

На правах рукописи



МОЛЧАНОВА Анастасия Дмитриевна

**Спектроскопия ряда минералоподобных оксидов
3d переходных металлов**

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
БОЛДЫРЕВ Кирилл Николаевич,
ИСАН, с.н.с. отдела спектроскопии
конденсированных сред
- Научный консультант: доктор физ.-мат. наук, профессор
ПОПОВА Марина Николаевна
ИСАН, г.н.с. отдела спектроскопии
конденсированных сред
- Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук
Махов Владимир Николаевич
ФИАН, главный научный сотрудник

доктор физ.-мат. наук, профессор
Попов Александр Иванович
НИУ МИЭТ, профессор
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей
физики им. А.М. Прохорова Российской
академии наук

Защита состоится 5 декабря 2019 г. в 14 час. 00 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/dissertaczionnyij-sovet/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физ.-мат. наук



Каримуллин К.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Оксибораты переходных металлов кристаллизуются в большом разнообразии структур, многие из них обладают интересными свойствами, как с точки зрения фундаментальной физики твердого тела, так и для практических применений. Среди оксиборатов переходных металлов следует особенно выделить соединения, в которых в качестве иона переходного металла выступает магнитный $3d$ -ион. В зависимости от кристаллической структуры, электронной конфигурации $3d$ -иона и его локализации в кристаллической решётке такие соединения могут обладать различными магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами. Многие оксибораты переходных $3d$ -металлов обладают кристаллическими структурами, происходящими от минералов. Примером такого минерала может служить ромбический котоит, $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ (пространственная группа $Pn\bar{3}m$, No. 58) [1], в котором диамагнитные ионы магния Mg^{2+} могут быть замещены двухвалентными магнитными ионами никеля Ni^{2+} ($3d^8$), кобальта Co^{2+} ($3d^7$) или марганца Mn^{2+} ($3d^5$). Известны антибактериальные свойства $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ [2], этот материал исследуется также для создания супергидрофильных поверхностей [3]. Авторы [4] провели исследование структур $\text{NiO}/\text{Ag}/\text{NiO}$ для создания прозрачных электродов со структурами типа диэлектрик-металл-диэлектрик (DMD) и указали, что NiO является наиболее подходящим диэлектриком для структур DMD, в том числе, из-за его большой ширины запрещённой зоны. Стоит отметить, что никелевый борат $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ обладает более широкой запрещённой зоной, чем NiO , что делает его следующим кандидатом для использования в качестве элемента структур DMD в прозрачных электродах. Магнитные соединения со структурой котоита являются антиферромагнетиками с температурами Нееля $T_N \sim 10 - 50\text{K}$ [5]. Стоит отметить, что химически эквивалентные соединения с ионом меди $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ могут кристаллизоваться в триклинной [6], моноклинной [7] и ромбической [8] системах. Насколько известно, пока не существует *ab initio* расчётов, которые могли бы объяснить структурную стабильность или метастабильность этих трех фаз. В этой группе трёх структур $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ только триклинное (пространственная группа $P\bar{1}$) соединение активно изучается и практически ничего не известно о физических свойствах двух других соединений $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$.

Ещё одним интересным примером медного оксибората является метаборат меди, известный больше века [9], но только недавно обнаруженный в виде минерала, который получил название сантарозита [10]. Это соединение с тетрагональной структурой (пространственная группа $I4_2d$) демонстрирует богатое разнообразие интересных и в некотором смысле уникальных магнитных и оптических свойств (см., например, [11], [12] и ссылки в них). Так, в нем наблюдался гигантский оптический магнитоэлектрический эффект [13], значительный дихроизм по отношению к направлению распространения света [14], антиферромагнитный линейный дихроизм [11]. Эти эффекты могут быть применены для создания различных устройств фотоники и спинтроники. Необычно, что в этой кристаллической структуре кристаллизуется только метаборат меди CuB_2O_4 . Химически эквивалентные оксибораты переходных металлов MB_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ и Ni) могут быть синтезированы только в условиях высокого давления и высокой температуры, но обычно они обладают моноклинной структурой (см., например, публикацию по MnB_2O_4 [15] и ссылки в ней).

Оксибораты MBO_3 (где M — $3d$ -ионы переходных металлов $\text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}$) кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}c$ со структурой минерала кальцита [16]. В зависимости от электронной конфигурации иона M такие соединения могут обладать различными магнитными свойствами и выступать в роли ферромагнетиков, ферримагнетиков или антиферромагнетиков. В ряду соединений с общей формулой MBO_3 хромовый борат CrVO_3 остаётся малоизученным. CrVO_3 был впервые получен в 1963 г. [17], однако до сих пор нет окончательной ясности касательно магнитной структуры этого соединения [18], [19].

Таким образом, минералоподобные оксибораты $3d$ переходных металлов обладают интересными и не всегда достаточно изученными свойствами, в некоторых из них открыты новые физические эффекты, имеющие прикладной потенциал. Поэтому дальнейшее изучение этих соединений весьма актуально.

Цель диссертационной работы

Получение новых данных о динамике решётки, магнитных структурах, электронных возбуждениях, где возможно, параметрах кристаллического поля серии минералоподобных оксиборатов $3d$ переходных металлов, а именно, котоитов $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$),

сантарозитов CuB_2O_4 и $(\text{Cu},\text{Mn})\text{B}_2\text{O}_4$, а также медного $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ и хромового CrBO_3 боратов в рамках исследований методами оптической спектроскопии и теории кристаллического поля.

