

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б.І. Веркіна**

БЛУДОВ Олексій Миколайович

УДК 537.611.2; 537.622.5; 537.635

**ОСОБЛИВОСТІ РЕЗОНАНСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА МАГНІТНИХ
ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ПРАЗЕОДИМОВОМУ ФЕРОБОРАТІ ТА
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ХРОМОБОРАТАХ**

01.04.11 – магнетизм

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, м. Харків.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук ,
старший дослідник
Пащенко Володимир Олександрович,
Фізико-технічний інститут низьких температур
імені Б.І. Веркіна НАН України,
старший науковий співробітник відділу магнетизму.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Товстолиткін Олександр Іванович,
Інститут магнетизму НАН України та МОН України,
завідувач відділу фізики плівок;

доктор фізико-математичних наук, професор
Пашкевич Юрій Георгійович,
Донецький фізико-технічний інститут
імені О.О. Галкіна НАН України, м. Київ,
завідувач відділу теорії динамічних
властивостей складних систем.

Захист відбудеться « 11 » травня 2021 року об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

Автореферат розісланий « 9 » квітня 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02,
доктор фізико-математичних наук



Богдан М.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Властивості складних сполук, що містять іони 3d перехідних та рідкісноземельних (РЗ) металів є однією з активних областей досліджень фізики твердого тіла в цілому та фізики магнітних явищ зокрема. Змішані 3d–4f системи мають велику кількість експериментальних реалізацій і характеризуються великою різноманітністю явищ, природа яких пов'язана з розмірністю магнітних підсистем, особливостями обмінних взаємодій, суттєвою одноіонною анізотропією, яка характерна для рідкісноземельних іонів, та взаємним впливом магнітних підсистем одна на одну. Розуміння механізмів, що приводять до появи нових явищ в таких системах, дозволить збагатити наукові уявлення про природу складних багатокомпонентних магнетиків та створить передумови їх використання в сучасних технологіях.

Перспективним класом 3d–4f систем є рідкісноземельні феро- та хромоборати з загальною хімічною формулою $RM_3(BO_3)_4$ (R = рідкісноземельний метал; M = Cr, Fe). Майже всі сполуки з цього сімейства є ізоструктурними, що надає можливість прослідкувати еволюцію властивостей при зміні атомів в ряду R чи M . Також ці сполуки демонструють велику різноманітність фізичних властивостей і ефектів при різних комбінаціях R та M . Додаткову можливість керування властивостями цих сполук надає контрольоване розбавлення немагнітними або заміщення іншими магнітними елементами однієї чи відразу обох магнітних підсистем. Ці обставини в поєднанні з відмінними механічними характеристиками і хімічною стабільністю роблять названі сполуки надзвичайно цікавими як з точки зору фундаментальної фізики, так і для прикладних застосувань.

Властивості рідкісноземельних фероборатів вже достатньо добре досліджені. Вони упорядковуються антиферромагнітно при температурах 30–40 К. В залежності від типу рідкісноземельного іону в цих сполуках можуть реалізовуватися антиферромагнітний стан з анізотропією типу «легка вісь» або «легка площина», несумірна спіральна чи кутова магнітні структури. В цих сполуках спостерігаються спін-переорієнтаційні фазові переходи, які відбуваються як спонтанно при зміні температури, так і під дією зовнішнього магнітного поля. Також в рідкісноземельних фероборатах спостерігаються магнітоелектричний та магнітопружний ефекти, що сильно залежать від магнітної структури кристалу. Разом з тим недостатньо інформації щодо резонансних властивостей фероборатів з легковісною антиферромагнітною структурою (кристали з Pr, Tb та Dy). Також існує дискусія щодо природи спін-переорієнтаційного переходу в празеодимовому феробораті. Слід зауважити, що магнітні властивості рідкісноземельних хромоборатів наразі є практично недослідженими.

Таким чином, описане вище коло невирішених важливих питань щодо особливостей магнітних властивостей та магнітних фазових перетворень в кристалах празеодимового фероборату та рідкісноземельних хромоборатів визначає **актуальність** даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, що представлені в дисертаційній роботі, виконані у відділі магнетизму Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану фундаментальних досліджень інституту відповідно до відомчих тем: «Низькотемпературні магнітні та оптичні властивості фероїків» (номер державної реєстрації 0112U002636, термін виконання 2012–2016 рр.), «Фізичні властивості магнетоконцентрованих сполук і штучних структур з конкуруючими взаємодіями» (номер державної реєстрації 0117U002288, термін виконання 2017–2021 рр.), «Новітні магнітні системи з сильним зв'язком між електричними, магнітними і структурними властивостями та шляхи керування їх функціональними можливостями» (номер державної реєстрації 0118U100342, термін виконання 2018–2019 рр.). Дисертант також брав участь у проектах «Взаємозв'язок магнітних і надпровідних станів у шаруватих сполуках, що містять іони магнітних перехідних і рідкісноземельних металів» (спільний конкурс НАН України – РФФД, номер державної реєстрації 00112U003553, термін виконання 2012–2013 рр.), «Низькотемпературні особливості магнітних, теплових та оптичних властивостей низьковимірних магнетиків зі складною обмінною топологією та фрустраціями» (спільний конкурс НАН України та Польської АН, термін виконання 2012–2014 рр.), «Магнітні, теплові та оптичні властивості боратів, що містять іони перехідних та рідкісноземельних металів» (спільний конкурс НАН України та Польської АН, термін виконання 2015–2017 рр.), «Магнітні, теплові, резонансні та оптичні властивості багатокомпонентних 3d-4f систем» (спільний конкурс НАН України та Польської АН, термін виконання 2018–2020 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Мета* дисертаційної роботи полягає в експериментальному виявленні особливостей антиферомагнітного резонансу і магнітних фазових переходів в монокристалі празеодимового фероборату та хромоборатах з рідкісноземельними елементами.

Для досягнення мети роботи були вирішені наступні **задачі**:

- провести експериментальні дослідження магнеторезонансних властивостей кристала феробората $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та проаналізувати отримані результати за допомогою існуючих моделей;
- провести експериментальні дослідження магнітної сприйнятливості, намагніченості, магнеторезонансних властивостей, питомої теплоємності та електричної поляризації кристалів $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$);
- встановити характер та величини Cr-Cr та Cr-R обмінних взаємодій в хромоборатах з La, Gd, Tb та Dy;
- визначити особливості існуючих магнітних станів та фазових переходів між ними, побудувати магнітні $H-T$ фазові діаграми для кристалів $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$).

Об'єктом дослідження є процеси взаємодії між магнітними іонами в кристалах $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ з $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$.

Предметом дослідження є вплив рідкісноземельного іону на магнітні властивості рідкісноземельних феро- та хромоборатів.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань використані наступні експериментальні методики досліджень: СКВІД-магнітометрія для дослідження температурних та польових залежностей магнітного моменту, метод вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості в імпульсних магнітних полях, релаксаційний метод калориметрії для дослідження теплових характеристик, метод магнітного резонансу, метод електрометричних вимірювань для дослідження електричної поляризації, індукованої магнітним полем.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше резонансним методом встановлено, що спін-переорієнтаційний фазовий перехід в монокристалі $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, індукований зовнішнім магнітним полем вздовж легкої осі магнітної анізотропії, є переходом першого роду, і за результатами антиферомагнітного резонансу визначено величину ефективного поля магнітної анізотропії та оцінено внесок в неї празеодимової підсистеми кристалу.

2. Вперше виявлено, що спінове впорядкування в рідкісноземельних хромоборатах $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ з $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$ та Dy є антиферомагнітним та визначено температури їх переходу до антиферомагнітного стану. Показано, що хромову підсистему цих кристалів можна представити як систему взаємодіючих між собою ланцюжків спінів $S = 3/2$ із десятиразовим співвідношенням величин констант антиферомагнітної внутрішньо-ланцюжкової та феромагнітної міжланцюжкової обмінної взаємодії, а обмінна взаємодія між хромовою та рідкісноземельною підсистемами має феромагнітний характер.

