недостаточно, чтобы сделать окончательное заявление о слабом бездисперсионном возбуждении и континууме над основной модой, которые наблюдались при измерении с гидростатическим давлением 0 GPa и температурах ниже спин-ориентационного перехода [32]. В данной главе будут представлены результаты, связанные только с основной магнонной дисперсией, имеющей наибольшую интенсивность.

Общее поведение спектров, полученных при приложении давления  $P = 0$  и  $2$  GPa, выглядит одинаково. Спектры в нулевом магнитном поле ниже температуры спин-ориентационного перехода характеризуются одиночной четкой модой с энергетической щелью  $\Delta E \approx 0.85$  meV. Максимальная дисперсия в Гамма точке достигается приблизительно при  $1.0$  meV. Повышение температуры выше спин-ориентационного перехода снижает величину щели этой магнонной дисперсии до  $E \approx 0.4$  meV. Кроме того, континуум рассеяния, возникающий над основным возбуждением и располагающийся между точками обратного пространства  $(000)$  и  $(002)$  показан на рисунке 26(b)). На рисунке 26(c и d) показано, как магнитное поле  $B \parallel [110]$  расщепляет одночастичную магнонную моду на две параллельные ветви. Это вызвано анизотропией магнитных моментов  $\text{Yb}^{3+}$ , которая устанавливает легкую ось в плоскости  $\mathbf{ab}$  с углом наклона  $\alpha \sim \pm 21^\circ$  относительно оси  $\mathbf{a}$  [32]. В этом случае магнитные моменты  $\text{Yb}^{3+}$  с наклоном  $+21^\circ$  расположены почти вдоль направления приложенного поля  $B \parallel [110]$ , в то время как магнитный момент второй подрешетки с легкой осью  $-21^\circ$  имеет направление, близкое к перпендикулярному (см. вставку на рисунке 27). Энергия возбуждения  $\text{Yb}^{3+}$  расщепляется при приложении внешнего магнитного поля из-за различных проекций легкой оси магнитных моментов на направление поля.

Из рисунка 26 можно видеть, что возбуждение при  $\mathbf{Q} = (002)$  свободно от вклада спинового континуума при всех соответствующих температурах и состоит только из основной магнонной дисперсии. Поэтому, чтобы проанализировать многопараметрическую зависимость магнонной ветви от поля, давления и температуры, спектры  $I(E)$  обрабатывались при постоянном  $\mathbf{Q} = (002)$  и подгонялись с использованием функции Гаусса, как показано на рисунке 26(e-h). Следует обратить внимание, что параметры дисперсии магнонов могут быть пересчитаны для любого  $\mathbf{Q}$ , используя эмпирическое выражение,  $\hbar\omega(q_L) = \Delta_1 + W \cos\left(\frac{\pi}{2} q_L\right)^2$ , где  $\Delta_1$  – щель магнонной дисперсии при  $\mathbf{Q} = (001)$ , а  $W$  - ширина ветви магнонов.

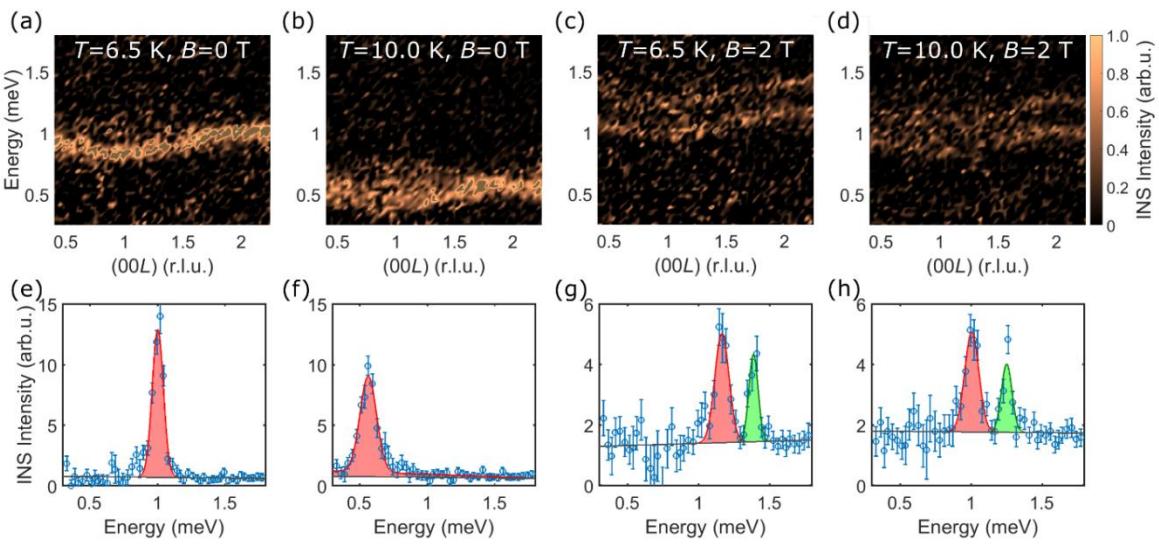


Рисунок 26 – Влияние температуры и магнитного поля на спектры низкоэнергетического возбуждения  $\text{YbFeO}_3$ . Цветные графики экспериментальных спектров в направлении  $(00L)$  (вверху) и соответствующие срезы  $I(E)$  (внизу) при  $\mathbf{Q} = (002)$ , измеренные при давлении  $P = 2 \text{ GPa}$  при  $T = 6 \text{ K}$  (а, с, е, г),  $10 \text{ K}$  (б, д, ф, г), и магнитных полях  $B = 0 \text{ T}$  (а, б, е, ф) и  $2 \text{ T}$  (с, д, г, г).

Полученные данные были использованы для определения значений энергетической щели возбуждения магнонов,  $\Delta_1$ , при  $\mathbf{Q} = (001)$  в зависимости от магнитного поля и температуры, как показано на рисунке 27. Данные при гидростатическом давлении показаны на рисунке 27(а) (в нулевом поле – зеленая линия) показывают непрерывное уменьшение энергетической щели после прохождения спин-ориентационного перехода. Поскольку эволюция энергетической щели в зависимости от температуры и магнитного поля отражает поведение спин-ориентационного перехода, мы используем  $\Delta_1$  для оценки как температуры спин-ориентационного перехода, так и ширины данного перехода  $\Delta T_{\text{SRT}}$ .

Внешнее магнитное поле оказывает двойное воздействие на спектр. Во-первых, магнитное поле расщепляет исходную магнонную дисперсию на две составляющие, энергии которых непрерывно увеличиваются вместе с полем. Расстояние между ветвями увеличивается, так как верхняя ветвь поднимается вверх с большей скоростью по сравнению с нижней. Как уже отмечалось, это

происходит потому, что зеемановское расщепление больше для магнитного момента, который имеет большую проекцию на направление поля. Во-вторых, приложение магнитного поля резко увеличивает величину энергетической щели выше спин-ориентационного перехода. Уже в магнитном поле  $B = 1$  Т переход едва заметен – голубая линия на рисунке 27(а) и полностью стирается при более высоких магнитных полях.

Общий характер поведения величины энергии щели от магнитного поля и температуры схож, как для данных полученных при 0 GPa, так и 2 GPa (см. рисунок 27). Тем не менее, в спектрах можно выделить два очевидных изменения. Во-первых, ширина спин-ориентационного перехода  $\Delta T_{SRT}$  уменьшается под давлением. Во-вторых, критическое поле, при котором энергетическая щель становится почти независимой от температуры, больше  $P = 2$  GPa по сравнению с  $P = 0$  GPa.