Задачи работы:

1. Получить и проанализировать инфракрасные (ИК) спектры поглощения, отражения и НПВО в поляризованном свете котоитов $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), медного $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$, хромового CrBO_3 боратов и метабората меди, легированного марганцем $(\text{Cu},\text{Mn})\text{B}_2\text{O}_4$. Установить частоты и параметры наблюдаемых ИК-активных фононных мод. Исследовать низкотемпературные терагерцовые спектры пропускания, в том числе в постоянных сильных (до 30 Тл) магнитных полях на предмет магнитных возбуждений.
2. Исследовать спектры оптического поглощения оксиборатов $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, CuB_2O_4 , $(\text{Cu},\text{Mn})\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ и CrBO_3 в области электронных d-d переходов в ионах Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cr^{2+} в кислородном окружении. Выполнить расчёт параметров четной и нечетной компонент кристаллического поля (КП) для $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$. Сопоставить вычисленные частоты бесфононных d-d переходов в реальных низкосимметричных позициях с частотами, полученными из диаграмм Танабе-Сугано для ионов Ni^{2+} в окружении ионов кислорода O^{2-} . На основании всех полученных экспериментальных и теоретических результатов построить схемы 3d-уровней ионов Ni^{2+} в кристаллическом поле.

Научная новизна

1. Впервые исследованы спектры электронных d-d переходов в никелевом и кобальтовом боратах $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, а также в легированном марганцем метаборате меди $(\text{Cu},\text{Mn})\text{B}_2\text{O}_4$ и борате $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$.
2. Впервые проведён расчёт частот электронных d-d переходов для $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, проведено сравнение с соответствующими частотами, полученными из оценки спектров оптического поглощения с помощью диаграмм Танабе-Сугано.
3. Впервые исследованы ИК спектры поглощения $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ зарегистрированы все ИК-активные фононные моды и установлены их параметры (частоты, силы осцилляторов, константы затухания). По температурно-зависимым спектрам

оптического поглощения в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ боратах обнаружены неизвестные ранее структурные переходы, происходящие при температуре антиферромагнитного упорядочения. Выполнена интерпретация обнаруженных магнито-структурных фазовых переходов нового типа. В низкочастотной ($< 100 \text{ см}^{-1}$) области спектра $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ был обнаружен богатый набор фононов, предположительно связанный с межслоевыми колебаниями.

4. По ИК спектрам оптического поглощения впервые получены сведения о низкочастотных магнитных модах в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$. Полевые зависимости частот магнитных возбуждений от величины поля имеют ярко выраженный нелинейный характер. Это может указывать на взаимодействие магнитных мод друг с другом (спин-спиновое взаимодействие).

5. Впервые методом спектроскопии линейного магнитного дихроизма (ЛМД) выявлен каскад низкотемпературных ($T < 2 \text{ K}$) магнитных фазовых переходов магнитной подсистемы меди Cu^{2+} в CuB_2O_4 .

6. Впервые методом спектроскопии ЛМД исследован метаборат меди, легированный марганцем CuMnB_2O_4 . Зарегистрированы фазовые переходы магнитной подсистемы меди Cu^{2+} в антиферромагнитную ($T_N = 19 \text{ K}$) и геликоидальную ($T^* = 8 \text{ K}$) эллиптическую магнитные структуры.

Научная и практическая значимость

Проведённые исследования позволили получить новые сведения о диэлектрических магнитных кристаллах $M_3(\text{BO}_3)_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$), CuB_2O_4 , $(\text{Cu}, \text{Mn})\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ и CrBO_3 . Некоторые из полученных данных обладают фундаментально новым характером и могут служить основой для дальнейших исследований оксидоборатов $3d$ -ионов переходных металлов, в том числе, для практических приложений.

В частности, наши исследования показали, что метод линейного магнитного дихроизма является чрезвычайно чувствительным способом исследования магнитных структур, который может быть использован для построения фазовых диаграмм сложных магнетиков.

Результаты по никелевому бората в перспективе могут быть применены для создания прозрачных электродов со структурами типа диэлектрик-металл-диэлектрик (DMD).

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

1. Воспроизводимостью экспериментальных данных при неоднократных измерениях оптических спектров, а также применением зарекомендовавших себя физических методик и использованием современного уникального оборудования и измерительных приборов.
2. Хорошим согласием полученных экспериментальных данных с ранее опубликованными результатами других авторов, полученными другими методами. Результаты моделирования на основе наших спектроскопических данных хорошо описывают экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоёмкости, известные из литературы.

Методы исследования

Регистрация спектров поглощения/отражения/поляриметрии в терагерцовом, инфракрасном и видимом спектральных диапазонах в области температур 1.6 - 350 К методом широкодиапазонной фурье-спектроскопии высокого разрешения на Фурье-спектрометре Bruker IFS125 HR. Для охлаждения образцов использовались криостат замкнутого гелиевого цикла Cryomech ST403 или заливной гелиевый криостат Киевского СКБ Кро-750. Исследование магнитных (спиновых) возбуждений методом терагерцовой спектроскопии в сильных постоянных магнитных полях до 32 Тл при различных направлениях приложенного внешнего магнитного поля: геометрии Фойгта и Фарадея, с возможностью варьирования температуры от 1.5 К до 40 К проводилось на уникальном оборудовании (магниты Биттера в соединении с фурье-спектрометром Bruker IFS113) Лаборатории сильных магнитных полей (HFML) университета Радбоуд, г. Неймеген, Нидерланды. Также были проведены исследования магнитных характеристик (намагниченность и магнитная восприимчивость) и спектров высокочастотного и высокополевого ЭПР в сильных импульсных магнитных полях (до 60 Тл) в Дрезденской Лаборатории сильных магнитных полей (HLD) научного Гельмгольц-центра Дрезден-Россендорф (HZDR).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Параметры (частота, сила осцилляторов, затухание) ИК-активных фононных мод в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$.

