

На правах рукописи

ГАЛКИН Артем Сергеевич

**Оптическая спектроскопия цепочечных  
никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$**

Специальность 01.04.05 – оптика

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

Троицк, Москва – 2019

Работа выполнена в лаборатории фурье-спектроскопии Института  
спектроскопии РАН (ИСАН)

Научный руководитель: кандидат физ.-мат. наук,  
КЛИМИН Сергей Анатольевич,  
ИСАН, в.н.с. отдела спектроскопии  
конденсированных сред

Официальные оппоненты: кандидат физ.-мат. наук, доцент,  
ПОПОВА Елена Арнольдовна,  
НИУ «Высшая школа экономики», доцент  
доктор физ.-мат. наук, доцент,  
ГОРШУНОВ Борис Петрович,  
МФТИ, доцент, заведующий лабораторией

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

Защита состоится 5 декабря 2019 г. в 15 час. 30 мин. на заседании  
диссертационного совета Д 002.014.01 при Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки Институте  
спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) по адресу: 108840,  
г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИСАН по  
адресу: <https://isan.troitsk.ru/obrazovanie/dissertacionnyj-sovet/>.

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

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

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

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук

Каримуллин К. Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Редкоземельные (РЗ) никелаты с общей химической формулой  $R_2BaNiO_5$ , так называемые цепочечные никелаты, являются общепризнанными модельными соединениями для изучения одномерного (1D) магнетизма. Низкоразмерные магнетики представляют большой интерес с фундаментальной точки зрения. Стоит упомянуть, что одним из троих лауреатов Нобелевской премии по физике за 2016 г. [1] стал Холдейн, заслужив эту награду исследованиями и открытием новых фазовых состояний квантовых магнитных цепочек [2, 3]. Кроме этого, 1D-магнетики также представляют интерес с точки зрения практических применений. Исследуются возможности, связанные с одномерной теплопроводностью таких материалов [4, 5, 6]. В частности, материалы с существенной 1D-теплопроводностью востребованы в микроэлектронике для отвода тепла от миниатюрных транзисторов в нужном направлении. В литературе обсуждается и другое важное применение одномерных магнетиков – в качестве рабочего тела в криостатах адиабатического размагничивания [7]. В последнее время интерес к никелатам связан и с изучением магнитоэлектрического (МЭ) эффекта, обнаруженного недавно в некоторых из представителей семейства цепочечных никелатов [8-10].

Важную роль в изучении магнитных свойств соединений с редкими землями играет метод спектроскопического РЗ зонда, который и используется в качестве одного из основных методов в диссертационной работе. Метод спектроскопического РЗ зонда является чрезвычайно информативным, так как он дает сведения о локальном окружении, в котором находится редкоземельный ион, и о взаимодействиях, которым он подвержен в веществе, в частности, о внутреннем магнитном поле. Также в работе методом оптической спектроскопии удалось получить важные данные о физических свойствах исследованных образцов. В частности, усовершенствованы методики определения вклада РЗ иона в низкотемпературный магнетизм: метод РЗ-зонда для определения типа магнитных структур впервые применен к двуосным кристаллам, выведены формулы для расчета вклада РЗ магнитной подсистемы в намагниченность и теплоемкость с учетом влияния возбужденных штарковских уровней. Кроме этого, до сих пор не ясна природа МЭ эффекта, наблюдаемого в

никелатах. Важным этапом на пути к построению теории, объясняющей МЭ эффект, является знание параметров кристаллического поля (КП) никелатов и волновых функций РЗ ионов. Эти данные могут быть получены из расчета по теории КП, который, в свою очередь, основывается на экспериментальных данных по энергиям штарковских уровней РЗ ионов.

**Целью диссертационной работы** являлось исследование магнитных свойств цепочечных никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$  при помощи температурнозависимой спектроскопии РЗ иона.

### **Основные задачи работы**

1. Исследование магнитных структур цепочечных никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$ : Ег методом эрбиевого спектроскопического зонда.
2. Выяснение вклада редкоземельного иона в низкотемпературные магнитные свойства никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Sm}$ ).
3. Исследование анизотропных магнитных свойств иона  $\text{Dy}^{3+}$  в  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$ .
4. Спектроскопическое обнаружение предсказанного теорией квазидублета основного состояния  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ .
5. Поиск спектроскопических проявлений МЭ взаимодействий в никелатах  $R_2\text{BaNiO}_5$ , обнаруженных ранее в  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ .

### **Научная новизна**

1. Метод эрбиевого зонда для определения магнитных структур впервые применен для двухосных кристаллов.
2. Впервые построены схемы штарковских уровней для редкоземельных ионов  $R^{3+}$  в кристаллах  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Sm}$ ).
3. Впервые определены направления магнитных моментов иона  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  и  $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$ .
4. Впервые экспериментально обнаружен квазидублет основного состояния гольмия в  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ .
5. Впервые наблюдались сдвиги штарковских уровней вследствие МЭ взаимодействий в  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$ .

### **Научная и практическая значимость**

1. Построенные в работе штарковские схемы уровней использованы для расчета параметров КП и волновых функций редкоземельных ионов, необходимых при теоретическом анализе свойств

никелатов, в частности при объяснении природы наблюдаемого в них магнитоэлектрического эффекта.