3. Вперше виявлено, що кристал $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнітоупорядкованому стані є антиферомагнетиком зі слабкою анізотропією типу «легка площина». Знайдено спін-переорієнтаційний фазовий перехід, індукований магнітним полем, який існує для будь-якого напрямку магнітного поля відносно осей кристалу та побудовано магнітну $H-T$ фазову діаграму кристала.

4. Вперше показано, що в кристалах $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ при низьких температурах реалізується антиферомагнітний стан з магнітною анізотропією типу «легка вісь». Встановлено, що при зростанні температури відбувається спонтанний спін-переорієнтаційний фазовий перехід в антиферомагнітну фазу з анізотропією типу «легка площина», яка існує до температури магнітного упорядкування кристалів. Для кристалу $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ побудовано магнітну $H-T$ фазову діаграму при орієнтації магнітного поля вздовж осі анізотропії.

5. Вперше в рідкісноземельних хромоборатах $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ виявлено індуковану магнітним полем електричну поляризацію, яка відсутня в низькотемпературній антиферомагнітній фазі $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$.

Практичне значення отриманих результатів. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, доповнюють і розширюють існуючі уявлення про фізичні властивості рідкісноземельних феро- та хромоборатів. Вони містять важливу інформацію щодо величин та знаків констант обмінних

взаємодій в хромовій підсистемі та між рідкісноземельною та хромовою підсистемами, яку можна використовувати при аналізі магнітних властивостей інших рідкісноземельних боратів та загалом сполук, що містять у своєму складі 3d- та 4f-перехідні елементи одночасно. Сильний зв'язок між магнітною та зарядовою підсистемами в досліджуваних кристалах вказує на можливість їх практичного застосування в якості сенсорів магнітного поля та перемикачів.

Особистий внесок здобувача. В усіх роботах, що були виконані у співавторстві та увійшли до дисертації, автор брав активну участь на всіх етапах наукового дослідження, а саме: у постановці завдань, проведенні експериментів, виконанні розрахунків, трактуванні і обговоренні отриманих результатів, формулюванні висновків і написанні статей. Дисертантом особисто проведено магнітні, теплові, резонансні та магнітоелектричні дослідження, виконано обробку і аналіз отриманих результатів. Здобувачем встановлено, що спін-переорієнтаційний фазовий перехід в монокристалі $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, індукований зовнішнім магнітним полем вздовж легкої осі магнітної анізотропії, є переходом першого роду. Автором визначено температури антиферомагнітного упорядкування для кристалів рідкісноземельних хромоборатів $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ з $\text{R} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$ та Dy , побудовано магнітні H - T фазові діаграми для кристалів $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ та виявлено індуковану магнітним полем електричну поляризацію в цих кристалах. Усі основні результати були представлені дисертантом особисто на наукових семінарах, радах та міжнародних конференціях у вигляді доповідей. Таким чином, особистий внесок автора є визначальним.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені та обговорені на наступних міжнародних та вітчизняних наукових конференціях:

- VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6–10, 2016, Kharkiv, Ukraine;
- VIII International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29 – June 2, 2017, Kharkiv, Ukraine;
- XIII Міжнародна наукова конференція “Фізичні явища в твердих тілах”, 5–8 грудня, 2017 р., Харків, Україна;
- IX International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 4–8, 2018, Kharkiv, Ukraine;
- X International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 3–7, 2019, Kharkiv, Ukraine;
- XXV Международная конференция “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, 22–28 сентября 2019 г., Краснодар, Россия;
- Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізики твердого тіла та статистичної фізики”, 14–15 вересня 2020 р., Київ, Україна.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 14 наукових працях: 6 статтях у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-6] та 8 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [7-14].

Структура дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації 159 сторінок. Вона містить 55 рисунків, 10 таблиць та список використаних джерел з 213 найменувань на 23 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **анотації** державною і англійською мовами стисло викладено зміст і висновки дисертації. Представлено основні результати досліджень із зазначенням наукової новизни. Сформульовано найсуттєвіші положення по кожному із розділів дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи та зазначено її зв'язок з науковими програмами, темами, планами Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України. Визначено мету та задачі досліджень, окреслено методи їх досягнення, сформульовано основні положення і результати роботи, а також висвітлено їх наукову новизну та практичне значення. Відзначено особистий внесок здобувача. Наведено інформацію про апробацію отриманих наукових результатів та публікацію матеріалів досліджень. Надано відомості щодо структури та об'єму дисертаційної роботи.

Перший розділ «Рідкісноземельні борати $RM_3(BO_3)_4$ з $R = Y, La-Lu$; та $M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga$ (огляд)» містить огляд літератури за темою дисертації. Розглянуто два найпоширеніші структурні політипи (просторові групи $R32$ та $C2/c$), що притаманні сімейству рідкісноземельних боратів $RM_3(BO_3)_4$. Структуру обох політипів можна представити у вигляді ланцюжків октаедрів MO_6 , які поєднуються у тривимірну структуру за допомогою трикутних призм RO_6 та трикутних груп BO_3 . Основною відмінністю цих структур з точки зору їх магнітних властивостей є розташування магнітних іонів в них. В ромбоєдричній ($R32$) структурі (Рис.1) відстані між іонами хрому в ланцюжках

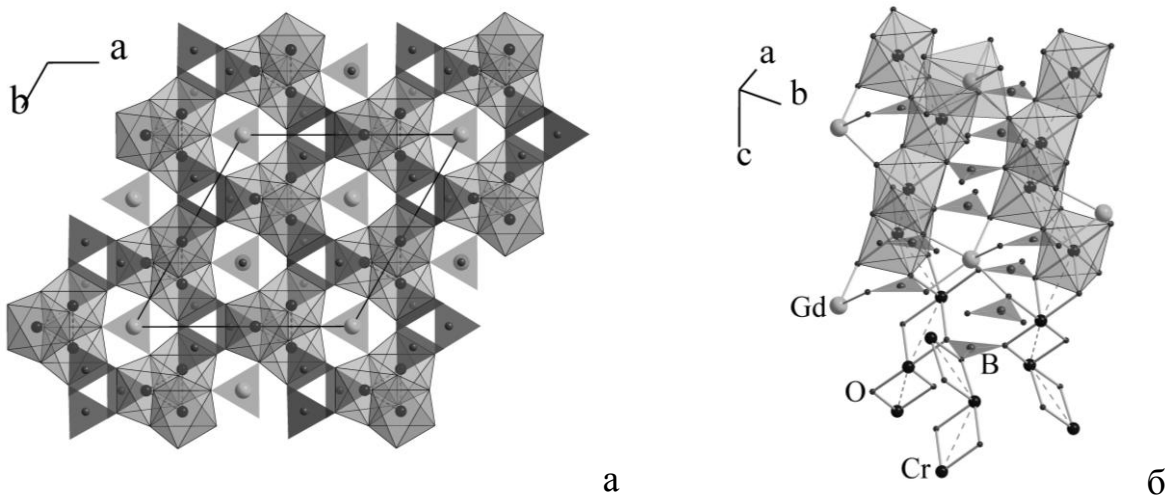


Рис. 1. Кристалічна структура $GdCr_3(BO_3)_4$ (просторова група $R32$): а – вид вздовж осі c кристалу, іони кисню не показані; б – фрагмент двох CrO_6 ланцюжків.

однакові, а в моноклінній ($C2/c$) – модулюються. Небажаною особливістю більшості рідкісноземельних хромоборатів є присутність в одному кристалі двох вищезгаданих структурних модифікацій.

Більша частина розділу присвячена розгляду властивостей рідкісноземельних фероборатів з акцентом на магнітні, резонансні та магнітоелектричні властивості вказаних сполук. Приділено увагу спонтанним та індукованим магнітним полем фазовим переходам, що спостерігаються в рідкісноземельних фероборатах. Обговорюється вплив типу рідкісноземельного іона на магнітну структуру фероборатів. Відмічається, що кристали рідкісноземельних фероборатів належать до класу мультифероїків з сильним зв'язком між магнітною, зарядовою та пружною підсистемами.