На рисунке 27(б) можно видеть, что форма профиля спин-ориентационного перехода (величины щели как функции температуры) сохраняется, даже при  $B = 2$  Т. При  $P = 0$  GPa переход исчезает уже при  $B \approx 1$  Т. Данный эффект наблюдается из-за того, что при температурах выше температуры спин-ориентационного перехода эффективное поле суммарного момента железа переориентируется поперек магнитных моментов  $\text{Yb}^{3+}$ , что можно видеть на магнитной структуре, приведенной на рисунке 28. Данное магнитное состояние приводит к неполяризованному основному состоянию и, следовательно, непрерывному спектру. Несмотря на это, подрешетка  $\text{Yb}^{3+}$  поляризована, и слабый суммарный ферромагнитный момент подсистемы железа вращается внешним магнитным полем, параллельным направлению [110]. Это гарантирует, что величина энергетической щели остается постоянной при температурах, превышающих температуру спин-ориентационного перехода

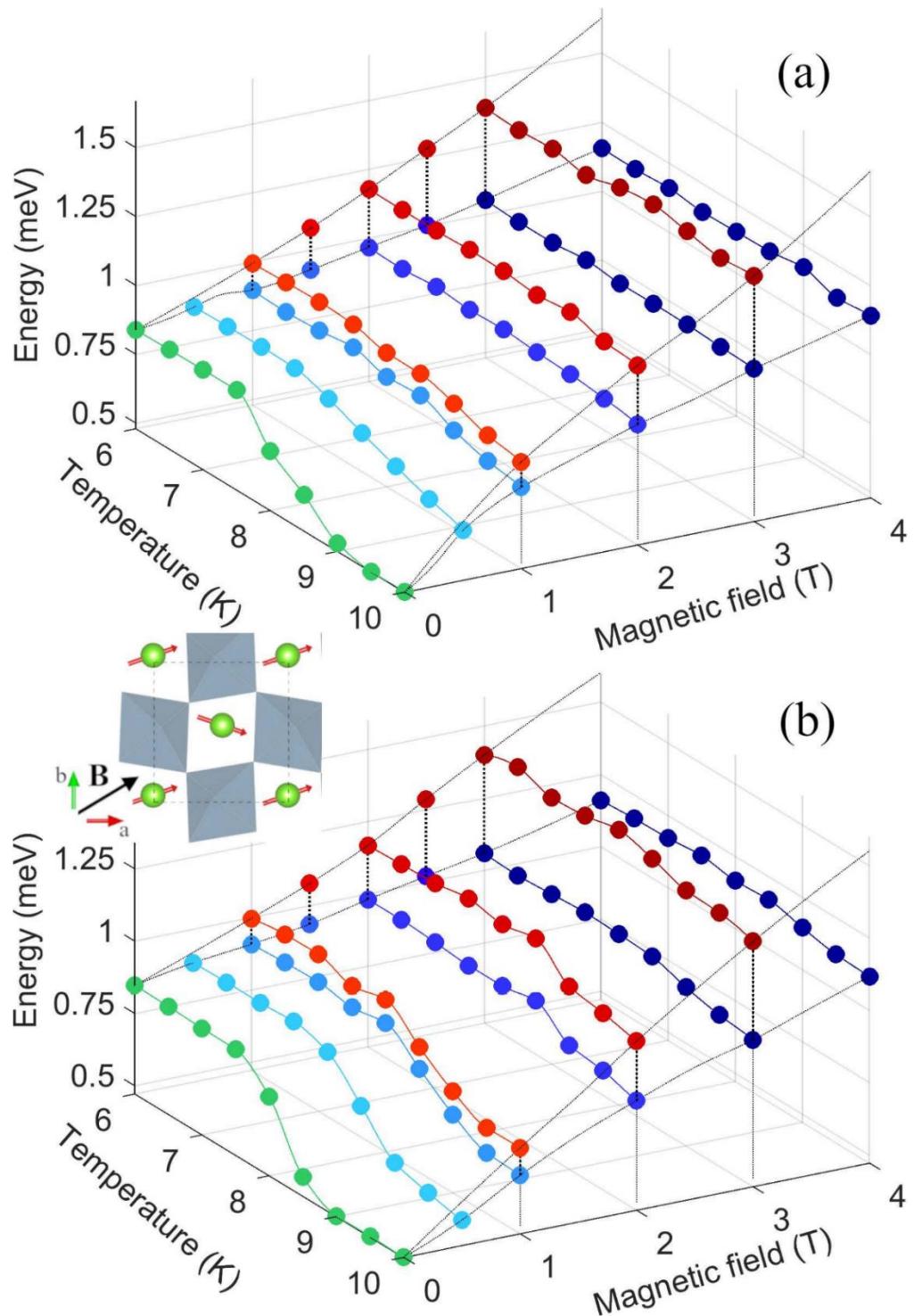


Рисунок 27 – Зависимость энергии возбуждения магнонов от температуры и магнитного поля при  $\mathbf{Q} = (001)$ , измеренная при (а)  $P = 0$  ГПа и (б)  $P = 2$  ГПа. Сплошная и пунктирная линии являются ориентирами, позволяющими отслеживать изменение температуры спин-ориентационного перехода и расщепления полем магнитных мод соответственно. На вставке показан эскиз взаимных направлений индуцированной полем магнитной структуры  $\text{Yb}^{3+}$  подрешетки и внешнего магнитного поля ниже температуры спин-ориентационного перехода.

Обсудим вкратце возможную погрешность, вносимую достаточно массивной ячейкой на температуру, при которой проводились измерения нейтронных спектров. На рисунке 28 совместно приведены температурная зависимость намагниченности вдоль направления  $\mathbf{a}$  (данные MPMS, поле  $H = 0.005$  Т, показано синим цветом) и температурная эволюция величины щели (при  $\mathbf{Q} = (001)$ ), черные круги и красная линия подгонки), также, как и для магнитных измерений, при  $P = 0$  ГПа. Видно, что есть некоторое расхождение (сдвиг по температуре) для этих зависимостей. Скорее всего, это расхождение связано с температурным градиентом для случая измерения нейтронных спектров между образцом внутри массивной ячейки высокого давления и термодатчиком, который был закреплен на стержне для образца. Однако, измерения нейтронных спектров, приводимые в данной главе, выполнялись в ячейке давления как при  $P = 0$ , так и при 2 ГПа, т.е., в идентичных условиях и с одинаковым температурным градиентом. Следовательно, описанная проблема (возможное влияние температурного градиента) систематически возникает в обоих наборах данных нейтронных спектров, а значит, не мешает провести точный сравнительный анализ, чтобы выделить влияние давления на магнитную фазовую диаграмму.

Рассмотрим вызванную давлением эволюцию ширины спин-ориентационного перехода  $\Delta T_{SRT}$  в  $\text{YbFeO}_3$ , наблюдавшуюся в представленных спектрах неупругого рассеяния нейtronов. Взаимодействие магнитных подсистем  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  может быть описано в терминах эффективного поля и модифицированной теории среднего поля [14-17, 79-81]. Подробнее модифицированная теория среднего поля, использованная в расчетах, приведена в главе 2. Ниже представлено уравнение для свободной энергии (ранее приводимое в главе 2, как ур. (47)) с включением в него константы анизотропии 4-го порядка.

$$\mathcal{F}(T, \theta) = \mathcal{F}'_0(T) - K'(T) \cos(2\theta) - \frac{1}{2}(K_4) \cos(4\theta). \quad (55)$$