2. Данные о магнитной структуре никелатов могут быть полезны при анализе их МЭ свойств, поскольку возникновение электрической поляризации зависит от конкретного типа магнитной структуры.
3. Предложен новый способ определения типа магнитных структур для двухосных кристаллов на основании экспериментальных данных о расщеплении основного крамерсова дублета эрбиевого зонда.

### **Достоверность полученных результатов**

1. Неоднократные измерения оптических спектров, применение зарекомендовавших себя физических методик, а также использование современного оборудования обеспечивают воспроизводимость экспериментальных данных.
2. Полученные экспериментальные данные согласуются с ранее опубликованными результатами других авторов, полученными другими методами.

### **Методы исследования**

Спектроскопия пропускания исследуемых соединений в широком интервале температур. Моделирование вклада РЗ иона в термодинамические характеристики с использованием спектроскопических экспериментальных данных.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Схемы штарковских уровней для редкоземельных ионов  $R^{3+}$  в кристаллах  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Sm}$ ).
2. Магнитные моменты ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  и  $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$  направлены вдоль кристаллографической оси *a*.
3. Особенности низкотемпературных магнитных свойств и термодинамических характеристик кристаллов  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Sm}$ ) обусловлены расщеплением крамерсовых дублетов основного состояния ионов диспрозия и самария и расщеплением квазидублета основного состояния иона гольмия.
4. Аномальное поведение штарковских уровней РЗ ионов в  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  и  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  при низких температурах обусловлено магнитоэлектрическими взаимодействиями в антиферромагнитной фазе.

### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты работы были опубликованы в четырех статьях [А1-А4], входящих в перечень научных изданий ВАК. Кроме того, результаты работы были доложены на российских и международных конференциях [В1-В19].

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка публикаций автора, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 132 страницы, включая 70 рисунков, 16 таблиц и 3 приложения. Список литературы содержит 81 наименование.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** приведен обзор литературы, посвященной исследованиям редкоземельных (РЗ) никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$ . В нем содержится информация, необходимая для обоснования и интерпретации проведенных автором исследований. В параграфе 1.1 подробно рассмотрена кристаллическая структура РЗ никелатов. Ее особенности делают наши исследования интересными и перспективными. В параграфе 1.2. приведен обзор одномерных магнитных свойств РЗ никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$ . Рассмотрены характерные для одномерного магнетизма особенности в соединении  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  с немагнитными ионами  $\text{Y}^{3+}$ . Вследствие слабости магнитных межцепочечных взаимодействий, соединение ведет себя как практически одномерная антиферромагнитная (АФ) система. Это предполагает множество интересных магнитных свойств, которые действительно наблюдались в магнитной восприимчивости и экспериментах по рассеянию нейтронов. В параграфе 1.3 рассмотрены известные данные измерений теплоемкости РЗ никелатов. Обосновано, что проводимое в нашей работе спектроскопическое исследование необходимо для детального изучения особенностей на температурных зависимостях теплоемкости исследуемых соединений. В параграфе 1.4 представлены магнитные свойства никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Sm}$ ). Рассмотрено магнитное упорядочение, возникающее вследствие обменного взаимодействия между подсистемами редкой земли и никеля. Приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости данных соединений, показаны особенности на этих зависимостях. Показано, что задачей данной работы является экспериментальное спектроскопическое исследование никелатов, нахождение энергий электронных состояний редкоземельных, а также их температурного поведения, моделирование и объяснение данных особенностей. Здесь также рассмотрена актуальность исследования магнитной структуры данных соединений. Обоснована задача поиска спектроскопических проявлений магнитоэлектрических (МЭ) взаимодействий.

Во **второй главе** обсуждаются применяемые в работе экспериментальные приборы и методики. В параграфе 2.1 рассмотрены основные принципы метода фурье-спектроскопии. Для выполнения работы использовались фурье-спектрометры высокого разрешения BOMEM DA3.002 и Bruker 125HR. Их характеристики и особенности изложены в параграфе 2.2. Здесь также описано устройство криостата замкнутого цикла CryoMech ST 403, на котором проводились низкотемпературные измерения исследуемых образцов. В параграфе 2.3 представлено описание исследуемых образцов. Изложен способ их приготовления для измерений – метод прессования таблеток.

В **третьей главе** излагаются результаты определения типа магнитных структур цепочечных никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$  методом эрбиевого спектроскопического зонда. В параграфе 3.1 приведено описание метода РЗ спектроскопического зонда. Показано, что крамерсов ион является удобным средством исследования магнитных свойств. В параграфе 3.2 поясняется, как работает метод эрбиевого зонда для определения типа магнитных структур, на примере соединений  $R_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  и  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Показано, как для этих соединений из сопоставления результатов спектроскопического исследования делаются выводы о типе магнитных структур. В параграфе 3.3 приведены известные литературные данные о типе магнитных структур и магнитной анизотропии иона эрбия в никелатах  $R_2\text{BaNiO}_5$ . Таким образом, обоснована задача спектроскопического исследования методом эрбиевого зонда. Результаты исследований должны соответствовать известным литературным данным ( $R = \text{Er, Tm, Ho, Dy, Nd, Gd}$ ) и предсказать структуру для соединений, для которых таких данных получено не было ( $R = \text{Eu, Sm}$ ).