Для рідкісноземельних хромоборатів зроблено огляд тих нечисленних даних щодо магнітних властивостей цих сполук, які доступні в науковій літературі.

В другому розділі «Експериментальні методики та техніка досліджень» викладено стислий огляд метода вирощування зразків та результатів їх структурних досліджень та більш детально розглянуто методики, які були застосовані при дослідженні магнітних, резонансних, теплових та магнітоелектричних властивостей досліджуваних сполук.

У підрозділі 2.1 коротко викладено інформацію щодо методики синтезу зразків та результатів їх структурного атестування. Виявлено, що кристали $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ є однофазними з ромбоєдричною структурою, а кристали $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ є двофазними з приблизним співвідношенням ромбоєдричної та моноклінної фаз 40/60 та 50/50 відповідно. Для двофазних кристалів орієнтація магнітного поля визначалась відносно осей ромбоєдричної фази з додаванням символу «*» при позначенні ($H||c^*$).

Підрозділ 2.2 присвячено опису СКВІД-магнітометричної методики вимірів магнітного моменту зразків, яка використовується в СКВІД-магнітометрах MPMS-5XL та MPMS-7XL (Quantum Design). Розглянуто можливості експериментальної техніки: діапазони робочих температур і магнітних полів та точність їх установки, диференціальна чутливість та інше.

У підрозділі 2.3 розглянуто релаксаційну методику вимірів теплоємності, яка використовується в устаткуванні PPMS-9T. Описано основні характеристики експериментального устаткування.

У підрозділі 2.4 описано особливості експериментального устаткування, що використовувалось для проведення резонансних досліджень.

Підрозділ 2.5 присвячений опису експериментального устаткування для вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості та електричної поляризації в імпульсних магнітних полях

Третій розділ «Особливості антиферомагнітного резонансу в кристалі $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ » викладено результати резонансних досліджень монокристалу $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при гелієвих температурах для орієнтацій магнітного поля вздовж легкої осі кристала ($H||c$), перпендикулярно до неї ($H\perp c$) та під невеликим кутом ($\psi \approx 3^\circ$) до осі c . Частотно-польова залежність мод антиферомагнітного резонансу (АФМР) в монокристалі $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурі 4,2 К (Рис. 2)

добре описується в рамках моделі для двопідграткового антиферромагнетика з магнітною анізотропією типу «легка вісь» (вирази (1-3)).

$$H\parallel c \quad \frac{\nu_{1,2}}{\gamma} = \sqrt{(2H_E + H_A)H_A} \pm H, \quad (1)$$

$$\frac{\nu_{\text{hf}}}{\gamma} = \sqrt{\frac{2H_E(2H_E + H_A)}{(2H_E - H_A)^2} H^2 - 2H_E H_A}, \quad (2)$$

$$H\perp c \quad \frac{\nu_{\perp}}{\gamma} = \sqrt{(2H_E + H_A)H_A + \frac{2H_E - H_A}{2H_E + H_A} H^2}. \quad (3)$$

При цьому величина обмінного поля $2H_E = 120$ Тл бралась із літературних даних, отримане значення гіромагнітного відношення $\gamma = 28,0 \pm 0,3$ ГГц/Тл відповідає величині g -фактора $g = 2,00 \pm 0,02$, що цілком слушно для іона Fe^{3+} , а величина ефективного поля анізотропії $H_A = 0,19 \pm 0,01$ Тл до спін-переорієнтаційного переходу ($H < H_{\text{SR}} = 4,54$ Тл) та після $H_A = 0,15 \pm 0,01$ Тл дещо відрізняються. Подібна поведінка ефективного поля анізотропії навіть зі зміною знаку спостерігається у випадку гадолінієвого та гольмієвого фероборатів. Магнітну анізотропію РЗ фероборатів представляють у вигляді суми анізотропій залізної та рідкісноземельної підсистем. Таким чином, використовуючи дані для ефективного поля анізотропії $H_A^{\text{Fe}} \approx -0,14$ Тл для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, можна оцінити внесок в анізотропію обумовлений празеодимовою підсистемою до $H_A^{\text{Pr}} \approx 0,33$ Тл та після $H_A^{\text{Pr}} \approx 0,29$ Тл спін-переорієнтаційного переходу.

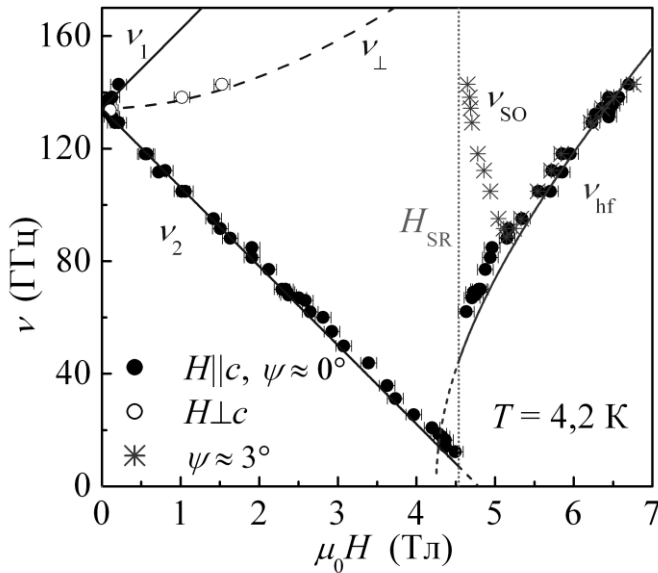


Рис. 2. Частотно-польова залежність мод АФМР в монокристалі $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурі 4,2 К. Суцільні ($H\parallel c$) та штрихова ($H\perp c$) лінії – результати розрахунку за допомогою виразів (1–3).

Відомо, що для антиферромагнетиків з анізотропією типу «легка вісь» в магнітному полі спрямованому вздовж легкої осі, або відхиленому від неї на кут ψ не більший ніж критичний кут ψ_{cr} характерний спін-переорієнтаційний перехід першого роду (спін-флоп). При цьому намагніченості підграток стрибком змінюють свою орієнтацію в кристалі. При $\psi > \psi_{\text{cr}}$ спін-переорієнтаційний перехід вже не спостерігається, а підгратки плавно розвертаються під дією поля, при цьому на спектрах з'являється додаткова лінія поглинання (ν_{so}) поблизу H_{SR} , яку називають орієнтаційним резонансом.

Експериментальні дані для $\psi = 3^\circ$ якісно співпадають з передбаченою поведінкою мод АФМР для антиферромагнетика з анізотропією типу «легка вісь» при відхиленні поля від осі анізотропії (Рис. 2). Лінія ν_{so} не пов'язана з появою якоїсь нової моди АФМР, а є наслідком безперервного переходу моди ν_1 в ν_{hf} при плавному повороті підграток в зовнішньому магнітному полі, яке відхилене від осі анізотропії на кут $\psi > \psi_{cr}$ (у випадку $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ $\psi_{cr} \sim 0,2^\circ$). Таким чином, при точній орієнтації магнітного поля вздовж осі c кристалу спін-переорієнтаційний перехід, що відбувається в полі $H_{SR} = 4,54$ Тл, є переходом першого роду.

У четвертому розділі «Магнітні та теплові властивості $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ » викладено результати дослідження магнітних та теплових властивостей двофазного кристалу $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ та їх аналіз з урахуванням ланцюжкового розташування іонів хрому в кристалі.