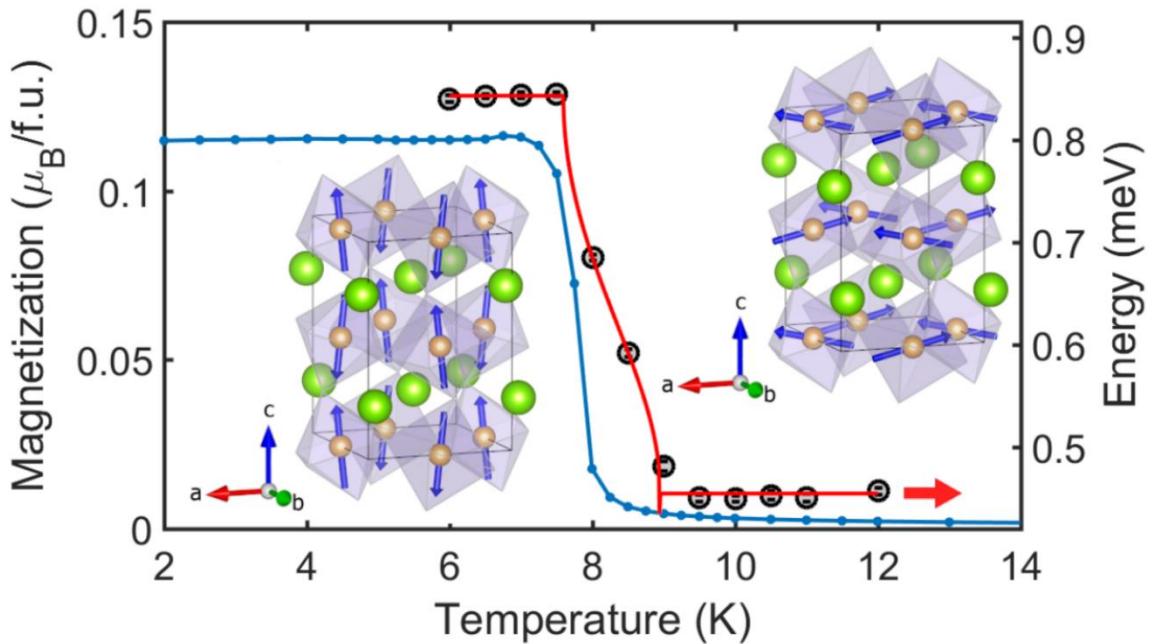


Рисунок 28 – Температурная зависимость намагниченности  $\text{YbFeO}_3$ , измеренная при  $B = 0.005$  Т вдоль оси **a** (синяя линия с точками). Черные круги с погрешностью показывают величину энергетической щели, полученную из экспериментальных данных. Спектр возбуждений рассматривался в точке  $\mathbf{Q} = (001)$  г.л.и., при нулевом поле и давлении среды. Сплошная красная линия соответствует расчету, выполненному в рамках модифицированной теории среднего поля (подробнее в главах 2). На вставках показаны схематические магнитные структуры железной подрешетки ниже (слева) и выше (справа) температуры спин-ориентационного перехода. Желтые и зеленые сферы представляют ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  соответственно. Октаэдры показывают объем, ограниченный кислородом.

Минимизируя свободную энергию в уравнении (55), зависящей от угла  $\theta$ , можно найти температуру и ширину спин-ориентационного перехода для заданного набора параметров. Минимум достигается при  $\theta = 0$  и  $\pi/2$  для фаз Г4 и Г2 соответственно (см. рисунок 29(d)) и постепенно изменяется между этими значениями в пределах переходной области (см. рисунок 29(c)). Используем величину спиновой щели для количественной оценки параметров уравнения (46) (см. главу 2). Таким образом, величину энергии можно определить, используя эмпирическое выражение (56), в которое входит член, зависящий от угла  $\theta$ :

$$\hbar\omega(T) = \Delta_1 + \frac{2}{\pi}\Delta_2\theta(T), \quad (56)$$

где  $\Delta_1$  – щель магнонной дисперсии выше спин-ориентационного перехода,  $\Delta_2$  - разница между энергетической щелью в фазах Г2 и Г4, а  $\theta(T)$  определяется путем минимизации свободной энергии при заданной температуре.

На рисунке 29(а) показана температурная эволюция энергетической щели магнонного возбуждения вблизи спин-ориентационного перехода. Подгонка сплошной линии к экспериментальным данным неупругого рассеяния нейтронов выполнена с помощью уравнения (56). Из представленных результатов видно, что приложение давления не влияет на температуру спин-ориентационного перехода  $T \approx 8.25$  К и отклонения находятся пределах допустимых значений. В то же время ширина перехода  $\Delta T_{SRT}$  сужается под действием давления. Проведя анализ полученных результатов с помощью уравнения (56), обнаружено, что этот эффект может быть непосредственно связан с изменением параметра  $K_4$ , который уменьшается в 2 раза при высоком давлении по сравнению со случаем  $P = 0$ .

На рисунке 29(б) приведена спиновая щель при двух различных температурах (выше и ниже спин-ориентационного перехода) в зависимости от магнитного поля. При  $T = 6$  К зависимости, полученные при давлениях  $P = 0$  и 2 ГПа, выглядят идентичными в пределах погрешностей и укладываются в линейную зависимость при магнитном поле более 2 Т. Однако экстраполяция в сторону меньших полей указывает на явную нелинейность энергии спиновой щели, так как в данной области, как показано на рисунке 27, сохраняется влияние спин-ориентационного перехода. При  $T = 10$  К данные, полученные при двух давлениях, также следуют линейной зависимости при полях более 2 Т, но с большим наклоном. При этом нелинейность в малых полях, относительно данных при 6 К, заметно больше. Также стоит заметить, что зависимости энергии щели от магнитного поля, полученные при  $P = 2$  ГПа, лежат ниже аналогичных зависимостей полученных при  $P = 0$  ГПа. Можно предположить, что такое поведение связано с увеличенной шириной спин-ориентационного перехода при

низком давлении. Это позволяет слабому ферромагнитному моменту железа переориентироваться во внешнем магнитном поле при его меньших значениях по сравнению со случаем высокого давления.