В параграфе 3.4 приведены результаты исследования спектров эрбиевого зонда в соединениях  $R_2\text{BaNiO}_5$ : Er 1% (см. рисунок 1). Для соединений  $R = \text{Sm, Eu}$  и Er характер расщеплений очень похож друг на друга. Показано, что большая величина расщепления в  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  и  $\text{Eu}_2\text{BaNiO}_5$  может быть получена только в случае ориентации магнитного поля вдоль оси  $a$ . Таким образом, впервые был определен тип магнитной структуры для этих никелатов. Надо отметить, что из-за сильного поглощения нейтронов легкими изотопами самария и европия, нейтронные исследования этих соединений затруднены и до сих пор проведены не были. Для  $\text{Er}_2\text{BaNiO}_5$  подтверждена магнитная структура вдоль оси  $a$ , что находится в согласии с данными нейтронных



экспериментов [11]. В  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  расщепление начинается при  $T < 58 \text{ K}$  ( $T_N$ ), а при  $T < T_R = 24 \text{ K}$  расщепление пропадает, и при самых низких температурах в спектре видна только одна линия. Подтверждаются данные работы [12], в которой магнитная структура в гадолиниевом никелате скачком меняется при фазовом переходе от направления вдоль оси  $a$  к направлению перпендикулярному оси  $a$ . В  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  и  $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$  в спектрах эрбиевого зонда расщепление не обнаружено, что говорит об ориентации магнитных моментов перпендикулярно оси  $a$ . В  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  низкочастотная компонента расщепленной линии не исчезает, что происходит из-за расщепления верхнего уровня перехода. Отсутствие расщепления основного состояния в эрбиевом зонде подтверждает, что магнитные моменты в  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  ориентированы перпендикулярно оси  $a$ .

Полученные значения для расщепления основного крамерсова дублета зонда  $\text{Er}^{3+}$ , а также наши выводы о магнитной структуре в сравнении с литературными данными представлены в Таблице 1. Для  $\text{Er}_2\text{BaNiO}_5$  реализуется структура вдоль оси  $a$ , согласно как нашим, так и литературным данным, полученным другими методами. Для  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ ,  $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$ ,  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  и  $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ , согласно нашим данным, магнитные моменты никеля направлены перпендикулярно оси  $a$ , что не противоречит литературным данным.

В  $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$  имеет место спин-переориентация. Как видно из Табл. 1, для всех исследованных ранее соединений, наши данные согласуются с результатами, полученными другими методами. В данной работе впервые был определен тип магнитной структуры для  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}$  и  $\text{Eu}_2\text{BaNiO}$ . Он соответствует ориентации магнитных моментов вдоль оси  $x$ . Результаты исследований, изложенных в главе 3, опубликованы в журнале *Physics Letters A* [A1].