2. В никелевом борате $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ при температуре антиферромагнитного упорядочения кристалла ($T_N = 46 \text{ K}$) имеет место также структурный фазовый переход.
3. Моды с частотами 17 и 26 см^{-1} , обнаруженные в спектрах бората никеля $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, имеют магнитную природу.
4. Энергетическая схема d-электронных уровней $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, полученная на основании измеренных спектров и расчётов в рамках теории кристаллического поля.
5. В метаборате меди CuB_2O_4 имеет место каскад низкотемпературных магнитных фазовых переходов (при температурах $T_3 = 2.02 \text{ K}$, $T_4 = 2.0 \text{ K}$ и $T_5 = 1.85 \text{ K}$) между эллиптическими спиральными структурами с различной ориентацией осей эллипсов.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертации представлены в 6 статьях [A1-A6] входящих в Перечень ВАК Минобрнауки РФ. Результаты, представленные в диссертации, докладывались на 18 научных конференциях [B1-B18].

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений, списка публикаций автора, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 118 страниц, включая 38 рисунков, 12 таблиц. Список литературы содержит 89 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы. Кратко рассказывается о методах исследования. Приводятся положения, выносимые на защиту и публикации автора по теме диссертации.

В **Главе 1** подробно обсуждаются экспериментальные методы исследования, установки, с помощью которых производились измерения, а также методы моделирования и обработки результатов.

В параграфе 1.1 обсуждаются основные принципы работы спектрометра Bruker IFS 125HR – экспериментальной установки, на которой была проделана основная часть работы. В параграфе 1.2 приводится информация о криостатах, с помощью которых производилось охлаждение исследуемых образцов: криостат замкнутого гелиевого цикла CryoMech ST403 и оптический заливной гелиевый криостат производства СКТБ Института физики АН УССР. В параграфе 1.3 описывается процедура моделирования спектров отражения с помощью программы RefFit, приводятся формулы, на которых основана работа программы. В параграфе 1.4 описывается техника нарушенного полного внутреннего отражения света. В параграфе 1.5 описан процесс получения спектров линейного магнитного дихроизма из спектров поглощения кристаллов. В параграфе 1.6 обсуждаются принципы Фурье-спектроскопии, приводится схема интерферометра Майкельсона, формулы для результирующего спектра и спектрального разрешения прибора. В параграфах 1.7 и 1.8 рассказывается об установках, на которых производились измерения терагерцовых спектров пропускания в сильных магнитных полях и спектров электронного парамагнитного резонанса в сверхсильных импульсных магнитных полях, соответственно. В параграфе 1.9 приводятся сведения о росте исследуемых кристаллов.

Глава 2 посвящена комплексному исследованию оксибората никеля $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$. Результаты исследования динамики решётки, изложенные в параграфах 2.2 – 2.7, опубликованы в работе [A1]. Исследование магнитных возбуждений (п. 2.8 – 2.9) представлено на конференции [B15]. Экспериментальное и теоретическое исследование электронной структуры, обсуждаемое в параграфах 2.10 – 2.12 опубликовано в работе [A5].

В параграфе 2.1 представлен обзор литературы по соединениям никелевого и изоструктурного ему кобальтового оксидов, $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$. В пункте 2.1.1 приводится элементарная ячейка в различных проекциях, параметры решётки соединений $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$. Рассказывается об особенностях структуры, в частности, приводятся изображения двух неэквивалентных позиций ионов M^{2+} . В пункте 2.1.2 обсуждаются магнитные свойства соединений $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$. Приводятся температуры Нееля соединений, описываются исследования магнитной структуры (намагниченность, рассеяние нейтронов, расчёт), проведённые ранее другими авторами. В пункте 2.1.3 – сведения об электронных оболочках двухвалентных ионов Ni^{2+} и Co^{2+} . Обсуждается возможность электро- и магнитодипольных переходов в ионах никеля, занимающих различные кристаллографические позиции.

В параграфах 2.2 и 2.3 приводятся фактор-групповой и корреляционный анализы колебательных мод котоитов $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$, соответственно. В параграфе 2.4 приводятся инфракрасные спектры отражения $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$, зарегистрированные при комнатной температуре для трех основных направлений поляризации света (рисунок 1), $E(\omega) \parallel x$, y и z . С помощью моделирования спектров в программе RefFIT определены все 26 ИК-активных фононных мод и установлены их параметры (ТО-частоты, силы осцилляторов, константы затухания). Проведено сравнение ТО-частот мод, определённых из ИК спектров отражения, с результатами DFT *ab initio* расчётов, приведённых в [A1]. Определены значения диэлектрической функции при $\omega = 0$ и на высоких частотах. В параграфе 2.5 описываются результаты исследования температурной зависимости спектров пропускания $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$. По фононным спектрам (рисунок 1) установлено, что при температуре Нееля $T_N = 46$ К помимо магнитного упорядочения происходит также структурный фазовый переход.

В параграфе 2.6 аномалии при температуре магнитного упорядочения в температурных зависимостях фононных спектров отражения связываются со спин-решёточным взаимодействием. В параграфе 2.7 обсуждаются возможные механизмы обнаруженного магнитоструктурного фазового перехода. Предложен механизм, основанный на существующей схеме магнитной примитивной ячейки [5], [20] и наличии фрустрированных взаимодействий, о которых докладывалось в [20]. В параграфе 2.8 представлена температурная зависимость спектров пропускания $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в диапазоне частот 13 –

60 см^{-1} . Обнаружены моды, параметры которых обладают заметной нелинейной температурной зависимостью. Предполагается, что эти моды имеют магнитную природу. В параграфе 2.9 излагаются результаты исследования низкочастотных спектров пропускания в постоянных сильных магнитных полях 0 – 32 Тл геометрий Фарадея и Фойгта. Выявлено, что зависимость частоты от внешнего магнитного поля для всех мод, наблюдаемых по бесполевым зависимостям (см. п. 2.8), также имеет сложный, нелинейный вид. Это может указывать на взаимодействие магнитных различных подсистем Ni^{2+} друг с другом.