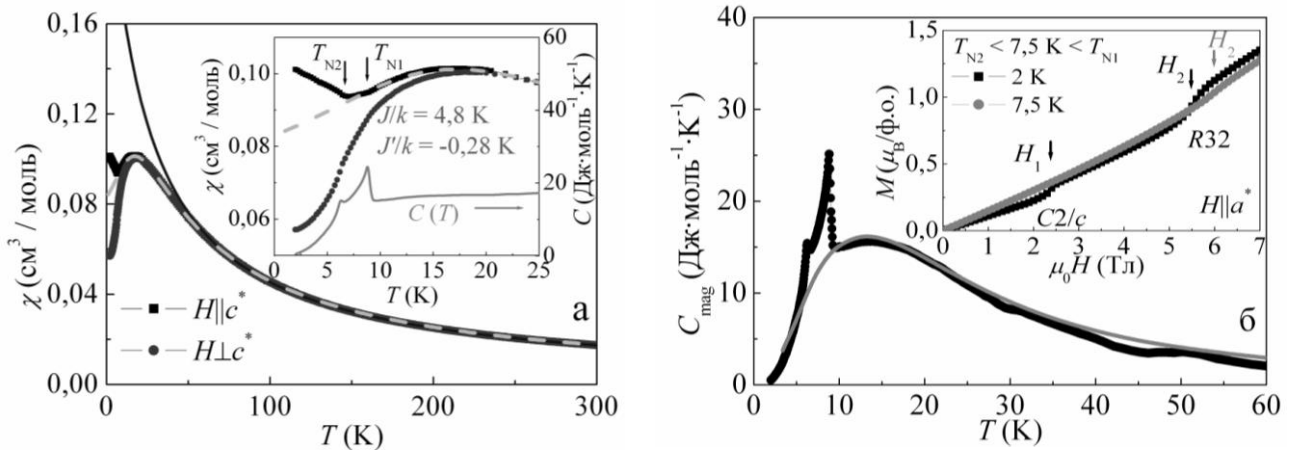


Рис. 3. а – Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ кристала $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ для $H||c^*$ та $H\perp c^*$. Суцільна та штрихова лінії – апроксимація $\chi(T)$ за допомогою закону Кюрі-Вейса та виразу (4), відповідно. На вставці показано низькотемпературні частини $\chi(T)$ та $C(T)$. б – Температурна залежність магнітної теплоємності $C_{mag}(T)$ кристала. Лінія – теплоємність гейзенбергівського ланцюжка спінів $S=3/2$ для $J/k = 4,8$ К. На вставці показані залежності $M(H)$ при 2 та 7,5 К ($H||a^*$).

При температурах $T > 60$ К для температурної залежності сприйнятливості виконується закон Кюрі-Вейса (суцільна лінія на Рис. 3,а) з наступними параметрами: парамагнітна температура Кюрі $\theta = -23 \pm 1$ К, ефективний магнітний момент $3,86 \mu_B/\text{Cr}^{3+}$, що дорівнює теоретично розрахованій величині $\mu = g \mu_B \sqrt{S(S+1)}$ для $S = 3/2$ і $g = 2$. Використовуючи вираз для магнітної сприйнятливості гейзенбергівського спінового ланцюжка $\chi_{1D}(T)$ з обмінною взаємодією J в ланцюжку, враховуючи міжланцюжкову обмінну взаємодію J' та нехтуючи при цьому різницю відповідних (внутрішньо- та міжланцюжкових) констант обмінної взаємодії у двох фазах ($C2/c$ та $R32$) було описано експериментальні дані для $T > 12$ К за допомогою виразів (4) та (5) з параметрами $J/k = 4,8 \pm 0,2$ К (АФМ), $J'/k = -0,28 \pm 0,05$ К (ФМ), $z' = 6$ – кількість сусідніх ланцюжків (штрихова лінія на Рис. 3,а).

$$\chi(T) = \frac{3\chi_{1D}(T)}{1 + \frac{2z'J'\chi_{1D}(T)}{N_A\mu_B^2g^2}}, \quad (4)$$

$$\text{де } \chi_{1D}(T) = \frac{N_A\mu_B^2g^2S}{3kT} \frac{S+1}{1-u(K)}, \quad u(K) = \coth K - \frac{1}{K}, \quad K = -\frac{2JS(S+1)}{kT}. \quad (5)$$

Величина взаємодії в ланцюжку підтверджується даними для магнітного внеску в теплоємність кристала. Залежність $C_{\text{mag}}(T)$ кристала при $T > 10$ К добре співпадає з теплоємністю гейзенбергівського ланцюжка спінів $S = 3/2$ з обмінною взаємодією в ланцюжку $J/k = 4,8$ К (Рис. 3,б). Додаткова оцінка $|J'/k|$ за допомогою виразу (6), використовуючи $J/k = 4,8$ К та $T_N = 6,2$ К або $8,8$ К, дала значення $0,3$ К та $0,4$ К, відповідно, які узгоджуються зі значенням, отриманим при аналізі магнітної сприйнятливості кристала.

$$|2J'| = \frac{T_N}{1,28z' \sqrt{\ln \frac{5,8 \cdot 2J}{T_N}}} \quad (6)$$

Особливості на залежностях $\chi(T)$ та $C(T)$ при температурах $6,2$ К та $8,8$ К є проявами антиферромагнітного упорядкування в кожній структурній модифікації кристала $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$. Проведені в цій роботі структурні дослідження та літературні дані щодо структури РЗ хромоборатів виявили, що параметри як ромбоєдричної так і моноклінної ґраток і, як наслідок, Cr-Cr відстані в кристалах РЗ хромоборатів слабо змінюються в ряду рідкісноземельних іонів, що повинно проявлятися в існуванні більш менш стабільної T_N для кожної з фаз. Використовуючи літературні дані щодо магнітних властивостей кристала $\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4$ з ромбоєдричною структурою ($T_N = 9,8$ К) для якого спостерігається індукований магнітним полем фазовий перехід ($H_{\text{SR}} = 4,7$ Тл при $T = 1,9$ К) та результати вимірів залежностей $M(H)$ кристала $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при 2 К та $7,5$ К для $H//a^*$ (вставка на Рис. 3,б), можна дійти висновку, що ромбоєдрична фаза лантанового хромоборату упорядковується при $T_{N1} = 8,8$ К та в ній відбувається фазовий перехід в полі $5,6$ Тл при 2 К (поле переходу збільшується при підвищенні температури), а моноклінна фаза упорядковується при $T_{N2} = 6,2$ К та в ній відбувається фазовий перехід в полі $2,4$ Тл при 2 К.

У п'ятому розділі «Магнітні, резонансні, теплові властивості та магнітоелектричний ефект в монокристалі $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ » представлено результати всебічних досліджень монокристала $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ з акцентом на його магнітних властивостях. Викладено аналіз експериментальних даних, що проводився з урахуванням низької розмірності хромової підсистеми кристала, та літературних даних щодо особливостей Cr-Cr та Cr-Gd обмінних взаємодій.

При $T > 30$ К для магнітної сприйнятливості $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ виконується закон Кюрі-Вейса з параметрами: $\theta = +7 \pm 1$ К та $\mu = 10,6 \pm 0,1 \mu_B$. Теоретично розрахована за допомогою виразу $\mu = \sqrt{3g_{\text{Cr}}^2 S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}}+1) + g_{\text{Gd}}^2 S_{\text{Gd}}(S_{\text{Gd}}+1)} \mu_B = 10,4 \mu_B$ величина ефективного моменту для $S_{\text{Cr}} = 3/2$, $S_{\text{Gd}} = 7/2$ та $g_{\text{Cr}} = g_{\text{Gd}} = 2$ добре узгоджується з експериментально отриманим значенням. В той самий час парамагнітна температура Кюрі відрізняється від даних для інших РЗ

хромоборатів не тільки величиною, а навіть знаком ($\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4$ $\theta = -21,9$ К та $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ $\theta = -23$ К), що вказує на феромагнітний характер Cr-Gd обмінної взаємодії в кристалі $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$.