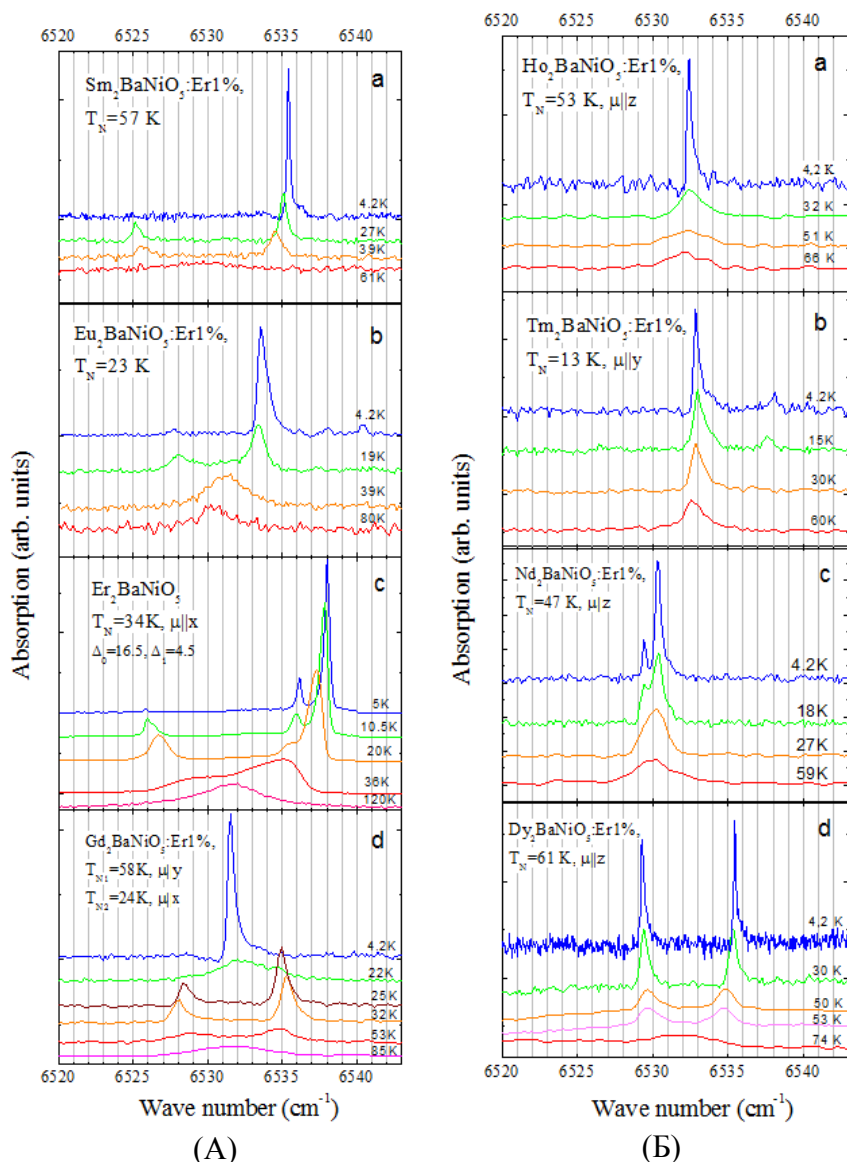


Рис. 1. Самая низкочастотная линия перехода  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  для соединений  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5:\text{Er}1\%$  при различных температурах. (A) ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Gd}$ ) и (Б) ( $R = \text{Ho}, \text{Nd}, \text{Tm}, \text{Dy}$ ).

Таблица 1. Литературные данные по магнитной структуре РЗ никелатов [11], [12]. Расщепление основного состояния эрбиевого зонда ( $\Delta_0$ ). Выводы о типе магнитной структуры из спектроскопических и других данных.

| R                   | $M_x$           | $M_y$           | $M_z$ | $\Delta_0$ | Направление $\mu$<br>(спектр.) | Направление $\mu$<br>(лит.) |
|---------------------|-----------------|-----------------|-------|------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Er                  | 7.23            |                 | 0.32  | 16.5       | $\mu_{Ni} \parallel x$         | $\mu_{Ni} \parallel x$ [11] |
| Ni                  | 1.38            |                 | 0.18  |            |                                |                             |
| Tm                  | -0.6            | 3.24            | -0.5  | 0          | $\mu_{Ni} \perp x$             | $\mu_{Ni} \parallel y$ [11] |
| Ni                  | 0.3             | -1.1            | 0.14  |            |                                |                             |
| Ho                  | 0.12            |                 | 9.06  | 0          | $\mu_{Ni} \perp x$             | $\mu_{Ni} \parallel z$ [11] |
| Ni                  | 0.58            |                 | -1.26 |            |                                |                             |
| Dy                  | 0.06            |                 | 7.70  | 0          | $\mu_{Ni} \perp x$             | $\mu_{Ni} \parallel z$ [11] |
| Ni                  | 0.4             |                 | 1.29  |            |                                |                             |
| Nd                  | -0.05           |                 | 2.65  | $\sim 2$   | $\mu_{Ni} \perp x$             | $\mu_{Ni} \parallel z$ [11] |
| Ni                  | 0.9             |                 | -1.3  |            |                                |                             |
| Sm                  | -               | -               | -     | 20         | $\mu_{Ni} \parallel x$         | -                           |
| Eu                  | -               | -               | -     | 13         | $\mu_{Ni} \parallel x$         | -                           |
| Gd<br>( $T > T_R$ ) | $H \parallel x$ |                 |       | 13         | $\mu_{Ni} \parallel x$         | $\mu_{Ni} \parallel x$ [12] |
| Gd<br>( $T < T_R$ ) |                 | $H \parallel y$ |       | 0          | $\mu_{Ni} \perp x$             | $\mu_{Ni} \parallel y$ [12] |

В четвертой главе исследуется штарковская структура и магнитное упорядочение цепочечных никелатов  $R_2BaNiO_5$  ( $R = Dy, Ho, Sm$ ). В первой части (параграф 4.1) описано спектроскопическое исследование  $Dy_2BaNiO_5$ . В пункте 4.1.1 представлены спектры диспрозиевого никелата, измеренные в широком спектральном диапазоне. Здесь же дается их краткое описание. В п. 4.1.2 идет речь о расчете по теории кристаллического поля (КП), выполненным Б.З.Малкиным для  $Dy_2BaNiO_5$ . Представлена таблица штарковских уровней, найденных как из экспериментальных данных, так и в результате расчета. В п. 4.1.3 описано, что происходит при магнитном

упорядочении в  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$ . Расщепление спектральных линий иона  $\text{Dy}^{3+}$  происходит вследствие снятия крамерсова вырождения во внутреннем магнитном поле. Определена температура фазового перехода  $T_N = 58 \text{ K}$ . Проявление МЭ взаимодействий в спектрах пропускания  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  обсуждается в п. 4.1.4. Вблизи температуры АФ упорядочения происходит смещение энергетических уровней. При этом видно, что наблюдается не только их расталкивание. Расчет вклада диспрозия в магнитную восприимчивость  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  приведен в п. 4.1.5. Согласно экспериментальным данным, расщепление основного состояния при низкой температуре равно  $\Delta_0(0) = 45 \text{ см}^{-1}$ . Вывод формулы для магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  соединения, содержащего крамерсов ион, представлен в приложении В. Результаты исследований, изложенных в параграфе 4.1, опубликованы в EPJ Web of Conferences [A2].