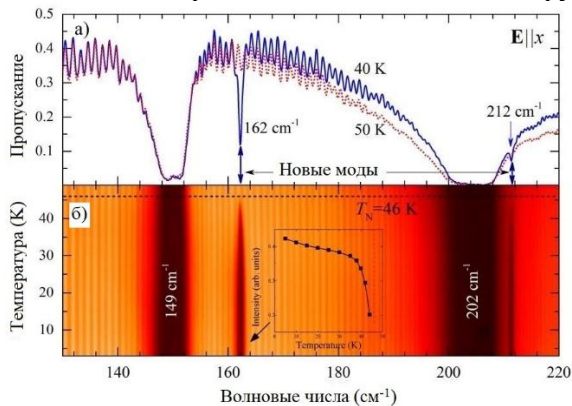


Рисунок 1. Спектры пропускания $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в далёкой ИК области (поляризация падающего света $E(\omega) \parallel x$) (а) при двух температурах: $50 \text{ K} > T_N$ (красная пунктирная линия) и $40 \text{ K} < T_N$ (синяя сплошная линия); (б) представлены в виде карты интенсивности пропускания с осями волновое число – температура. На вставке показана температурная зависимость интенсивности новой фононной линии при 162 см^{-1} .

В параграфе 2.10 приведены температурные зависимости спектров поглощения $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в области электронных $d-d$ переходов. При комнатной температуре в спектрах наблюдаются широкие полосы, соответствующие переходами из основного состояния ${}^3A_{2g}({}^3F)$ на возбуждённые триплеты ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3T_{1g}({}^3P)$ ($S = 1$). При температурах $< 100 \text{ K}$ в спектрах поглощения наблюдается большое количество узких линий, положения и ширины некоторых из них обладают заметной особенностью при T_N . Природа линий может быть связана с бесфононными электродипольными электронными и вибранными переходами. В параграфе 2.11 описывается процесс

расчёта параметров кристаллического поля (ПКП) для ионов никеля в рамках теории кристаллического поля с использованием модели обменных зарядов для нахождения затравочного набора ПКП. Получены физически обоснованные значения ПКП для обеих позиций Ni^{2+} в кристалле, рассчитаны энергии электронных состояний Ni^{2+} , оценена величина спин-орбитального расщепления для различных подуровней термов 3F и 3P иона Ni^{2+} и вклады низкосимметричных компонент кристаллического поля. В параграфе 2.12 обсуждаются варианты сопоставления рассчитанных и экспериментальных частот $d-d$ переходов. По ширинам, интенсивностям и положению относительно широких электрон-колебательных полос проведено отнесение наблюдаемых узких бесфононных линий (БФЛ) к конкретным электро- и магнитодипольным переходам в ионах Ni^{2+} обеих позиций.

Глава 3 посвящена исследованию оксибората кобальта $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, изоструктурного оксиборату никеля $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$. Результаты, изложенные в главе 3 были доложены на конференциях [B4, B6]. Обзор литературы приведён в главе 2, посвящённой $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ и в настоящей главе не приводится. Фактор-групповой и корреляционный анализы фононных мод, описанные для $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в п. 2.2, актуальны также и для $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ (изложены в параграфе 3.1). В параграфе 3.2 обсуждаются спектры отражения $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, зарегистрированные для двух направлений поляризации падающего излучения: $\mathbf{E}||\mathbf{y}$, $\mathbf{E}||\mathbf{x},\mathbf{z}$ (рис. 2).

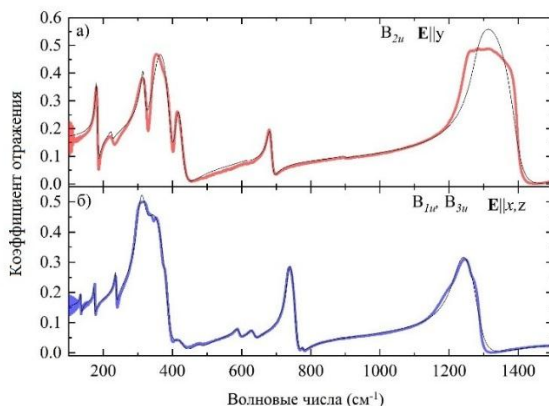


Рисунок 2. Спектры отражения $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ при комнатной температуре при направлении поляризации падающего света (а) $\mathbf{E}||\mathbf{y}$; (б) $\mathbf{E}||\mathbf{x},\mathbf{z}$ (толстые цветные линии); результаты подгонки (тонкие чёрные линии).

Определены все 10 ИК-активных фононных мод B_{2u} , 7 из 10 мод B_{3u} и 5 из 6 мод B_{1u} . С помощью моделирования спектров отражения установлены параметры (ТО-частоты, силы осцилляторов, константы затухания) всех выявленных ИК-активных фононных мод. В параграфе 3.4 представлено исследование температурной зависимости ИК спектров пропускания. При температурах $T < T_N$ в спектрах появляется более 10 узких линий с ширинами порядка долей см^{-1} . Результаты исследования ИК спектров пропускания в постоянных сильных магнитных полях (до 32 Тл) приведены в параграфе 3.4. По частотам, температурным (3.5 – 300 К) и полевым (0 – 32 Тл) зависимостям параметров этих линий сделан предварительный вывод об их природе: часть линий была отнесена к новым модам, проявляющимся в спектрах в результате увеличения периода примитивной ячейки и соответствующего складыванию зоны Бриллюэна, а часть мод – к магнитным возбуждениям. В магнитном поле $H_{\text{ext}} = 13.75$ Тл наблюдается резкое изменение спектров пропускания, связанное, по всей видимости, с магнитным фазовым переходом типа спин-фlop.

В Главе 4 излагаются результаты исследования динамики решётки и спектров электронных переходов сложного слоистого купрата $\text{Cu}_3(\text{VO}_3)_2$ методом оптической спектроскопии. Результаты, изложенные в Главе 4, опубликованы в журнале *Physical Review B* [A2]. В параграфе 4.1 представлен литературный обзор по соединению $\text{Cu}_3(\text{VO}_3)_2$: рассказывается об исследованиях кристаллической и магнитной структур, проведённых другими авторами. Кроме того, приводится общий вид кристаллической структуры с указанием всех 16 неэквивалентных позиций меди.