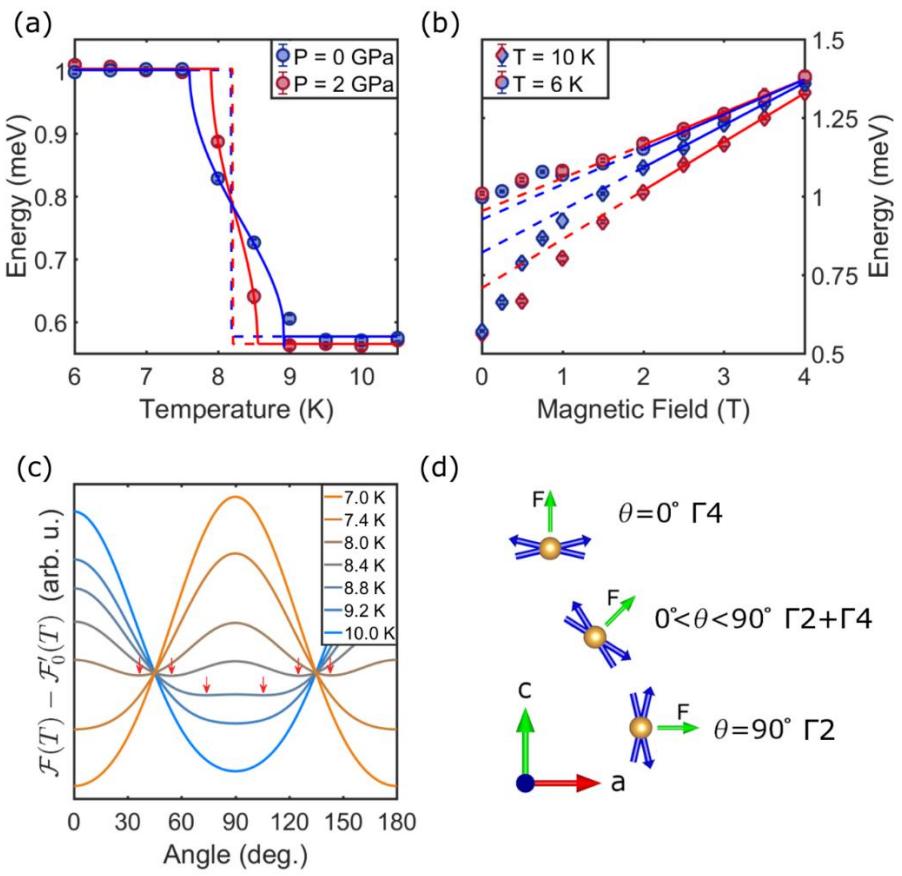


Рисунок 29 – (а) Энергетическая щель при  $\mathbf{Q} = (002)$  в зависимости от температуры вблизи температуры спин-ориентационного перехода. Синими и красными кругами обозначены экспериментальные данные при  $P = 0$  и  $2 \text{ GPa}$  соответственно. Сплошные линии - результаты подгонки с использованием функции (56) к экспериментальным данным. Пунктирной линией показан переход в случае  $K_4 = 0$ . (б) Энергетическая щель как функция внешнего магнитного поля при  $T = 6 \text{ K}$  (круги) и  $T = 10 \text{ K}$  (ромбы) для  $P = 0 \text{ GPa}$  (синий) и  $P = 2 \text{ GPa}$  (красный) соответственно. Круги и ромбы обозначают экспериментальные данные. Сплошная линия описывает эксперимент при  $B > 2 \text{ T}$ . Нелинейное поведение энергетической щели отчетливо видно при низких полях. (с) Зависящая от угла часть свободной энергии для различных температур, близких к температуре спин-ориентационного перехода. Стрелки указывают положение минимума энергии при промежуточных температурах (д) Схематическое изображение магнитной конфигурации моментов железа и ферромагнитного момента  $\mathbf{F}$  для фаз  $\Gamma 2$ ,  $\Gamma 2 + \Gamma 4$  и  $\Gamma 4$ .

#### 5.4 Выводы

В главе представлены результаты успешного исследования неупругого рассеяния нейтронов с использованием комбинации высокого давления, магнитного поля и низких температур.

Построена диаграмма зависимости спин-ориентационного перехода, возникающего в  $\text{YbFeO}_3$ , от поля и температуры. Данные разделены для двух давлений, использованных в эксперименте,  $P = 0$  и  $2 \text{ GPa}$ . На диаграммах отображена эволюция возбуждения магнонов, полученного при нулевом магнитном поле, в диапазоне температур от 6 до  $10.5 \text{ K}$ .

Исходя из анализа экспериментальных данных видно, что при приложении давления  $P = 2 \text{ GPa}$  температура спин-ориентационного перехода остается неизменной. Удалось наблюдать другой важный эффект, а именно, уменьшение ширины перехода  $\Delta T_{\text{SRT}}$ . Основываясь на анализе, проведенном с использованием модифицированной теории среднего поля, было получено, что уменьшение ширины перехода может быть связано с изменением константы анизотропии четвертого порядка ( $K_4$ ). Величина  $K_4$  уменьшается с увеличением давления, что приводит к уменьшению ширины перехода  $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2$ .

В целом, результаты, представленные в данной главе, дают важную информацию о магнитной динамике  $\text{YbFeO}_3$  и демонстрируют влияние гидростатического давления на спин-ориентационный переход. Однако полный магнитный гамильтониан с нетривиальным микроскопическим взаимодействием подсистем железа и редкоземельных элементов все еще отсутствует, что требует дальнейших исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в диссертации в ходе исследования спектров неупругого рассеяния нейтронов и магнитных свойств редкоземельных ортоферритов  $TbFeO_3$ ,  $TmFeO_3$  и  $YbFeO_3$ , можно сформулировать следующим образом.

1. Изучены спектры неупругого рассеяния нейтронов, полученные в диапазоне энергий падающих нейтронов до 100 meV для соединений  $TbFeO_3$  и  $TmFeO_3$ . В данных спектрах обнаружена дисперсия магнонов, соответствующая спиновой динамике подсистемы  $Fe^{3+}$  иона, проведена количественная характеристика с использованием LSWT в программном пакете SpinW. Рассмотрены различные схемы обменов, и, исходя из полученных результатов, определена оптимальная схема для исследуемых соединений. В рамках выбранной модели определены константы обменного взаимодействия и константа эффективной анизотропии.

2. Исследованы спектры неупругого рассеяния нейтронов соединений  $TbFeO_3$  и  $TmFeO_3$  в диапазонах энергий до 50 и 12 meV соответственно. Обнаруженные уровни CEF характеризованы в рамках PCM, и показано, что данные уровни являются следствием взаимодействия редкоземельного иона с окружением. В рамках использованной модели определены уровни кристаллического поля и вероятности их возбуждения из основного состояния. Также определены параметры кристаллического поля, использование которых возможно в CEF гамильтониане. Используя спектры неупругого рассеяния ниже 3.3 meV, была определена температура возникновения дальнего магнитного порядка в подсистеме  $Tb^{3+}$  иона.

3. Для соединения  $YbFeO_3$  подробно изучена низкоэнергетическая дисперсия магнонов вблизи температуры спин-ориентационного перехода. Спектры неупругого рассеяния были получены при различных величинах внешнего магнитного поля и приложенного давления. Анализ поведения спин-

ориентационного перехода относительно приложенного магнитного поля показал увеличение области существования перехода в случае с  $P = 2$  ГПа. Изменений температуры перехода в зависимости от давления обнаружено не было. Однако, удалось наблюдать изменение ширины перехода и в рамках модифицированной теории среднего поля показать, что константа анизотропии 4-го порядка определяет температурную ширину перехода.

В заключении автор выражает огромную благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Шайхутдинову К. А. за постоянный интерес к работе и изготовление высококачественных монокристаллических образцов исследуемых составов. Автор благодарен д.ф.-м.н. Балаеву Д. А. за регулярные дискуссии и всесторонний интерес к выполняемой работе, Dr. Никитину С. Е. за помощь в расшифровке спектров неупругого рассеяния нейtronов и участия в их характеризации, Dr. Подлесняку А. А. за проведение экспериментов по неупругому рассеянию нейtronов в ORNL и участие в дискуссиях, посвященных обсуждению полученных спектров, к.ф.-м.н. Павловскому М. С. за подготовку монокристаллических образцов для измерений, к.ф.-м.н. Балаеву А. Д. за проведение магнитных измерений на вибрационном магнитометре в лаборатории сильных магнитных полей ИФ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

1. VSM – (vibration sample magnetometer) вибрационный магнитометр
2. TOF – (time-of-flight) времяпролетный
3. PCM – (point charge model) модель точечного заряда
4. LSWT – (linear spin wave theory) линейная спин волновая теория
5. CEF – (crystal electric field) кристаллическое электрическое поле, кристаллическое поле
6.  $R_w$  – фактор достоверности, величина согласия рассчитанного и экспериментального спектра.
7.  $\Delta T_{SRT}$  – ширина спин-ориентационного перехода (spin reorientation transition)
8. r.l.u. – (reciprocal lattice units) величин обратной решетки, безразмерная единица на спектрах полученных в обратном пространстве.
9. meV – мэВ
10. emu/g – эме/г
11.  $\mu_B/f.$  u. – отношение магнетона Бора к формульной единице (имеется ввиду элементарная магнитная ячейка)
12. arb. u. – относительные единицы
13. deg. – градусы
14. Т – размерность поля в Теслах
15. GPa – размерность давления в гигапаскалях

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

В Таблице А1 представлен набор параметров кристаллического поля ( $B_l^m$ ). В Таблице А2 представлены энергетические уровни и вероятности перехода из основного состояния.

Таблица А1. Набор параметров кристаллического поля ( $B_l^m$ ), рассчитанных в рамках модели PCM.