Спектроскопическое исследование  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  изложено в параграфе 4.2. Гольмий является некрамерсовым ионом, однако в работе [13] было предсказано наличие квазидублета в основном состоянии иона  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ , на основании расчетов в рамках теории КП. В п. 4.2.1 исследованы спектры иона гольмия в данном соединении. На рисунке 2 представлена схема энергетических уровней иона  $\text{Ho}^{3+}$ , а также спектр пропускания  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  при 5К. На основании анализа спектров гольмиевого никелата при различных температурах была построена схема энергетических уровней иона гольмия (п. 4.2.2). Определена штарковская структура основного мультиплета. Также был выполнен расчет по теории КП с использованием модели обменных зарядов. Данные расчета были использованы для уточнения информации о низкоэнергетических уровнях гольмия. В частности, было предположено, что уровень  $90 \text{ см}^{-1}$  вырожден. Эта предположение было подтверждено исследованиями интегральных интенсивностей спектральных линий и, в дальнейшем, моделированием теплоемкости и магнитной восприимчивости.

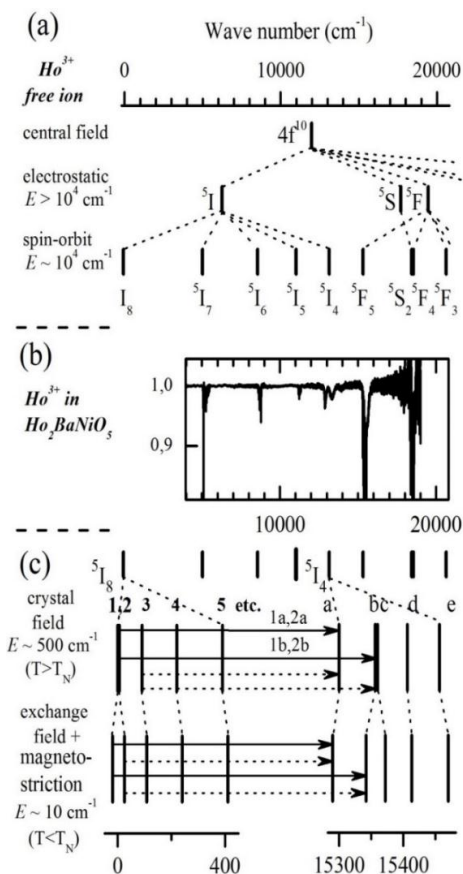


Рис. 2. а) Схема энергетических уровней иона  $\text{Ho}^{3+}$ , б) Поглощение  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  при температуре 5K, в) Схема штарковских уровней и влияние эффективного магнитного поля и магнитострикции. Стрелочки обозначают некоторые оптические переходы.

В п. 4.2.3 показано, что основным состоянием иона  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  в парамагнитном состоянии является случайный дублет, который при магнитном упорядочении расщепляется. Магнитное упорядочение возникает в кристалле  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  при температуре  $T_N = 49 \text{ K}$ . Анализ расщеплений в рамках теории возмущений и теории среднего поля осуществлен в п.4.2.4. Проведена оценка константы молекулярного поля  $\lambda$  и эффективного магнитного поля  $V_{\text{eff}}$  на месте гольмия. Найденное значение  $\lambda = 2.14 \text{ T}/\mu_B$  находится в хорошем согласии с величиной  $2.36 \text{ T}/\mu_B$ , полученной в [14]. Оценка эффективного поля дает величину  $V_{\text{eff}} = 3 \text{ T}$  при самой низкой температуре. О природе квазидублетов говорится в п. 4.2.5. Показано, что штарковские уровни в вышележащих мультиплетах также

вырождены, т.е. присутствуют переходы квазидублет – квазидублет. МЭ взаимодействия в  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  обсуждаются в п. 4.2.6. Утверждается, что наблюдаемый сдвиг спектральных линий объясняется магнитострикцией, возникающей в эффективном магнитном поле  $B_{\text{eff}}$ . В п. 4.2.7 проведен расчет аномалий в температурных зависимостях теплоемкости  $C(T)$  и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ . Найденные из эксперимента уровни  $\text{Ho}^{3+}$ , а также температурная зависимость расщепления основного состояния  $\Delta_0(T)$  позволяют нам рассчитать вклад гольмия в теплоемкость и магнитную восприимчивость, а также рассчитать температурную зависимость магнитного момента гольмия (рисунок 3). Определена величина  $\Delta_0(0) = 31 \text{ см}^{-1}$ . Разработана модель для расчета  $C(T)$ , которая принимает во внимание не только дублет основного состояния, но и вышележащие уровни основного мультиплета гольмия  $^5\text{I}_8$ . Данная модель описана в приложении Б. Результаты исследований, изложенных параграфе 4.2, опубликованы в журнале *Journal of Alloys and Compounds* [A3].