В параграфе 4.2 приведены богатые фононные спектры $\text{Cu}_3(\text{VO}_3)_2$, зарегистрированные как методом стандартного ИК-пропускания, так и методом НПВО.

В области $< 100 \text{ см}^{-1}$ были обнаружены нехарактерно низкочастотные моды, две из которых с частотами $\nu_1 = 30,2 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 32,6 \text{ см}^{-1}$ при $T = 3.5 \text{ К}$ (рисунок 3) предварительно отнесены к межслоевым колебаниям, вызванным наличием кристаллической сверхструктуры.

Некоторые из фононов обнаруживают аномальное поведение в окрестности магнитного фазового перехода, что свидетельствует о спин-решёточном взаимодействии.

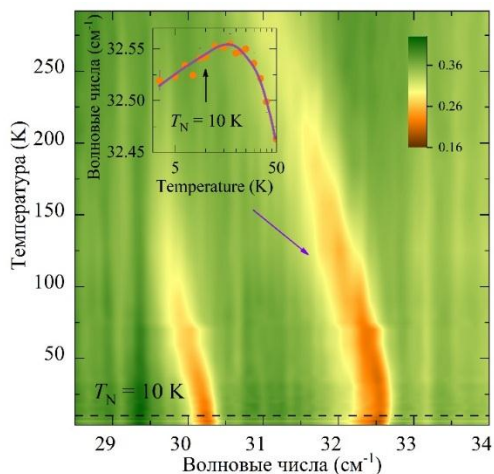


Рисунок 3. Карта интенсивностей низкочастотных спектров пропускания $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$. Значения коэффициента пропускания обозначены цветовой шкалой в правом верхнем углу. На вставке показана температурная зависимость частоты моды $\nu_2 = 32,6 \text{ cm}^{-1}$.

В параграфе 4.4 обсуждаются результаты исследования спектров поглощения $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ в области электронных $d-d$ переходов. Охарактеризована электронная структура, образованная $3d^9$ состояниями ионов Cu^{2+} в кристаллических полях низкой симметрии. Большое количество неэквивалентных позиций ионов меди приводит к расширению диапазона параметров кристаллического поля и соответствующему расширению и усреднению всего спектра поглощения, обусловленного оптическими переходами в ионах Cu^{2+} разных позиций.

Глава 5 объединяет результаты исследований двух соединений: чистого метабората меди CuB_2O_4 (п. 5.2, результаты опубликованы в работе [A6]) и метабората меди, легированного марганцем $(\text{Cu},\text{Mn})\text{B}_2\text{O}_4$ (п. 5.3, результаты опубликованы в [A4]), методом спектроскопии ЛМД. Параграф 5.1 посвящён краткому литературному обзору соединения CuB_2O_4 : приводятся известные сведения о магнитных структурах и магнитных фазовых переходах. Излагаются результаты ЛМД-исследований, которые уже проводились ранее для метабората меди. Упоминается исследование метабората меди, легированного никелем, подтвердившее его мультиферроичность.

Обосновывается интерес к исследованию метаборатов, легированных другими магнитными $3d$ -ионами.

В параграфе 5.2 приведён спектр поглощения CuB_2O_4 при $T = 1.5$ К, зарегистрированный во всём диапазоне электронных $d-d$ переходов, и спектры линейного дихроизма CuB_2O_4 в области частот первой бесфоновой линии $4b$ в диапазоне температур 1.5 – 4.2 К. По исследованию сигнала ЛМД зарегистрировано три низкотемпературных фазовых перехода ($T_3 = 2.02$ К, $T_4 = 2.0$ К и $T_5 = 1.85$ К). Предполагается что переходы при T_3 и T_4 соответствуют переходам между двумя эллиптическими магнитными структурами, угол между главными осями эллипсов у которых составляет 90° , а переход при T_5 является переходом в простую геликоидальную структуру, которая сохраняется вплоть до самой низкой из исследованных температур ($T = 1.4$ К).

В Параграфе 5.3 представлено исследование спектров ЛМД метабората меди, легированного марганцем, $(\text{Cu,Mn})\text{B}_2\text{O}_4$, в области первой БФЛ $\text{Cu}^{2+}(4b)$ при температурах 3.5 – 22 К. По температурным зависимостям спектров ЛМД (рисунок 4) определены температуры магнитных фазовых переходов в антиферромагнитную (температура Нееля) соразмерную (C) и несоразмерную геликоидальную (IC) структуры ($T_N = 19.0$ и $T^* = 7.0$ К соответственно).

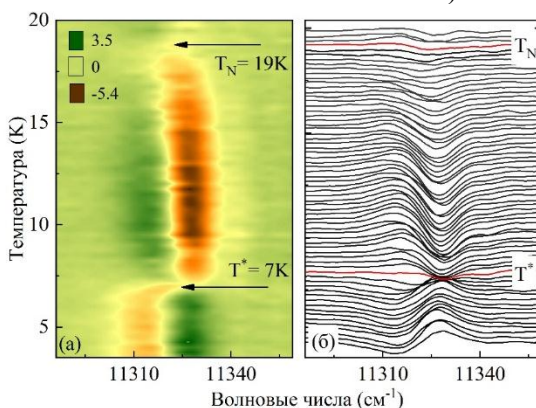


Рисунок 4. Спектры ЛМД в области первой БФЛ $4b$ $(\text{Cu,Mn})\text{B}_2\text{O}_4$ при температурах ниже T_N (падающий свет поляризован перпендикулярно оси c), представленные в виде (а) карты интенсивности с осями частота-температура, (б) сдвинутые друг относительно друга по вертикали спектры при различных температурах.