$B_l^m$	$B_l^m$
$B_2^0 = 3.91 \times 10^{-1}$	$B_6^0 = 0.1 \times 10^{-5}$
$B_2^2 = 0.39 \times 10^{-1}$	$B_6^2 = -0.3 \times 10^{-5}$
$B_2^{-2} = -3.03 \times 10^{-1}$	$B_6^{-2} = -0.3 \times 10^{-5}$
$B_4^0 = -0.35 \times 10^{-3}$	$B_6^4 = 1.8 \times 10^{-5}$
$B_4^2 = -1.34 \times 10^{-3}$	$B_6^{-4} = 0.1 \times 10^{-5}$
$B_4^{-2} = -3.37 \times 10^{-3}$	$B_6^6 = -0.3 \times 10^{-5}$
$B_4^4 = 0.45 \times 10^{-3}$	$B_6^{-6} = -0.0 \times 10^{-5}$
$B_4^{-4} = -8.1 \times 10^{-3}$	

Таблица А2. Энергетические уровни и вероятности перехода из основного состояния, полученные в рамках модели РСМ.

	$E$ (meV)	$\langle n J_x m\rangle^2$	$\langle n J_y m\rangle^2$	$\langle n J_z m\rangle^2$
$ E_0\rangle \rightarrow  E_1\rangle$	0.017	0.0	0.0	35.01
$ E_0\rangle \rightarrow  E_2\rangle$	13.92	0.0	3.04	0.14
$ E_0\rangle \rightarrow  E_3\rangle$	14.16	0.81	0.0	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_4\rangle$	24.77	1.12	0.0	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_5\rangle$	25.79	0.0	1.45	0.07
$ E_0\rangle \rightarrow  E_6\rangle$	34.35	0.0	0.09	0.02
$ E_0\rangle \rightarrow  E_7\rangle$	34.78	0.33	0.0	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_8\rangle$	39.03	0.0	0.002	0.005
$ E_0\rangle \rightarrow  E_9\rangle$	43.77	0.001	0.0	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_{10}\rangle$	44.42	0.03	0.0	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_{11}\rangle$	53.45	0.0	0.001	0.001
$ E_0\rangle \rightarrow  E_{12}\rangle$	53.50	0.0	0.001	0.0

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

В Таблице Б1 представлен набор параметров кристаллического поля ( $B_l^m$ ). В Таблице Б2 представлены энергетические уровни и вероятности перехода из основного состояния.

Таблица Б1. Набор параметров кристаллического поля ( $B_l^m$ ) рассчитанных в рамках модели РСМ.

$B_l^m$	$B_l^m$
$B_2^0 = -5.29 \times 10^{-1}$	$B_6^0 = 0.2 \times 10^{-5}$
$B_2^2 = -1.35 \times 10^{-1}$	$B_6^2 = -1.1 \times 10^{-5}$
$B_2^{-2} = 12.79 \times 10^{-1}$	$B_6^{-2} = -0.9 \times 10^{-5}$
$B_4^0 = -0.13 \times 10^{-3}$	$B_6^4 = 6.1 \times 10^{-5}$
$B_4^2 = -1.7 \times 10^{-3}$	$B_6^{-4} = 0.3 \times 10^{-5}$
$B_4^{-2} = 3.29 \times 10^{-3}$	$B_6^6 = -0.9 \times 10^{-5}$
$B_4^4 = -1.22 \times 10^{-3}$	$B_6^{-6} = -0.0 \times 10^{-5}$
$B_4^{-4} = -9.57 \times 10^{-3}$	

Таблица Б2. Энергетические уровни и вероятности перехода из основного состояния, полученные в рамках модели РСМ.

	$E$ (meV)	$\langle n J_x m\rangle^2$	$\langle n J_y m\rangle^2$	$\langle n J_z m\rangle^2$
$ E_0\rangle \rightarrow  E_1\rangle$	1.94	0.0	0.0	27.66
$ E_0\rangle \rightarrow  E_2\rangle$	7.71	5.75	7.79	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_3\rangle$	14.12	0.25	0.07	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_4\rangle$	21.19	0.0	0.0	0.06
$ E_0\rangle \rightarrow  E_5\rangle$	33.66	0.0	0.0	0.15
$ E_0\rangle \rightarrow  E_6\rangle$	35.12	0.11	0.14	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_7\rangle$	50.68	0.0	0.0	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_8\rangle$	50.86	0.0	0.0	0.01
$ E_0\rangle \rightarrow  E_9\rangle$	72.13	0.0	0.0	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_{10}\rangle$	72.17	0.0	0.0	0.01
$ E_0\rangle \rightarrow  E_{11}\rangle$	105.51	0.0	0.01	0.0
$ E_0\rangle \rightarrow  E_{12}\rangle$	105.52	0.0	0.0	0.0

Волновые функции для основного состояния и двух следующих уровней

$$\begin{aligned} |E\rangle_0 = & -(0.024 - 0.579i)|-6\rangle + (0.318 - 0.058i)|-4\rangle + \\ & +(-0.013 + 0.213i)|-2\rangle - (0.135 - 0.103i)|0\rangle + \\ & +(0.202 - 0.069i)|2\rangle + (0.029 - 0.322i)|4\rangle + \\ & +(-0.565 + 0.130i)|6\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |E\rangle_1 = & (-0.414 - 0.482i)|-6\rangle + (0.182 - 0.221i)|-4\rangle + \\ & +(0.078 + 0.089i)|-2\rangle + 0.018i|0\rangle + \\ & +(-0.072 - 0.094i)|2\rangle - (0.0196 + 0.209i)|4\rangle + \\ & +(0.382 + 0.508i)|6\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |E\rangle_2 = & (0.064 - 0.481i)|-5\rangle + (0.398 + 0.051i)|-3\rangle + \\ & +(-0.158 + 0.281i)|-1\rangle - (0.137 + 0.292i)|1\rangle + \\ & +(0.400 - 0.023i)|3\rangle + (0.029 + 0.484i)|5\rangle \end{aligned}$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзялошинский И. Е. Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков / И. Е. Дзялошинский // ЖЭТФ. – 1957. – Т. 32. – №. 6. – С. 1547.
2. Geller S. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$  / S. Geller, E. A. Wood // Acta Crystallographica. – 1956. – Т. 9. – №. 7. – С. 563-568.
3. Geller S. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. II. Rare earth alluminates / S. Geller, V. B. Bala // Acta Crystallographica. – 1956. – Т. 9. – №. 12. – С. 1019-1025.
4. Geller S. Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth–iron garnets / S. Geller, M. A. Gilleo // Acta Crystallographica. – 1957. – Т. 10. – №. 3. – С. 239-239.
5. Geller S. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites / S. Geller // Acta Crystallographica. – 1957. – Т. 10. – №. 4. – С. 243-248.
6. Geller S. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. V. Relative ionic sizes / S. Geller // Acta Crystallographica. – 1957. – Т. 10. – №. 4. – С. 248-251.
7. Gilleo M. A. Magnetic properties of a gadolinium orthoferrite,  $\text{GdFeO}_3$ , crystal / M. A. Gilleo // The Journal of Chemical Physics. – 1956. – Т. 24. – №. 6. – С. 1239-1243.
8. Bozorth R. M. Magnetic properties of some orthoferrites and cyanides at low temperatures / R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. E. Walsh // Physical Review. – 1956. – Т. 103. – №. 3. – С. 572.
9. Ван Флек Д. Квантовая механика—ключ к пониманию магнетизма / Д. Ван Флек // Успехи физических наук. – 1979. – Т. 127. – №. 1. – С. 3-18.