В параграфе 4.3 проведено спектроскопическое исследование  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ . Получена информация об энергетическом спектре иона  $\text{Sm}^{3+}$  и некоторых магнитных свойствах. В частности, оценена величина магнитного момента самария и объяснена низкотемпературная аномалия в магнитной восприимчивости, о которой сообщалось в литературе [14]. В п. 4.3.1 представлено описание спектров иона  $\text{Sm}^{3+}$ . Схема энергетических уровней дана в п. 4.3.2. При температуре  $T_N = 55 \text{ К}$  возникает расщепление спектральных линий (рисунок 4), однозначно свидетельствующее о магнитном упорядочении (п. 4.3.3).

Промоделирован вклад самария в магнитную восприимчивость  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  с использованием экспериментальных зависимых от температуры спектроскопических данных по энергетическим уровням самария. Это позволило описать широкую особенность в магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , оценить значение магнитного момента самария при низких температурах и показать одномерное поведение магнитной подсистемы никеля в  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ .

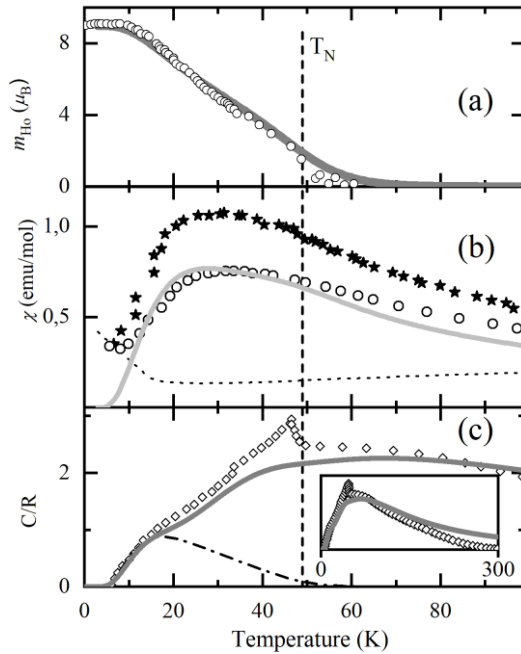


Рис. 3. Температурные зависимости: а) магнитный момент гольмия: экспериментальный  $m_{HfO}(T)$  [11] (белые круги) и рассчитанный, используя выведенную нами формулу в приложении В (серая линия); б) магнитная восприимчивость  $\chi(T)$ : экспериментальная - [14] (звездочки) и [Ошибка! Закладка не определена.] (кружочки) – и рассчитанная по формуле из приложения В (серая линия), и  $\chi(T)$  для  $Y_2BaNiO_5$  [15] умноженная на 100 (пунктирная линия); в) экспериментальные данные для теплоемкости  $Ho_2BaNiO_5$  [16] (черные ромбы), вклад гольмия в теплоемкость  $C_{HfO}(T)$ , рассчитанный с помощью формул из приложений Б (пунктирная с точкой и сплошная линии). Вставка – данные до 300 К.

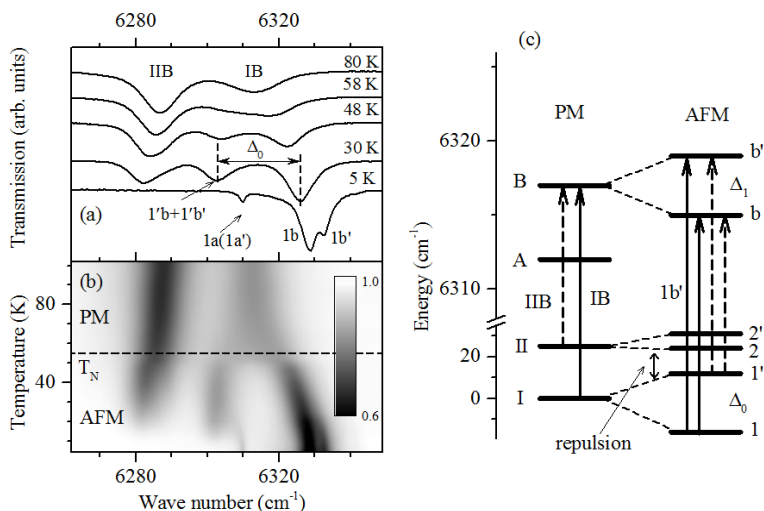


Рис. 4. а) Спектры пропускания  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  в области перехода  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$  в ионе  $\text{Sm}^{3+}$  при нескольких температурах, как выше, так и ниже  $T_N$  (55K); б) карта интенсивностей линий в той же области; в) схема штарковских уровней и оптические переходы в парамагнитной (PM) и АФ (AFM) фазах. Пунктирные стрелочки показывают переходы с возбужденных состояний, «вымерзающие» при низких температурах. Взаимодействие между двумя близкими подуровнями,  $1'$  и  $2'$ , в эффективном магнитном поле приводит к их расталкиванию.

В **заключении** сформулированы основные выводы работы:

- Методом эрбиевого зонда исследованы магнитные переходы в серии редкоземельных цепочечных никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R = \text{Tm}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ).
- Температурное поведение расщепления основного состояния эрбиевого зонда находится в согласии с литературными данными по магнитным структурам для никелатов с  $R = \text{Tm}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Gd}$ .
- По расщеплению основного состояния эрбиевого зонда впервые определен тип магнитных структур для самариевого и европиевого никелатов ( $\mu||x$ ).
- Получена схема штарковских уровней для ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  в соединениях  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Sm}$ , соответственно).
- Рассчитаны волновые функции, магнитные g-факторы для различных состояний иона  $\text{Dy}^{3+}$ , константа молекулярного поля.