Установлено, что легирование марганцем (при концентрации ионов Mn^{2+} равной 2 %) приводит к уменьшению сигнала ЛМД в 10 раз по сравнению с нелегированным метаборатом.

Глава 6 посвящена спектроскопическому исследованию хромового бората $CrVO_3$. Результаты, изложенные в главе 6, опубликованы в работе [АЗ]. Краткий литературный обзор представлен в параграфе 6.1: приведена схема элементарной ячейки, изложены данные о магнитной структуре соединения. В параграфе 6.2 – фактор-групповой и корреляционный анализы колебаний. В параграфе 6.3 обсуждаются спектры НПВО, зарегистрированные при комнатной температуре. По спектрам НПВО определены все 8 ИК-активных фононных мод, предсказанных теоретико-групповым анализом. В параграфе 6.4 представлены спектры пропускания в видимом диапазоне частот. При температурах $T < T_c = 6$ К наблюдалась R -линия хрома, параметры которой (частота и ширина) обладают температурной зависимостью.

В **заключении** сформулированы основные выводы проведённой работы:

- Зарегистрированы ИК спектры отражения никелевого бората $Ni_3(VO_3)_2$ при комнатной температуре для поляризаций $E||a$, $E||b$, $E||c$. Из моделирования спектров отражения определены параметры всех ИК-активных фононных мод, предсказанных теоретико-групповым анализом.
- Зарегистрирована температурная (3.5 – 300 К) зависимость ИК спектров пропускания $Ni_3(VO_3)_2$ в диапазоне частот 10 – 500 cm^{-1} . По этим зависимостям выявлен магнитоструктурный фазовый переход в $Ni_3(VO_3)_2$. Дана его интерпретация. Температурная зависимость частот некоторых фононов с особенностью при T_N позволяет сделать вывод о наличии в системе заметного спин-решёточного взаимодействия. В далёкой ИК-области (< 100 cm^{-1}) обнаружены моды, предположительно относящиеся к магнонам. Исследовано поведение этих мод в зависимости от температуры (3.5 – 46 К) и внешнего магнитного поля (0 – 32 Тл).
- Зарегистрированы спектры поглощения $Ni_3(VO_3)_2$ в области электронных $d-d$ переходов. Выявлены широкие полосы, соответствующие разрешенным по спину переходам из основного состояния ионов никеля ${}^3A_{2g}({}^3F)$ на подуровни орбитальных триплетов ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ и ${}^3T_{1g}({}^3P)$. При $T < 100$ К в спектрах поглощения

наблюдаются узкие линии, предположительно относящиеся к бесфононным электродипольным электронным и к вибронным (электронно-колебательным) переходам.

- Проведён расчёт уровней энергии ионов Ni^{2+} в $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в рамках теории кристаллического поля с привлечением модели обменных зарядов. Получены физически обоснованные значения параметров кристаллического поля для обеих позиций Ni^{2+} в кристалле. Оценены величина спин-орбитального расщепления для различных подуровней термов 3F и 3P иона Ni^{2+} и вклады низкосимметричных компонент кристаллического поля. Вычислены вероятности магнитодипольных переходов, установлено, что они могут давать заметный вклад только в области полосы, связанной с переходом из основного состояния $^3A_{2g}(^3F)$ на низкочастотный возбуждённый уровень $^3T_{2g}(^3F)$. Проведено сопоставление рассчитанных и экспериментальных частот электронных переходов.

- Зарегистрированы спектры отражения кобальтового бората $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ для двух направлений поляризации падающего излучения ($\mathbf{E}||y$, $\mathbf{E}||x,z$). С помощью моделирования спектров отражения установлены параметры (ТО-частоты, силы осцилляторов, константы затухания) всех выявленных ИК-активных фононных мод.

- Зарегистрирована температурная (3.5 – 300 К) зависимость ИК спектров пропускания $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ в диапазоне частот 10 – 500 см^{-1} . По спектрам пропускания установлен магнитоструктурный фазовый переход при $T_N = 31.5$ К. Кроме того, при магнитном поле $H_{\text{ext}} = 13.75$ Тл наблюдается резкое изменение спектров пропускания, связанное, по всей видимости, с магнитным фазовым переходом типа спин-флоп. Полевые зависимости спектров пропускания $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ имеют сложный вид и требуют дополнительных исследований. В далёкой ИК-области ($< 100 \text{ см}^{-1}$) обнаружены моды, предположительно относящиеся к магнонам. Исследовано поведение этих мод в зависимости от температуры (3.5 -32 К) и внешнего магнитного поля (0 – 32 Тл).

- Зарегистрированы фононные спектры (пропускания и НПВО) $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$. По спектрам определены 63 из 165 ИК активных фононных мод. В области $< 100 \text{ см}^{-1}$ ИК спектров пропускания $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$ при температурах 3.5 – 300 К наблюдаются нехарактерно низкочастотные моды ($\nu_1 = 30,2 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 32,6 \text{ см}^{-1}$), вероятно, относящиеся к межслоевым колебаниям, вызванным наличием кристаллической

сверхструктуры. Некоторые из фононов $\text{Cu}_3(\text{VO}_3)_2$ обнаруживают аномальное поведение в окрестности магнитного фазового перехода, что свидетельствует о спин-решёточном взаимодействии.

- Зарегистрированы спектры поглощения $\text{Cu}_3(\text{VO}_3)_2$ в области электронных $d-d$ переходов. Проведено сопоставление спектральных полос с ожидаемыми линиями электронных переходов в ионе меди Cu^{2+} .

- Зарегистрированы спектры линейного магнитного дихроизма (ЛМД) в кристаллографически изотропной ab плоскости тетрагонального кристалла CuV_2O_4 в диапазоне самой низкочастотной бесфононной линии (БФЛ) меди при низких температурах 1.5 – 4.2 К. По изменениям сигнала ЛМД выявлено три магнитных фазовых перехода при температурах $T_3 = 2.02$ К, $T_4 = 2.0$ К и $T_5 = 1.85$ К.