10. Bozorth R. M. Magnetization in single crystals of some rare-earth orthoferrites / R. M. Bozorth, V. Kramer, J. P. Remeika // Physical review letters. – 1958. – T. 1. – №. 1. – C. 3.
11. Bozorth R. M. Origin of weak ferromagnetism in rare-earth orthoferrites / R. M. Bozorth // Physical Review Letters. – 1958. – T. 1. – №. 10. – C. 362.
12. Gorodetsky G. Magnetic properties of an antiferromagnetic orthoferrite / G. Gorodetsky, B. Sharon, S. Shtrikman // Journal of Applied Physics. – 1968. – T. 39. – №. 2. – C. 1371-1372.
13. White R. L. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites / R. L. White // Journal of Applied Physics. – 1969. – T. 40. – №. 3. – C. 1061-1069.
14. Белов К. П. Переходы спиновой переориентации в редкоземельных магнетиках / К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин // Успехи физических наук. – 1976. – Т. 119. – №. 7. – С. 447-486.
15. Белов К. П. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках / К. П. Белов, А. К. Звездин, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин // М.: Наука, Гл. ред. физ. мат. лит., 1979. – 317 с.
16. Belov K. P. New orientational transitions induced in orthoferrites by an external field / K. P. Belov, A. K. Zvezdin, A. M Kadomtseva // J. Exp. Theor. Phys. – 1974. – T. 67
17. Belov K. P. Magnetic phase transitions in terbium orthoferrite / K. P. Belov, A. K. Zvezdin, A. A. Mukhin // Sov. Phys. JETP. – 1979. – T. 49. – №. 3. – C. 557.
18. Li C. L. A comparative study on magnetic behaviors and magnetocaloric effect in heavy rare-earth antiferromagnetic orthoferrites  $RFeO_3$  ( $R = Dy, Ho$  and  $Er$ ) / C. L. Li, S. S. Zheng, G. O. Barasa, Y. F. Zhao, L. Wang, C. L. Wang, Y. Lu, Y. Qiu, J. B. Cheng, Y. S. Luo // Ceramics International. – 2021. – T. 47. – №. 24. – C. 35160-35169.
19. Tilley R. J. D. Perovskites: Structure–Property Relationships / R. J. D. Tilley // John Wiley & Sons, 2016. – 327 p.

20. Tokunaga Y. Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite / Y. Tokunaga, N. Furukawa, H. Sakai, Y. Taguchi, T. Arima, Y. Tokura // Nature materials. – 2009. – Т. 8. – №. 7. – С. 558-562.
21. Bousquet E. Non-collinear magnetism in multiferroic perovskites / E. Bousquet, A. Cano // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – Т. 28. – №. 12. – С. 123001.
22. Tokunaga Y. Magnetic-field-induced ferroelectric state in DyFeO<sub>3</sub> / Y. Tokunaga, S. Iguchi, T. Arima, Y. Tokura // Physical review letters. – 2008. – Т. 101. – №. 9. – С. 097205.
23. Lee J. H. Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in SmFeO<sub>3</sub> / J. H. Lee, Y. K. Jeong, J. H. Park, M. A. Oak, H. M. Jang, J. Y. Son, J. F. Scott // Physical review letters. – 2011. – Т. 107. – №. 11. – С. 117201.
24. Kimel A. V. Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses / A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov, T. Rasing // Nature. – 2005. – Т. 435. – №. 7042. – С. 655-657.
25. De Jong J. A. Laser-induced ultrafast spin dynamics in ErFeO<sub>3</sub> / J. A. De Jong, A. V. Kimel, R. V. Pisarev, A. Kirilyuk, T. Rasing // Physical Review B. – 2011. – Т. 84. – №. 10. – С. 104421.
26. Jiang J. Dynamical spin reorientation transition in NdFeO<sub>3</sub> single crystal observed with polarized terahertz time domain spectroscopy / J. Jiang, Z. Jin, G. Song, X. Lin, G. Ma, S. Cao // Applied Physics Letters. – 2013. – Т. 103. – №. 6.
27. Podlesnyak A. Low-energy spin dynamics in rare-earth perovskite oxides / A. Podlesnyak, S. E. Nikitin, G. Ehlers // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2021. – Т. 33. – №. 40. – С. 403001.
28. Tang Y. Syntheses, structure, and magnetic properties of new 3d–4f heterometallic hydroxysulfates Ln<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> (Ln = Sm, Eu, Tb, or Dy) with a two-dimensional triangle network / Y. Tang, M. Cui, W. Guo, S. Zhang, M. Yang, Z. He // Crystal Growth & Design. – 2015. – Т. 15. – №. 6. – С. 2742-2747.

29. Singh B. Kitaev magnetism and fractionalized excitations in double perovskite  $\text{Sm}_2\text{ZnIrO}_6$  / B. Singh, M. Vogl, S. Wurmehl, S. Aswartham, B. Büchner, P. Kumar // Physical Review Research. – 2020. – T. 2. – №. 1. – C. 013040.
30. Wu L. S. Orbital-exchange and fractional quantum number excitations in an f-electron metal / L. S. Wu, W. J. Gannon, I. A. Zaliznyak, A. M. Tsvelik, M. Brockmann, J.-S. Caux, M. S. Kim, Y. Qiu, J. R. D. Copley, G. Ehlers, A. Podlesnyak, M. C. Aronson // Science. – 2016. – T. 352. – №. 6290. – C. 1206-1210.
31. Gannon W. J. Spinon confinement and a sharp longitudinal mode in  $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$  in magnetic fields / W. J. Gannon, I. A. Zaliznyak, L. S. Wu, A. E. Feiguin, A. M. Tsvelik, F. Demmel, Y. Qiu, J. R. D. Copley, M. S. Kim, M. C. Aronson // Nature Communications. – 2019. – T. 10. – №. 1. – C. 1123.
32. Nikitin S. E. Decoupled spin dynamics in the rare-earth orthoferrite  $\text{YbFeO}_3$ : Evolution of magnetic excitations through the spin-reorientation transition / S. E. Nikitin, L. S. Wu, A. S. Sefat, K. A. Shaykhutdinov, Z. Lu, S. Meng, E. V. Pomjakushina, K. Conder, G. Ehlers, M. D. Lumsden, A. I. Kolesnikov, S. Barilo, S. A. Guretskii, D. S. Inosov, A. Podlesnyak // Physical Review B. – 2018. – T. 98. – №. 6. – C. 064424.
33. Nikitin S. E. Multiple fermion scattering in the weakly coupled spin-chain compound  $\text{YbAlO}_3$  / S. E. Nikitin, S. Nishimoto, Y. Fan, J. Wu, L. S. Wu, A. S. Sukhanov, M. Brando, N. S. Pavlovskii, J. Xu, L. Vasylechko, R. Yu, A. Podlesnyak // Nature communications. – 2021. – T. 12. – №. 1. – C. 3599.
34. Nikitin S. E. Competing magnetic interactions in 4F-Based magnets studied by neutron scattering: dissertation doctor rerum naturalium / Stanislav Evgenievich Nikitin. Dresden, 2020. – 165 p.
35. Lovesey S. W. The Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol. II / S. W. Lovesey // Oxford University Press, 1986. – 310 p
36. Shirane G. Neutron scattering with a triple-axis spectrometer: basic techniques / G. Shirane, S. M. Shapiro, J. M. Tranquada // Cambridge University Press, 2002. – 274 p.
37. Alekseev P. A. Lattice dynamics of intermediate valence semiconductor  $\text{SmB}_6$  / P. A. Alekseev, A. S. Ivanov, B. Dorner, H. Schober, K. A. Kikoin,

A. S. Mishchenko, V. N. Lazukov, E. S. Konovalova, Yu. B. Paderno,  
 A. Yu. Rumyantsev // *Europhysics Letters*. – 1989. – T. 10. – №. 5. – C. 457.

38. Alekseev P. A. Magnetic excitation spectrum of mixed-valence SmB<sub>6</sub> studied by neutron scattering on a single crystal/ P. A. Alekseev, J. M. Mignot, J. Rossat-Mignod, V. N. Lazukov, I. P. Sadikov, E. S. Konovalova, Yu. B. Paderno // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – T. 7. – №. 2. – C. 289.