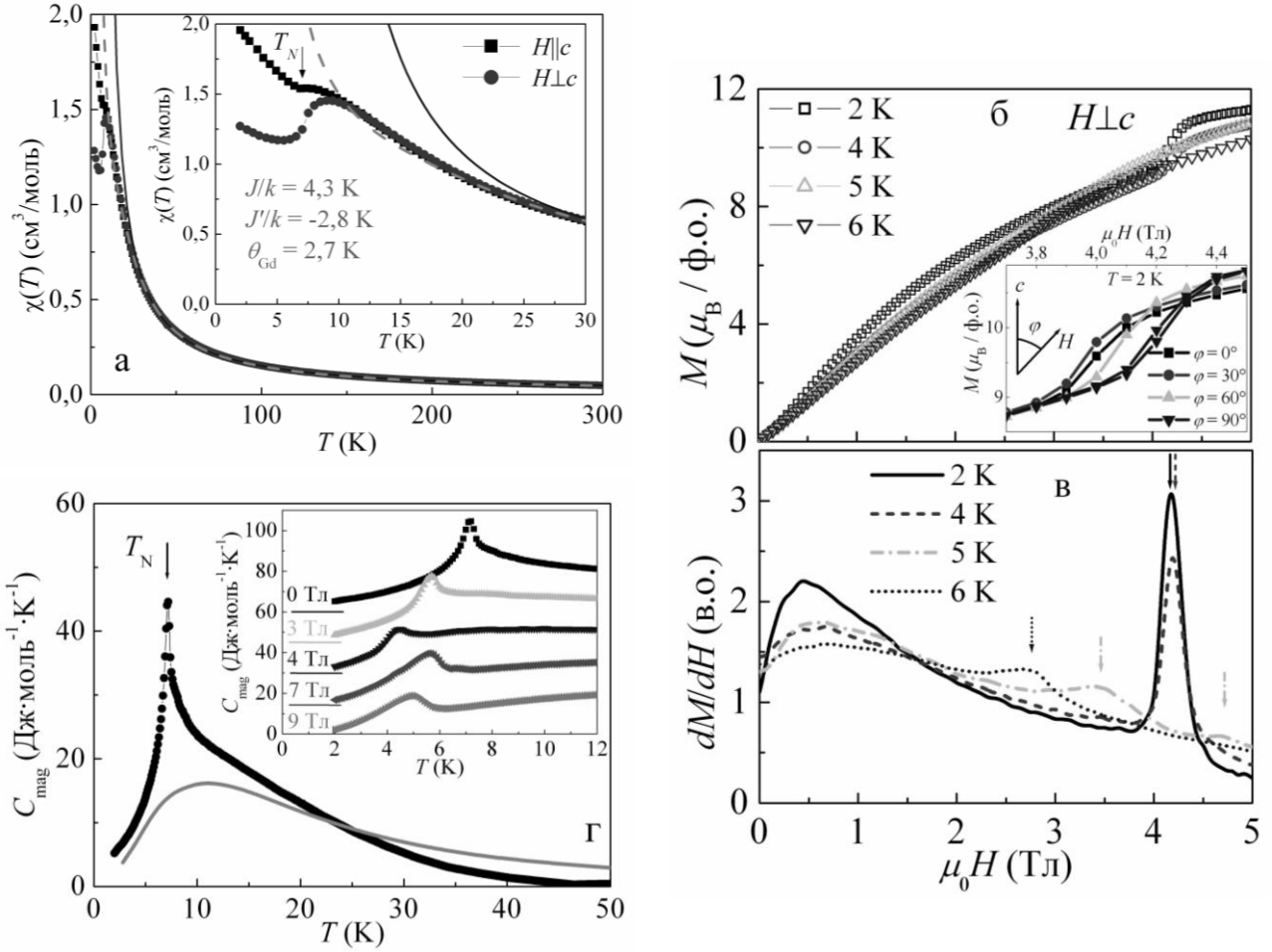


Рис. 4. а – Магнітна сприйнятливість $\chi(T)$ монокристалу $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ для $H||c$ та $H\perp c$. Суцільна та штрихова лінії – апроксимація $\chi(T)$ за допомогою закону Кюрі-Вейса та виразу (7), відповідно. б – Залежності $M(H)$ виміряні при 2, 4, 5 та 6 К для $H\perp c$. На вставці – залежності $M(H)$ в околі фазового переходу при 2 К для різних орієнтацій поля відносно осі c . в – Похідні залежностей $M(H)$. г – Магнітна теплоємність $C_{\text{mag}}(T)$. Лінія – теплоємність гейзенберґівського ланцюжка спінів $S = 3/2$ з $J/k = 4$ К. На вставці – $C_{\text{mag}}(T)$ для $H||a$.

Опис експериментальної залежності $\chi(T)$ також було виконано за допомогою наступного виразу:

$$\chi(T) = \frac{3\chi_{\text{ID}}(T)}{1 + \frac{2z'J'\chi_{\text{ID}}(T)}{N_A\mu_B^2g_{\text{Cr}}^2}} + \frac{N_A\mu_B^2g_{\text{Gd}}^2S_{\text{Gd}}(S_{\text{Gd}}+1)}{3k(T-\theta_{\text{Gd}})}, \quad (7)$$

де перший доданок враховує внесок в сприйнятливість від взаємодіючих ланцюжків іонів Cr^{3+} , а другий доданок – закон Кюрі-Вейса, за допомогою якого враховується внесок від Gd підсистеми. Параметр θ_{Gd} покликаний врахувати Cr-Gd взаємодію, оскільки взаємодією в Gd підсистемі можна знехтувати. Такий підхід є цілком виправданим коли $J_{\text{Cr-Gd}} \rightarrow 0$ ($\theta_{\text{Gd}} \rightarrow 0$) та/або ефективний магнітний момент рідкісноземельного іона не надто великий у порівнянні з моментом трьох іонів Cr^{3+} . У випадку $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ такий підхід у

поєднанні з даними для залежності константи Cr-Cr обмінної взаємодії від відстані між іонами хрому дозволив визначити лише знаки констант внутрішньоланцюжкової (АФМ), міжланцюжкової Cr-Cr (ФМ) та Cr-Gd (ФМ) обмінних взаємодій в кристалі. Дані з магнітної теплоємності $C_{\text{mag}}(T)$ підтвердили антиферромагнітний характер взаємодії в ланцюжках (Рис. 4,г) та дозволили грубо оцінити її величину ($J/k = 4 \pm 1$ К), а модуль міжланцюжкової взаємодії ($J'/k = -0,5 \pm 0,1$ К) було оцінено за допомогою виразу (6).

Особливості на залежностях $\chi(T)$ та $C(T)$ при температурі 7,15 К є проявами антиферромагнітного упорядкування в кристалі $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$.

Польові залежності намагніченості $M(H)$ монокристала $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ та їх похідні для 2, 4, 5 та 6 К при $H \perp c$ зображені на Рис. 4,б,в. Залежності $M(H)$, виміряні при 2 та 4 К, демонструють стрибок намагніченості в полі $H_{\text{SR}} = 4,2$ Тл, який є проявом спін-переорієнтаційного фазового перетворення. Цей перехід спостерігається для всіх напрямків поля відносно осей кристалу, для яких проводилися виміри (див. вставку на Рис.4,б). Поле переходу при цьому змінюється у межах 3,9–4,2 Тл та демонструє невеликий гістерезис, що вказує на перший рід цього переходу. Перехід існує до деякої критичної температури між 4 та 5 К після чого перетворюється на два переходи іншої природи (Рис.4,в). Залежності $M(H)$ є ізотропними до спін-переорієнтаційного переходу, а в полях $H > H_{\text{SR}}$ спостерігається невелика розбіжність між $M(H)$, виміряними для різних орієнтацій поля відносно осі c кристала. Ефективне обмінне поле $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ можна оцінити за допомогою екстраполяції лінійною функцією частини $M(H)$ для 2 К після переходу ($H > 4,5$ Тл) до намагніченості насичення $M_{\text{sat}} = 16 \mu_B/\text{ф.о.}$, яке відбувається при $2H_E \approx 17 \pm 1$ Тл.