- Впервые получена информация о  $g$ -факторе основного состояния иона  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ .
- Объяснено происхождение широких максимумов на температурных зависимостях магнитной восприимчивости в соединениях  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Sm}$ ).
- Обнаружено аномальное поведение электронных уровней РЗ ионов в магнитоупорядоченном состоянии  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  и  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$ , обусловленное проявлением МЭ взаимодействий в данных соединениях.
- Малая энергетическая щель между основным и первым возбужденным крамерсовыми дублетами иона  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  дала возможность пронаблюдать эффект расталкивания энергетических уровней при понижении температуры, когда крамерсовы дублеты расщепляются во внутреннем магнитном поле, возникающем при магнитном упорядочении.

## ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи, входящие в перечень ВАК:

A1. Klimin S.A. Magnetic structures of the rare-earth chain nickelates  $R_2\text{BaNiO}_5$  as studied by the optical spectroscopy of the Er probe / Klimin S.A., Galkin A.S., Popova M.N. // Physics Letters A – 2012 – Vol. 376 – № 23 – P. 1861-1865.

A2. Galkin A.S. Effect of magnetic ordering of  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  on the crystal-field levels of dysprosium: optical spectroscopy of f-f transitions / Galkin A.S., Klimin S.A. // EPJ Web of Conferences – 2017 – Vol. 132 – 03022.

A3. Klimin S.A.  $\text{Ho}^{3+}$  crystal-field levels, magnetic ordering, and magnetoelastic coupling in the chain nickelate  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  / Klimin S.A., Galkin A.S., Popova M.N. // Journal of Alloys and Compounds – 2015 – Vol. 625 – P. 193-199.

A4. Galkin A.S. Exploring the Magnetic Susceptibility of a Haldane Compound  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ : Optical Spectroscopy of  $\text{Sm}^{3+}$  Kramers Doublets / Galkin A.S., Klimin S.A. // Journal of Low Temperature Physics – 2016 – Vol. 185, № 5-6, P. 531-537.

### Тезисы докладов и труды научных конференций:

B1. Галкин А.С. Влияние магнитного упорядочения в  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  на кристаллическое поле диспрозия: оптическая спектроскопия f-f переходов / Галкин А.С., Климин С.А. // XXV Съезд по спектроскопии и Молодежная научная школа по оптике и спектроскопии, 3-7 октября 2016 г., Троицк-Москва, Сборник тезисов - с. 277.

B2. Галкин А.С. Магнитное упорядочение и магнитные свойства цепочечного никелата  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ : оптическая спектроскопия крамеровских дублетов / Галкин А.С., Климин С.А. // XXI-я Всероссийская Конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 13-19 сентября 2015, г. Краснодар, Материалы конференции - с. 245.

B3. Галкин А.С. Оптическая спектроскопия крамеровских дублетов самария и магнитные свойства квазихолдейновского магнетика  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  / Галкин А.С., Климин С.А., Малкин Б.З., Попова М.Н. // Заседание секции «Магнетизм» Научного совета по физике конденсированных сред, 3-4 декабря 2015 г., Москва, Институт физических проблем РАН, Программа и аннотации докладов - с. 13.

B4. Климин С.А. Оптическая спектроскопия и магнитные свойства холдейновского магнетика  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  / Галкин А.С., Климин С.А. //

XXXVII Совещание по физике низких температур, 29 июня – 3 июля 2015, Казань, Программа и тезисы докладов - с. 133.

B5. Галкин А.С. Основной квазидублет иона  $\text{Ho}^{3+}$  и его вклад в магнитные и термодинамические свойства холдейновского магнетика  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  / Галкин А.С., Климин С.А. // XII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 19 июня 2014 г., г. Троицк, Тезисы - с. 27.

B6. Klimin S.A. Ground state quasi-doublet of  $\text{Ho}^{3+}$  ion in  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$  and its contribution to magnetic and thermodynamic properties, /Klimin S.A., Galkin A.S., Mill B.V. // MISM-2014, 29 June - 3 July 2014, Moscow, Book of abstracts – p.135.

B7. Галкин А.С. Спектроскопическое исследование цепочечного никелата  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  / Галкин А.С., Климин С.А., Попова М.Н. // XI Конференция “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления”, 6 июня 2013 г., г. Троицк, с. 22.

B8. Галкин А.С. Сравнительное исследование обменных расщеплений дублетов редкоземельных ионов в цепочечных никелатах  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$  / Галкин А.С., Климин С.А., Попова М.Н. //X Конференция “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления”, 15 июня 2012 г., г. Троицк, Тезисы - с. 12.

B9. Галкин А.С. Спектроскопия цепочечных никелатов  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$  ( $\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}$ ): штарковские уровни, особенности магнитного упорядочения / Галкин А.С., Климин С.А. //11-я Всероссийская с международным участием конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения», 2-5 октября 2012, Саранск, Сборник трудов - с. 57.