- Зарегистрированы спектры ЛМД метабората меди, легированного марганцем $(\text{Cu,Mn})\text{V}_2\text{O}_4$ в области первой БФЛ $\text{Cu}^{2+}(4b)$ при температурах 3.5 – 22 К. По спектрам ЛМД установлены температуры магнитных фазовых переходов в антиферромагнитную (температура Нееля) соразмерную (С) и несоразмерную геликоидальную (IC) структуры ($T_N = 19.0$ и $T^* = 7.0$ К, соответственно). Установлено, что легирование марганцем (при концентрации ионов Mn^{2+} равной 2 %) приводит к уменьшению сигнала ЛМД в 10 раз по сравнению с нелегированным метаборатом.

- Зарегистрированы ИК спектры НПВО и спектры пропускания в видимом и ИК диапазонах SrVO_3 . По ИК спектрам определены все 8 ИК-активных фононных мод, предсказанных теоретико-групповым анализом. На спектрах пропускания в видимом диапазоне частот при температурах $T < T_c = 6$ К наблюдалась R-линия хрома, параметры которой (частота и ширина) обладают температурной зависимостью.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

А. Статьи, входящие в перечень ВАК

- A1. R.V. Pisarev, M.A. Prosnikov, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, E.M. Roginskii, K.N. Boldyrev, **A.D. Molchanova**, M.N. Popova, M.B. Smirnov, V. Yu. Kazimirov, *Lattice dynamics and a magnetic-structural phase transition in the nickel orthoborate $Ni_3(BO_3)_2$* . Phys. Rev. B. Vol. **93**, P. 134306 (2016).
- A2. **A.D. Molchanova**, K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M.A. Prosnikov, R.M. Dubrovin, V.Yu. Davydov, R.V. Pisarev, *Lattice dynamics and electronic transitions in a structurally-complex layered copper borate $Cu_3(BO_3)_2$* . Phys. Rev. B. Vol. **96**, P. 174305, (2017).
- A3. **А.Д. Молчанова**, Е.А. Добрецова, Н.Н. Кузьмин, К.Н. Болдырев. *Исследование хромового бората $CrBO_3$ методом оптической и длинноволновой спектроскопии*. Физика низких температур, Т. **43**, №6, С. 914 (2017).
- A4. **A.D. Molchanova**, K.N. Boldyrev, A.S. Erofeev, E.M. Moshkina, L.N. Bezmaternykh, *Magnetic phase transitions and linear magnetic dichroism in manganese-doped copper metaborate $(Cu,Mn)B_2O_4$* , Journal of Physics: Conf. Series, Vol. **917**, P. 072003 (2017).
- A5. **А.Д. Молчанова**, *Экспериментальное исследование и анализ спектров поглощения ионов Ni^{2+} в ортоборате никеля $Ni_3(BO_3)_2$* , Физика твёрдого тела, Т. **60**, №10. С. 1916 (2018).
- A6. **А.Д. Молчанова**, К.Н. Болдырев, *Спектроскопия высокого разрешения низкотемпературных фазовых переходов в метаборате меди CuB_2O_4* , Оптика и спектроскопия, Т. **127**, №1, С. 39 (2019).

В. Тезисы докладов и труды научных конференций:

- B1. **A.D. Molchanova**, K.N. Boldyrev, R.V. Pisarev, *Magnetic features and phase transitions of $Ni_3(BO_3)_2$ single crystal*, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31st August - 4th September 2015, Budva, Montenegro. Book of abstracts, p. 253.
- B2. **А.Д. Молчанова**, К.Н. Болдырев, М.Н. Попова, Р.В. Писарев, *Исследование каскада фазовых переходов в мультиферроике CuB_2O_4 методом поляризационной спектроскопии*, Международная конференция Физика.СПб/2015. 26—29 октября 2015 г., г. Санкт-Петербург. Сборник тезисов, с. 170.
- B3. **А.Д. Молчанова**, *Динамика решётки и магнитные свойства антиферромагнетика $Ni_3(BO_3)_2$* , XIV Школа-конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений". Сочи, 11-20 сентября 2015 г. Сборник тезисов, с. 119.
- B4. **А.Д. Молчанова**, К.Н. Болдырев, Р.В. Писарев, *Магнитные и структурные особенности монокристаллов $Ni_3B_2O_6$ и $Co_3B_2O_6$* , Научная

Сессия НИЯУ МИФИ-2015. Секция «Современные проблемы физики твердого тела, функциональных материалов и наносистем», 16-20 февраля 2015 г., г. Москва, НИЯУ МИФИ. Сборник тезисов, с. 171.

B5. К.Н. Болдырев, **А.Д. Молчанова**, Р.В. Писарев, *Обнаружение новых магнитных фазовых переходов в CuB_2O_4 методом ЛМД спектроскопии высокого разрешения*, XV Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» имени А.П. Сухорукова («Волны-2015»), 1-6 июня 2015 г., Физический факультет МГУ, г. Москва – панс. «Красновидово». Сборник тезисов, с. 71.

B6. **А.Д. Молчанова**, К.Н. Болдырев, Р.В. Писарев, *«Исследование фрустрированных магнетиков $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ методом фурье-спектроскопии. Магнитные и структурные фазовые переходы»*, XIII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», 5 июня 2015 г., Институт физики высоких давлений РАН, г. Троицк, г. Москва. Сборник тезисов, с. 30

B7. **A.D. Molchanova**, K.N. Boldyrev, *Investigation of complex magnetic $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ by terahertz spectroscopy*, 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint Petersburg OPEN 2016" St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016. Book of abstracts, p. 433-434.