39. Fuhrman W. T. Interaction driven subgap spin exciton in the Kondo insulator SmB<sub>6</sub> / W. T. Fuhrman, J. Leiner, P. Nikolić, G. E. Granroth, M. B. Stone, M. D. Lumsden, L. DeBeer-Schmitt, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot, S. M. Koohpayeh, P. Cottingham, W. Adam Phelan, L. Schoop, T. M. McQueen, C. Broholm // *Physical review letters*. – 2015. – T. 114. – №. 3. – C. 036401

40. Sears V. F. Neutron scattering lengths and cross sections / V. F. Sears // *Neutron news*. – 1992. – T. 3. – №. 3. – C. 26-37.

41. Giblin S. R. Pauling entropy, metastability, and equilibrium in Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Spin Ice / S. R. Giblin, M. Twengström, L. Bovo, M. Ruminy, M. Bartkowiak, P. Manuel, J. C. Andresen, D. Prabhakaran, G. Balakrishnan, E. Pomjakushina, C. Paulsen, E. Lhotel, L. Keller, M. Frontzek, S. C. Capelli, O. Zaharko, P. A. McClarty, S. T. Bramwell, P. Henelius, T. Fennell // *Physical review letters*. – 2018. – T. 121. – №. 6. – C. 067202.

42. Pomaranski D. Absence of Pauling's residual entropy in thermally equilibrated Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / D. Pomaranski, L. R. Yaraskavitch, S. Meng, K. A. Ross, H. M. L. Noad, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin J. B. Kycia // *Nature Physics*. – 2013. – T. 9. – №. 6. – C. 353-356.

43. McPhase the world Magnetism [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mcphase.de> (дата обращения: 15.07.2023)

44. Rotter M. Using McPhase to calculate magnetic phase diagrams of rare earth compounds / M. Rotter // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – T. 272. – C. E481-E482.

45. Azuah R. T. DAVE: a comprehensive software suite for the reduction, visualization, and analysis of low energy neutron spectroscopic data / R. T. Azuah, L. R. Kneller, Y. Qiu, P. L. W. Tregenna-Piggott, C. M. Brown, J. R. D. Copley,

R. M. Dimeo // Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. – 2009. – T. 114. – №. 6. – C. 341.

46. Ewings R. A. Horace: software for the analysis of data from single crystal spectroscopy experiments at time-of-flight neutron instruments / R. A. Ewings, A. Buts, M. D. Le, J. van Duijn, I. Bustinduy, T. G. Perring // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2016. – T. 834. – C. 132-142.

47. Mantid [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mantidproject.org/> (дата обращения 17.07.2023)

48. Ehlers G. The new cold neutron chopper spectrometer at the Spallation Neutron Source: Design and performance / G. Ehlers, A. A. Podlesnyak, J. L. Niedziela, E. B. Iverson, P. E. Sokol // Review of Scientific Instruments. – 2011. – T. 82. – №. 8.

49. The Institut Laue-Langevin [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.ill.eu](http://www.ill.eu) (дата обращения 12.07.2023)

50. Bethe H. Termaufspaltung in kristallen / H. Bethe // Annalen der Physik. – 1929. – T. 395. – №. 2. – C. 133-208.

51. Kramers H. A. General theory of paramagnetic rotation in crystals / H. A. Kramers // Proc. Acad. Sci. Amsterdam. – 1930. – T. 33. – C. 959.

52. Van Vleck J. H. Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group / J. H. Van Vleck // Physical Review. – 1932. – T. 41. – №. 2. – C. 208.

53. Van Vleck J. H. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids / J. H. Van Vleck // Journal of physical chemistry. – 1937. – T. 41. – №. 1. – C. 67-80.

54. Penney W. G. The influence of crystalline fields on the susceptibilities of salts of paramagnetic ions. I. The rare earths, especially Pr and Nd / W. G. Penney, R. Schlapp // Physical Review. – 1932. – T. 41. – №. 2. – C. 194.

55. Schlapp R. Influence of crystalline fields on the susceptibilities of salts of paramagnetic ions. II. The iron group, especially Ni, Cr and Co / R. Schlapp, W. G. Penney // Physical Review. – 1932. – T. 42. – №. 5. – C. 666.

56. Abragam A. The theory of paramagnetic resonance in hydrated cobalt salts / A. Abragam, M. H. L. Pryce // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1951. – T. 206. – №. 1085. – C. 173-191.
57. Dieke G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. / G. H. Dieke // Interscience Publishers, 1968. – 401 p.
58. Hellwege K. H. d’Elektronenterme und Strahlung von Atomen in Kristallen. III. Elektrische Quadrupolstrahlung / K. H. Hellwege // Annalen der Physik. – 1949. – T. 6. – №. 4.
59. Bleaney B. Paramagnetic resonance. / B. Bleaney, K. W. H. Stevens // Reports on Progress in Physics. – 1953. – T. 16. – №. 1. – C. 108.
60. Elliot R. J. The theory of magnetic resonance experiments on salts of the rare earths / R. J. Elliott, K. W. H. Stevens // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1953. – T. 218. – №. 1135. – C. 553-566.
61. Hutchings M. T. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields / M. T. Hutchings // Solid state physics. – Academic Press, 1964. – T. 16. – C. 227-273.
62. Low W. Paramagnetic resonance in solids / W. Low, F. Seitz, D. Turnbull, M. Sachs // Physics Today. – 1960. – T. 13. – №. 9. – C. 48-50.
63. Stevens K. W. H. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions / K. W. H. Stevens // Proceedings of the Physical Society. Section A. – 1952. – T. 65. – №. 3. – C. 209.
64. Margenau H. The mathematics of physics and chemistry / H. Margenau G. H. Murphy // Young Press; 2nd edition, 2009. – 620 p.
65. Griffith J. S. The Theory of Transition-Metal Ions. / J. S. Griffith // Cambridge University Press; Reissue edition, 2009. – 468 p.
66. Prather J. L. Atomic Energy Levels in Crystals. / J. L. Prather // University of Michigan Library, 1961. – 96 p.
67. Edmonds A. R. Angular Momentum in Quantum Mechanics. / A. R. Edmonds // Princeton University Press; Reissue edition, 1996. – 154 p.

68. Newman D. J. Theory of lanthanide crystal fields / D. J. Newman // Advances in Physics. – 1971. – T. 20. – №. 84. – C. 197-256.
69. Mulak J. The effective crystal field potential / J. Mulak, Z. Gajek // Elsevier Science; 1st edition, 2000. – 316 p.
70. Lenander C. J. Parametrized Slater Modified Hartree-Fock Method Applied to Actinide Ions / C. J. Lenander // Physical Review. – 1963. – T. 130. – №. 3. – C. 1033.
71. Devine R. A. B. The variation of  $\langle r^4 \rangle$  and  $\langle r^6 \rangle$  for  $4f$  electrons across the rare-earth series / R. A. B. Devine, Y. Berthier // Solid State Communications. – 1978. – T. 26. – №. 5. – C. 315-317.
72. Freeman A. J. Neutron magnetic form factors of uranium ions / A. J. Freeman, J. P. Desclaux, G. H. Lander, J. Faber Jr. // Physical Review B. – 1976. – T. 13. – №. 3. – C. 1168.
73. Freeman A. J. Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions / A. J. Freeman, J. P. Desclaux // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1979. – T. 12. – №. 1. – C. 11-21.
74. Faucher M. Electrostatic crystal-field contributions in rare-earth compounds with consistent multipolar effects. I. Contribution to  $k$ -even parameters / M. Faucher, D. Garcia // Physical Review B. – 1982. – T. 26. – №. 10. – C. 5451.
75. Gajek Z. Crystal field effect in the uranium compounds—model calculations for  $\text{CsUF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{UCl}_6$  and  $\text{UCl}_4$  / Z. Gajek, J. Mulak, M. Faucher // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1987. – T. 48. – №. 10. – C. 947-955.
76. Birgeneau R. J. Crystal fields and the effective-point-charge model in the rare-earth pnictides / R. J. Birgeneau, E. Bucher, J. P. Majta, L. Passel, K. C. Turberfield // Physical Review B. – 1973. – T. 8. – №. 12. – C. 5345.
77. Kusminskiy S. V. Quantum Magnetism, SpinWaves, and Optical Cavities. / S. V. Kusminskiy // Springer; 1st ed., 2019. – 97 p.
78. Toth S. Linear spin wave theory for single-Q incommensurate magnetic structures / S. Toth, B. Lake // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015. – T. 27. – №. 16. – C. 166002.