Резонансні властивості монокристала $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при 4,2 К в полі $H < H_{\text{SR}}$ добре описуються в рамках моделі для двохпідграткового антиферромагнетика з анізотропією типу «легка площина» (вирази 8 та 9), яка співпадає з площиною ab кристала (див. вставку на Рис. 5,а). Для $H \parallel c$ виявлено щілину в спектрі спінових хвиль величиною $\Delta = 25,5 \pm 0,5$ ГГц. Оцінено величину ефективного поля анізотропії $|H_A| = 0,05 \pm 0,01$ Тл. Отримане значення гіромагнітного відношення $\gamma = 27,9 \pm 0,3$ ГГц/Тл відповідає величині g -фактора $g = 2,00 \pm 0,02$. Знайдені при $H < H_{\text{SR}}$ моди АФМР зберігаються і при $H > H_{\text{SR}}$, але при цьому вони зміщуються по полю. Необхідно відзначити, що після спін-переорієнтаційного переходу не з'являється жодної нової резонансної моди. Не було виявлено також ознак додаткової анізотропії в легкій площині.

$$H \parallel c \quad \frac{\nu_{\parallel}}{\gamma} = \sqrt{2H_E |H_A| + \frac{2H_E(2H_E - |H_A|)}{(2H_E - |H_A|)^2} H^2}, \quad (8)$$

$$H \perp c \quad \frac{\nu_{\perp}}{\gamma} = H \sqrt{1 + \frac{|H_A|}{2H_E}}. \quad (9)$$

При 4,2 К для кристала $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ була виміряна електрична поляризація вздовж осі a кристала в імпульсному магнітному полі різної амплітуди для $H \parallel a$ (Рис. 5,а). На початковій ділянці залежності $\Delta P_a(H_a)$ спостерігається швидке зростання поляризації, що корелює з поведінкою $\Delta P_a(H_a)$ для $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$.

Отримані дані з електричної поляризації в кристалі $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ є порівнянними за порядком величини з поляризацією, що спостерігається в $\text{YFe}_3(\text{VO}_3)_4$ та $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ (~ 10 мкКл/м²). Спін-переорієнтаційний перехід проявляється на залежності $\Delta P_a(H_a)$ у вигляді стрибка електричної поляризації. Насичення поляризації спостерігається в полі приблизно 10,5 Тл, що вказує на перехід в повністю насичений парамагнітний стан. Ненульове значення електричної поляризації в насиченому парамагнітному стані вказує на відсутність центра симетрії в кристалі та підтверджує ромбоєдричну структуру кристала.

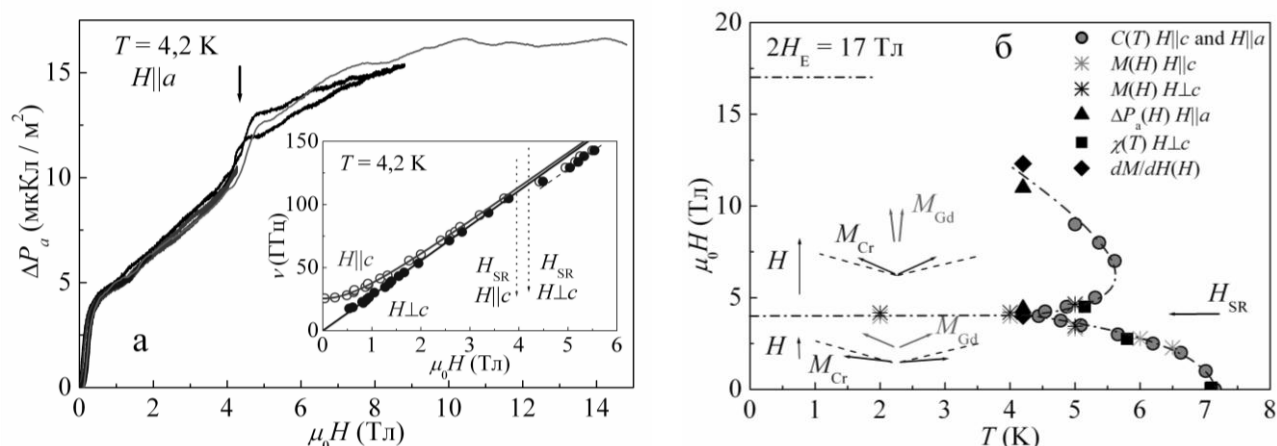


Рис. 5. а – Електрична поляризація $\Delta P_a(H_a)$ індуквана магнітним полем в $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при 4,2 К для $H||a$. На вставці – частотно-польова залежність мод АФМР в $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при 4,2 К. Суцільні лінії – розрахунок. б – Магнітна H - T фазова діаграма $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$.

Використовуючи експериментальні дані було побудовано магнітну H - T фазову діаграму монокристала $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ (Рис. 5,б). Магнітні властивості гадолінієвого хромобората майже ізотропні, тому фазова діаграма також є ізотропною. Температура антиферромагнітного упорядкування сильно та немонотонно залежить від величини зовнішнього магнітного поля, досягаючи локального мінімуму 4,45 К в магнітному полі $H \approx H_{\text{SR}}$ (від 3,9 Тл до 4,2 Тл в залежності від орієнтації поля). При температурі нижче 4,45 К в кристалі відбувається спін-переорієнтаційний фазовий перехід першого роду в магнітному полі H_{SR} , величина якого не залежить від температури. Аналіз експериментальних даних з АФМР показує, що в кристалі $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ в магнітоупорядкованому стані реалізується анізотропія типу «легка площина». Існування індукованого магнітним полем фазового переходу для всіх напрямків поля в кристалі вимагає присутності в виразі для енергії анізотропії не тільки одновісної складової але й членів більш високих порядків, хоча б і малих за величиною. Ця додаткова анізотропія може бути пов'язана з частковою невеликою «розморозкою» орбітального моменту іона Cr^{3+} . Природа цього ФП пов'язана саме з особливостями в підсистемі іонів хрому, оскільки подібний перехід також спостерігається для ромбоєдричних хромоборатів з немагнітним (La^{3+}) або слабомагнітним (Eu^{3+}) РЗ іонами.

У шостому розділі «Магнітні та теплові властивості, магнітоелектричний ефект в кристалах $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ та $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ »

представлено результати дослідження магнітних властивостей кристалів РЗ хромоборатів з сильноанізотропними іонами Tb^{3+} та Dy^{3+} .

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристала $TbCr_3(VO_3)_4$ виміряні в магнітному полі 0,1 Тл для орієнтацій $H||c$ та $H\perp c$ демонструють сильну анізотропію завдяки присутності в кристалі ізінгівського магнітного іона Tb^{3+} (при 10 К $\chi_{||}/\chi_{\perp} \approx 23$). Кристал упорядковується антиферромагнітно при $T_N = 8,8$ К, а при $T_{SR} = 5$ К ($H = 0,1$ Тл) відбувається спонтанний спін-переорієнтаційний фазовий перехід із антиферромагнітного стану з анізотропією типу «легка площина» в антиферромагнітний стан з анізотропією типу «легка вісь» при охолодженні зразка (Рис. 6,а).