B8. **A.D. Molchanova**, K.N. Boldyrev, E.M. Moshkina, L.N. Bezmaternykh, *Investigation of manganese-doped copper metaborate $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2\text{O}_4$ by linear antiferromagnetic dichroism*, Abstracts of 7th Baikal International Conference. Lystvyanka village, Irkutsk region, Russia. August 22nd – 26th 2016. p. 166.

B9. К.Н. Болдырев, **А.Д. Молчанова**, Р.В. Писарев, D. Kamenskiy, *Фрустрированный магнетик $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$: исследование спиновых возбуждений в сильных магнитных полях*, Программа и материалы 15-й Международной научной конференции-школы Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение, Саранск, 11-14 октября 2016 г. С. 94.

B10. **А.Д. Молчанова**, Е.А. Добрецова, Н.Н. Кузьмин, К.Н. Болдырев, *Исследование фазовых переходов в хромовом борате CrBO_3 методом оптической и ИК спектроскопии*, XXV Съезд по спектроскопии и Молодежная научная школа по оптике и спектроскопии, Троицк-Москва, 3-7 октября 2016 г. Сборник тезисов. С. 332.

B11. **A.D. Molchanova**, K.N. Boldyrev, *The electronic structure of magnetic d-ions in manganese doped copper metaborate $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2\text{O}_4$* , 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint - Petersburg OPEN 2017", 3-6 April, 2017, Saint-Petersburg, Book of abstracts, p. 510

B12. **A.D. Molchanova**, K.N. Boldyrev, R.V. Pisarev, D. Kamenskiy, *Spin excitations in complex magnetic $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$* , International Baltic Conference on

Magnetism 2017, 20-24 August, 2017, Svetlogorsk, Kaliningrad region, Book of abstracts, 130

В13. А.Д. Молчанова, К.Н. Болдырев, *Узкие резонансные линии в терагерцовом спектре монокристалла $\text{Si}_3\text{B}_2\text{O}_6$: природа и свойства*, VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Москва, 1-3 февраля 2017. Сборник научных трудов, с. 328.

В14. А.Д. Молчанова, Е.М. Мошкина, К.Н. Болдырев, *Исследование магнитных фазовых переходов в многоподрешеточном магнетике $\text{Si}_x\text{Mn}_{1-x}\text{B}_2\text{O}_4$ методами оптической поляризационной спектроскопии*, VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Москва, 1-3 февраля 2017. Сборник научных трудов, с. 436.

В15. А.Д. Молчанова, D. Kamenskiy, S. Zvyagin, Yu. Scurschii, P.B. Писарев, К.Н. Болдырев, *Комплексное исследование монокристалла $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в сильных магнитных полях: THz и ЭПР-спектроскопия, измерения намагниченности и магнитной восприимчивости*, XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–18), 16 – 23 ноября 2017 г., г. Екатеринбург, стр. 54.

В16. A.D. Molchanova, B.Z. Malkin, K.N. Boldyrev, M.N. Popova, R.V. Pisarev, *Optical absorption spectra of $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ in the region of electronic d - d transitions: experiment and theory*, IX International Conference for Professionals and Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS June 4 - 8, 2018, Kharkiv, Book of Abstracts, p. 84.

В17. А.Д. Молчанова, Б.З. Малкин, К.Н. Болдырев, М.Н. Попова, Р.В. Писарев, *Оптические спектры поглощения бората никеля $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ в области электронных d - d переходов в ионе Ni^{2+} : эксперимент и теория*. XVI Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления» 7 июня 2018г., г. Москва, г. Троицк, Тезисы, С. 32

В18. А.Д. Молчанова, К.Н. Болдырев, М.Н. Попова, М.А. Просников, Р.М. Дубровин, Р.В. Писарев, *Динамика решётки бората меди $\text{Si}_3(\text{BO}_3)_2$ со сложной слоистой кристаллической структурой*, VII Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (24-25 января 2018 г., Москва), Труды конференции, С. 54 – 55.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Watanabe T. // Z. Kristallogr. – 1938. – V. 50. – P. 441.
2. Ede S.R. et al. // Energy & Fuels. – 2018. – V. 32, № 5. – P. 6224.
3. Wang Y.F. et al. // RSC Advances. – 2015. – V. 5, № 37. – P. 28950.
4. Xue Z.C. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6, № 18. – P. 16403.
5. Newnham R.E. et al. // Phys. Stat. Sol. B. – 1966. – V. 16. – P. K17.
6. Behm H. // Acta Crystallographica B. – 1982. – V. 38, № 11. – P. 2781.
7. Kuratieva N.V. et al. // Acta Crystallographica C. – 2009. – V. 65. – P. 185.
8. Zhang R.H. et al. // Inorg. Nano-Metal Chem. – 2017. – V. 47, № 4. – P. 521.
9. Менделеев Д.И. Основы химии, Санкт-Петербург, 1906. 635 с.
10. Schluter J. et al. // Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen. – 2008. – V. 185, № 1. – P. 27-32.
11. Boldyrev K.N. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 114, № 24. – Art. № 247210.
12. Pisarev R.V. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93, № 3. – Art. № 037204.
13. Saito M. et al. // J. Phys. Soc. Japan. – 2008. – V. 77, № 1. – Art. № 013705.
14. Toyoda S. et al. // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 93, № 20. – Art. № 201109(R).
15. Neumair S.C. et al. // Z. Naturforschung B. – 2011. – V. 66, № 9. – P. 882.
16. Ivanova N.B. et al. // JETP. – 2002. – V. 94, № 2. – P. 299.
17. Tombs N.C. et al. // Inorgan. Chem. – 1963. – V. 2, № 4. – P. 872.
18. Bither T.A. et al. // Solid State Commun. – 1970. – V. 8. – P. 109.
19. Balaev A.D. et al. // Phys. Solid State. – 2003. – V. 45, № 2. – P. 287.
20. Bezmaternykh L.N. et al. // Phys. Stat. Sol. B. – 2012. – V. 249, № 8. – P. 1628.