79. Bazaliy Y. B. Spin-reorientation in  $\text{ErFeO}_3$ : Zero-field transitions, three-dimensional phase diagram, and anisotropy of erbium magnetism / Y. B. Bazaliy, L. T. Tsymbal, G. N. Kakazei, A. I. Izotov, P. E. Wigen // Physical Review B. – 2004. – T. 69. – №. 10. – C. 104429.
80. Bazaliy Y. B. Measurements of spin reorientation in  $\text{YbFeO}_3$  and comparison with modified mean-field theory / Y. B. Bazaliy, L. T. Tsymbal, G. N. Kakazei, V. I. Kamenev, P. E. Wigen // Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 17. – C. 174403.
81. Tsymbal L. T. Magnetic and structural properties of spin-reorientation transitions in orthoferrites / L. T. Tsymbal, Y. B. Bazaliy, V. N. Derkachenko, V. I. Kamenev, G. N. Kakazei, F. J. Palomares, P. E. Wigen // Journal of applied physics. – 2007. – T. 101. – №. 12.
82. Zhang K. Resolving the spin reorientation and crystal-field transitions in  $\text{TmFeO}_3$  with terahertz transient / K. Zhang, K. Xu, X. Liu, Z. Zhang, Z. Jin, X. Lin, B. Li, S. Cao, G. Ma // Scientific Reports. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 23648.
83. Artyukhin S. Solitonic lattice and Yukawa forces in the rare-earth orthoferrite  $\text{TbFeO}_3$  / S. Artyukhin, M. Mostovoy, N. P. Jensen, D. Le, K. Prokes, V. G. de Paula, H. N. Bordallo, A. Maljuk, S. Landsgesell, H. Ryll, B. Klemke, S. Paeckel, K. Kiefer, K. Lefmann, L. T. Kuhn, D. N. Argyriou // Nature materials. – 2012. – T. 11. – №. 8. – C. 694-699.
84. Cao Y. Magnetic phase transition and giant anisotropic magnetic entropy change in  $\text{TbFeO}_3$  single crystal / Y. Cao, M. Xiang, W. Zhao, G. Wang, Z. Feng, B. Kang, A. Stroppa, J. Zhang, W. Ren, S. Cao // Journal of Applied Physics. – 2016. – T. 119. – №. 6.
85. Skorobogatov S. A. Spin dynamics and exchange interaction in orthoferrite  $\text{TbFeO}_3$  with non-Kramers rare-earth ion / S. A. Skorobogatov, K. A. Shaykhutdinov, D. A. Balaev, M. S. Pavlovskii, A. A. Krasikov, K. Yu. Terentijev // Physical Review B. – 2022. – T. 106. – №. 18. – C. 184404.
86. Hahn S. E. Inelastic neutron scattering studies of  $\text{YFeO}_3$  / S. E. Hahn, A. A. Podlesnyak, G. Ehlers, G. E. Granroth, R. S. Fishman, A. I. Kolesnikov,

E. Pomjakushina, K. Conder // Physical Review B. – 2014. – Т. 89. – №. 1. – С. 014420.

87. Shapiro S. M. Neutron-scattering studies of spin waves in rare-earth orthoferrites / S. M. Shapiro, J. D. Axe, J. P. Remeika // Physical Review B. – 1974. – Т. 10. – №. 5. – С. 2014.

88. SpinW [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://spinw.org/> (дата обращения: 10.07.2023)

89. MathWorks [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.mathworks.com> (дата обращения: 24.07.2023)

90. Zaliznyak I. Spin-liquid polymorphism in a correlated electron system on the threshold of superconductivity / I. Zaliznyak, A. T. Savici, M. Lumsden, A. Tsvelik, R. Hu, C. Petrovic // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2015. – Т. 112. – №. 33. – С. 10316-10320.

91. Wu L. S. Magnetic ground state of the Ising-like antiferromagnet DyScO<sub>3</sub> / L. S. Wu, S. E. Nikitin, M. Frontzek, A. I. Kolesnikov, G. Ehlers, M. D. Lumsden, K. A. Shaykhutdinov, E.-J. Guo, A. T. Savici, Z. Gai, A. S. Sefat, A. Podlesnyak // Physical Review B. – 2017. – Т. 96. – №. 14. – С. 144407.

92. Skorobogatov S. A. Low-temperature spin dynamics in the TmFeO<sub>3</sub> orthoferrite with a non-Kramers ion / S. A. Skorobogatov, S. E. Nikitin, K. A. Shaykhutdinov, A. D. Balaev, K. Yu. Terentjev, G. Ehlers, G. Sala, E. V. Pomjakushina, K. Conder, A. Podlesnyak // Physical Review B. – 2020. – Т. 101. – №. 1. – С. 014432.

93. Geller S. Crystal structure of gadolinium orthoferrite, GdFeO<sub>3</sub> / S. Geller // The Journal of Chemical Physics. – 1956. – Т. 24. – №. 6. – С. 1236-1239.

94. Ke Y. J. Anisotropic magnetic entropy change in RFeO<sub>3</sub> single crystals (*R* = Tb, Tm, or Y) / Y.-J. Ke, X.-Q. Zhang, Y. Ma, Z.-H. Cheng // Scientific Reports. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 19775.

95. Malozemoff A. P. Optical spectra of even-electron rare earth ions in the orthoferrites / A. P. Malozemoff, R. L. White // Solid State Communications. – 1970. – Т. 8. – №. 9. – С. 665-668.

96. Malozemoff A. P. The optical spectrum and magnetic properties of TmFeO<sub>3</sub> in the single-ion model / A. P. Malozemoff // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. – Т. 32. – №. 7. – С. 1669-1685.
97. Cabrera I. Excitations in the quantum paramagnetic phase of the quasi-one-dimensional Ising magnet CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in a transverse field: Geometric frustration and quantum renormalization effects / I. Cabrera, J. D. Thompson, R. Coldea, D. Prabhakaran, R. I. Bewley, T. Guidi, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Stock // Physical Review B. – 2014. – Т. 90. – №. 1. – С. 014418.
98. Wu L. S. Tomonaga–Luttinger liquid behavior and spinon confinement in YbAlO<sub>3</sub> / L. S. Wu, S. E. Nikitin, Z. Wang, W. Zhu, C. D. Batista, A. M. Tsvelik, A. M. Samarakoon, D. A. Tennant, M. Brando, L. Vasylechko, M. Frontzek, A.T. Savici, G. Sala, G. Ehlers, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, A. Podlesnyak // Nature communications. – 2019. – Т. 10. – №. 1. – С. 698.
99. Yamaguchi T. Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites / T. Yamaguchi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1974. – Т. 35. – №. 4. – С. 479-500.
100. Skorobogatov S. A. Pressure control of the spin reorientation transition in the rare-earth orthoferrite YbFeO<sub>3</sub> / S. A. Skorobogatov, L. S. Wu, T. Xie, K. A. Shaykhutdinov, E. V. Pomjakushina, A. Podlesnyak, S. E. Nikitin // Physical Review B. – 2023. – Т. 108. – №. 5. – С. 054432.
101. Podlesnyak A. Clamp cell with *in situ* pressure monitoring for low-temperature neutron scattering measurements / A. Podlesnyak, M. Loguillo, G. M. Rucker, B. Haberl, R. Boehler, G. Ehlers, L. L. Daemen, D. Armitage, M. D. Frontzek, M. Lumsden // High Pressure Research. – 2018. – Т. 38. – №. 4. – С. 482-492.