B10. Климин С.А. Исследование магнитной структуры цепочечных никелатов  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$  методом эрбиевого спектроскопического зонда / Галкин А.С., Климин С.А., Попова М.Н. // Научная сессия секции “Магнетизм” Научного совета РАН по физике конденсированных сред., 6-7 декабря 2012 г., Москва, Институт физических проблем РАН, Тезисы докладов - с. 2.

B11. Galkin A.S. Crystal-field levels and magnetic ordering of  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$  ( $\text{R}=\text{Ho}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ) / Galkin A.S., Klimin S.A., Popova M.N., Mill B.V. // MISM-2011, August 21-25, 2011, Moscow, Book of abstracts - p.735.

B12. Галкин А.С. Метод эрбиевого спектроскопического зонда для исследования цепочечных никелатов  $\text{R}_2\text{BaNiO}_5$ , / Галкин А.С.Климин С.А., Попова М.Н., Чукалина Е.П., Милль Б.В. // Конференция «Сильно

коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 9 июня 2011 г., Троицк, ИФВД РАН, Тезисы - с. 19.

B13. Галкин А.С. Магнитная структура цепочечных никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$ : исследование методом эрбиевого спектроскопического зонда / Галкин А.С. // 10-я Всероссийская конференция с элементами молодежной научной школы, 4-7 октября 2011, Саранск, Сборник трудов - с. 36.

B14. Галкин А.С. Особенности магнитного упорядочения в  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  / Галкин А.С.Климин С.А., Попова М.Н. // XXIV Съезд по спектроскопии, 1-5 марта 2010 г., Москва-Троицк, Тезисы докладов - т. 1 - с. 167.

B15. Галкин А.С. Спектроскопия  $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ : штарковские уровни гольмия и магнитное упорядочение / Галкин А.С.Климин С.А., Попова М.Н., Милль Б.В. // Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 17 июня 2010 г., Троицк, ИФВД РАН, Тезисы – с. 34.

B16. Галкин А.С. Магнитное упорядочение цепочечного никелата  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  / Галкин А.С.Климин С.А., Попова М.Н., Чукалина Е.П., Милль Б.В. // 9-я Всероссийская конференция с элементами молодежной научной школы, 5-8 октября 2010, Саранск, Сборник трудов – с. 41.

B17. Галкин А.С. Спектроскопия цепочечных никелатов  $R_2\text{BaNiO}_5$  ( $R=\text{Dy, Ho, Sm}$ ): штарковские уровни и магнитное упорядочение / Галкин А.С. // Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук, Москва-Долгопрудный, Труды 52-й научной конференции МФТИ – 2010 – ч. 7 – с. 10.

B18. Galkin A.S. Magnetic ordering of the chain nickelate  $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$  / Galkin A.S., Klimin S.A., Chukalina E.P., Popova M.N., Mill B.V. // XIV International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions, 18-21 October 2010, St. Petersburg, Book of abstracts – p. 60.

B19. Климин С.А., Воиняние магнитного упорядочения  $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$  на кристаллическое поле диспрозия: оптическая спектроскопия f-f переходов / Климин С.А., Галкин А.С. // XXV Съезд по спектроскопии и Молодежная научная школа по оптике и спектроскопии, Троицк-Москва, 3-7 октября 2016 г. Сборник тезисов – с. 277.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2016/thouless/facts/>
2. Haldane F.D.M. // Phys. Rev. Lett. – 1983. – Vol. 50 – P. 1153.
3. Haldane F.D.M. // Phys. Lett. A. – 1983. – Vol. 93 – P. 464.
4. Kordonis K., Sologubenko A.V., Lorenz T. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 97 – № 11 – P. 115901.
5. Kordonis K., Sologubenko A.V., Lorenz T. // JMMM. – 2007. – Vol. 310 – № 2 – P. 1245.
6. Kawamata T., Miyajima Y., Takahashi N. // JMMM. – 2007. – Vol. 310 – № 2 – P. 1212.
7. Strässle Th., Furrer A., Hossain Z., Geibel Ch. // Phys. Rev. B – 2003. – Vol. 67 – P.054407.
8. Nénert G., Palstra T.T.M. // Phys. Rev. B – 2007. – Vol. 76 – P. 024415.
9. Singh K. et al. // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88 – P. 094438.
10. Basu T. et al. // J. Phys. Cond. Matter. – 2014. – Vol. 26 – P. 172202.
11. Garcia-Matres E., Martinez J.L., Rodriguez-Carvajal J. // Eur.Phys. J. B. – 2001. – Vol. 24 – P.59.
12. Stewart G.A., Harker S.J., Strecker M., Wortmann G. // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61 – P. 6220.
13. Popova M.N. et al. // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71 – P. 024414.
14. Garcia-Matres E., Garcia-Munoz J.L., Martinez J.L., Rodriguez-Carvajal J. // JMMM. – 1995. – Vol. 149 – P. 363.
15. Darriet J., Regnault L.P. // Solid State Commun. – 1993. – Vol. 86 – P. 409.
16. Castro M., Burriel R., Salinas-Sanchez A., Saez-Puche R. // JMMM. – 1992. – Vol. 104-107. – P. 619.