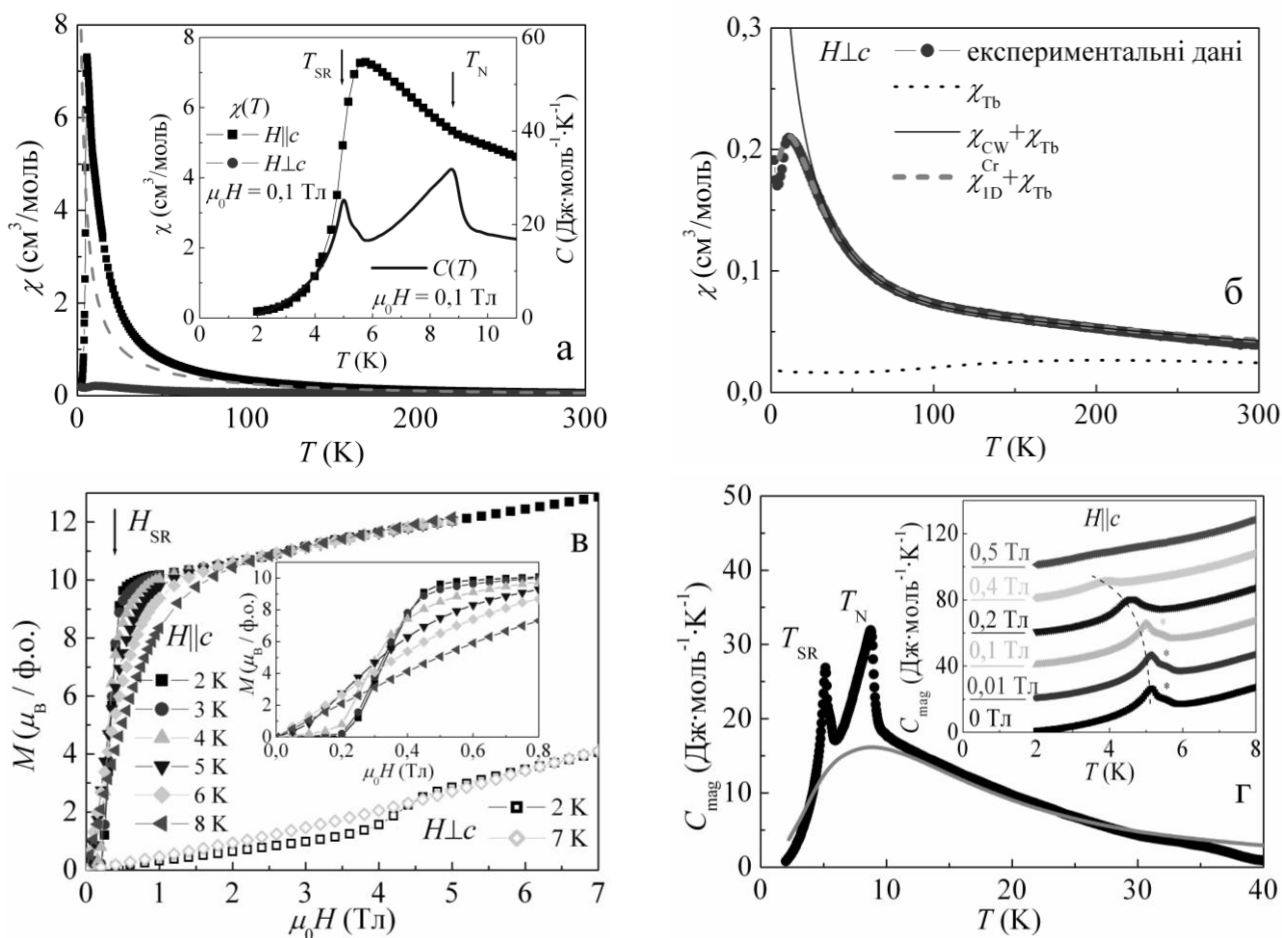


Рис. 6. а – Магнітна сприйнятливість $\chi(T)$ монокристала $TbCr_3(VO_3)_4$ для $H||c$ та $H\perp c$. Штрихова лінія – $\chi(T)$ монокристала $TbAl_3(VO_3)_4$ для $H||c$. Лінія – температурна залежність теплоємності $C(T)$. б – $\chi(T)$ для $H\perp c$. Пунктирна лінія – $\chi_{Tb}(T)$ $TbAl_3(VO_3)_4$ для $H\perp c$. Суцільна та штрихова лінії – результати розрахунків. в – Намагніченість $M(H)$ монокристала $TbCr_3(VO_3)_4$. г – Магнітна теплоємність $C_{mag}(T)$. Лінія – теплоємність ланцюжка спінів $S = 3/2$ з $J/k = 3,2$ К. На вставці – залежності $C_{mag}(T)$ для $H||c$.

Аналіз $\chi(T)$ монокристала $TbCr_3(VO_3)_4$ при $T > T_N$ проводився для залежності, виміряної в магнітному полі $H\perp c$, оскільки при такій орієнтації внесок в сприйнятливість від тербієвої підсистеми мінімальний. У грубому наближенні Cr-Tb взаємодією в цьому випадку можна знехтувати та розглядати магнітну сприйнятливість кристалу як суму внесків від двох не взаємодіючих

підсистем, використавши при цьому дані для магнітної сприйнятливості ізоструктурного кристалу $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$ у якості внеску від тербієвої підсистеми $\chi_{\text{Tb}}(T)$. Внесок від підсистеми іонів хрому можна врахувати за допомогою закону Кюрі-Вейса чи виразу (4). У першому випадку добрий опис експериментальних даних було отримано для наступних параметрів: характерний для іона Cr^{3+} ефективний магнітний момент $3,87 \mu_{\text{B}}/\text{Cr}^{3+}$ та парамагнітна температура Кюрі $\theta = -8 \pm 1 \text{ K}$ (суцільна лінія на Рис. 6,б). Найкраща апроксимація експериментальних даних для магнітної сприйнятливості тербієвого хромоборату за допомогою виразу (4) з урахуванням внеску від тербієвої підсистеми була отримана для антиферомагнітної внутрішньоланцюжкової обмінної взаємодії величиною $J/k = 3,2 \text{ K}$ та феромагнітної міжланцюжкової взаємодії $J'/k = -0,7 \text{ K}$ (штрихова лінія на Рис. 6,б). Оцінка модуля міжланцюжкової взаємодії за допомогою (6), використовуючи $T_{\text{N}} = 8,8 \text{ K}$ та $J/k = 3,2 \text{ K}$, дала значення $|J'/k| = 0,5 \text{ K}$, що не на багато відрізняється від отриманого в результаті апроксимації. Дані з магнітної теплоємності $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ підтверджують величину та знак обмінної взаємодії в ланцюжку (Рис. 6,г). Співставлення залежностей $\chi(T)$ кристалів $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$ та $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ ($H||c$) вказує на феромагнітний характер Cr-Tb взаємодії (Рис. 6,а).

На рисунку 6,в показано польові залежності намагніченості $M(H)$ монокристала $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при 2, 3, 4, 5, 6 та 8 К ($H||c$) та при 2 і 7 К ($H \perp c$). Для $H||c$ при $T \leq 5 \text{ K}$ спостерігається спін-переорієнтаційний перехід в полі H_{SR} , яке змінюється від 0,34 до 0,13 Тл при збільшенні температури від 2 до 5 К. Після переходу тербієва підсистема є повністю намагніченою вздовж осі c , а підсистема іонів Cr^{3+} утворює кутову магнітну фазу. Екстраполюючи залежність $M(H)$, виміряну при 2 К для $H||c$, вище 4 Тл прямою лінією до величини $M_{\text{sat}} = 17 \mu_{\text{B}}/\text{ф.о.}$, можна оцінити величину ефективного обмінного поля для $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ ($2H_{\text{E}} \approx 17\text{--}18 \text{ Тл}$). При $T = 2 \text{ K}$ в магнітному полі 4,2 Тл ($H \perp c$) в кристалі $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ спостерігається фазовий перехід із легковісного антиферомагнітного стану в кутовий стан. Можна вважати, що орієнтація підґраток Tb практично не змінюється, а підсистема Cr перебудовується в кутову фазу.

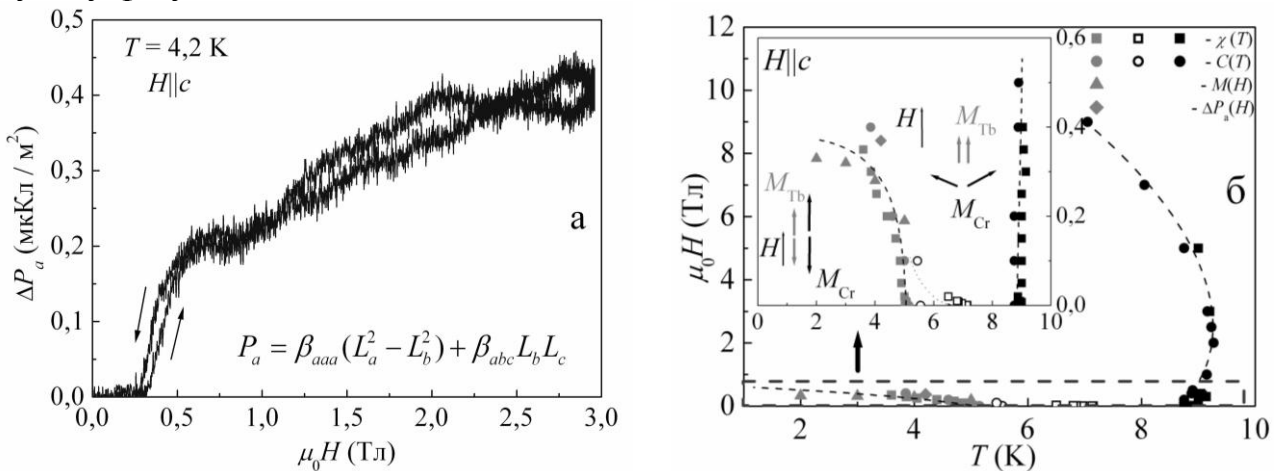


Рис. 7. а – Електрична поляризація вздовж осі a $\Delta P_a(H_c)$ в $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при 4,2 К для $H||c$. б – Магнітна H – T фазова діаграма $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ для $H||c$.

Результати дослідження електричної поляризації вздовж осі a кристала $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при $H\parallel c$ та $T = 4,2$ К представлені на Рис. 7,а. Поки зразок перебуває у легковісному антиферомагнітному стані ($H < 0,35$ Тл) поляризація відсутня, як і передбачається для квадратичного магнітоелектричного ефекту в кристалах з точковою групою 32 (вираз на Рис. 7,а), оскільки вектор антиферомагнетизму є колінеарним з віссю c кристалу. В результаті спін-переорієнтаційного переходу з'являються компоненти вектора антиферомагнетизму в площині ab кристалу і, як наслідок, виникає електрична поляризація.

Використовуючи результати проведених досліджень монокристала $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$, було побудовано магнітну H – T фазову діаграму вказаного кристала для $H\parallel c$ (Рис. 7,б). В області $T < 5,15$ К та $H < 0,5$ Тл в кристалі реалізується легковісна антиферомагнітна структура, яка схематично представлена на фазовій діаграмі. Переважну частину магнітоупорядкованої області фазової діаграми займає легкоплощинна антиферомагнітна фаза. В цій фазі тербієва підсистема практично повністю насичується в полях до 1 Тл, а підсистема хрому формує лекоплощинний антиферомагнітний стан. Існують експериментальні свідчення (подвійна особливість на $C_{\text{mag}}(T)$, див. вставку на Рис. 6,г), що перехід із легковісного в лекоплощинний стан в полях до 0,1 Тл має складний характер.

Враховуючи те, що іон Dy^{3+} як і Tb^{3+} має сильну аксіальну магнітну анізотропію в цих кристалах, для $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ слід очікувати, що магнітні властивості будуть якісно подібні до властивостей $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$. Залежності $\chi(T)$ для $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ не описуються законом Кюрі-Вейса, а їх аналіз ускладнений двофазністю зразка та відсутністю інформації щодо параметрів кристалічного поля для іона Dy^{3+} в обох структурних модифікаціях. В ромбоєдричній фазі антиферомагнітне упорядкування настає при $T_{\text{N}1} = 9,1$ К, а в моноклінній – при $T_{\text{N}2} = 7,5$ К (Рис. 8,а).

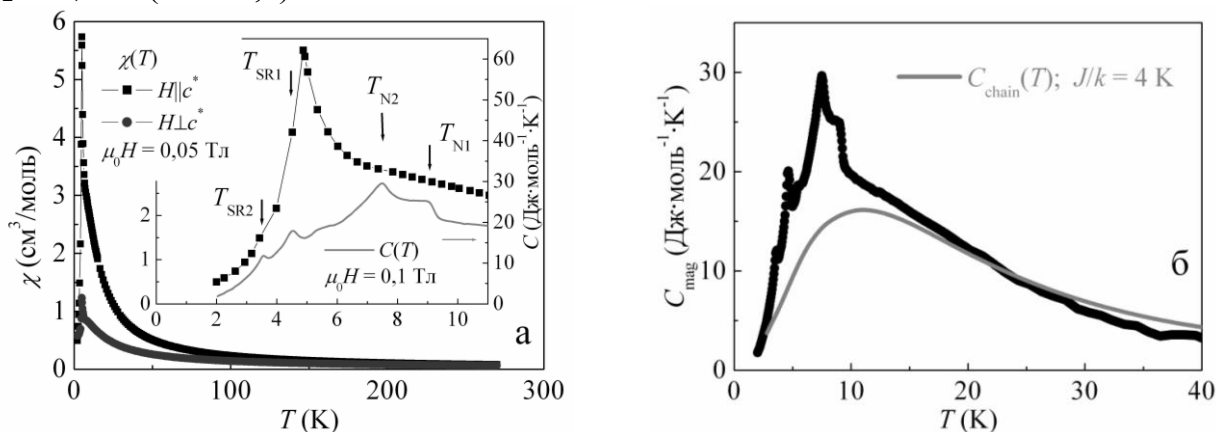


Рис. 8. а – Магнітна сприйнятливості $\chi(T)$ кристала $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ для $H\parallel c^*$ та $H\perp c^*$. Лінія – теплоємності $C(T)$ кристала. б – Магнітна теплоємність $C_{\text{mag}}(T)$. Лінія – теплоємність ланцюжка спінів $S = 3/2$ з $J/k = 4$ К.

Спонтанний спін-переорієнтаційний фазовий перехід у антиферомагнітну фазу з анізотропією типу «легка вісь» відбувається в обох структурних модифікаціях при дещо різних температурах ($T_{\text{SR}1} = 4,6$ К та $T_{\text{SR}2} = 3,6$ К). Температура спін-переорієнтаційного переходу зменшується при зростанні

величини магнітного поля. Аналіз залежності $C_{\text{mag}}(T)$ дозволив оцінити ефективну обмінну взаємодію в ланцюжках хрому $J/k \approx 4$ К. Оцінка модуля взаємодії між ланцюжками за допомогою виразу (6) дає величину 0,5 К.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу задачу в області фізики магнетизму а саме: експериментально виявлено особливості антиферомагнітного резонансу і магнітних фазових переходів в монокристалі празеодимового фероборату та хромоборатах із лантаном, гадолінієм, тербієм та диспрозієм. Основні результати, що отримані в дисертаційній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Встановлено, що спін-переорієнтаційний фазовий перехід в монокристалі $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, індукований зовнішнім магнітним полем вздовж легкої осі магнітної анізотропії, є переходом першого роду, і за результатами антиферомагнітного резонансу визначено величину ефективного поля магнітної анізотропії та оцінено внесок в неї празеодимової підсистеми кристалу.

2. Виявлено, що спінове впорядкування в рідкісноземельних хромоборатах $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ з $R = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$ та Dy є антиферомагнітним та визначено температури їх переходу до антиферомагнітного стану. Показано, що хромову підсистему цих кристалів можна представити як систему взаємодіючих між собою ланцюжків спінів $S=3/2$ із десятиразовим співвідношенням величин констант антиферомагнітної внутрішньоланцюжкової та феромагнітної міжланцюжкової обмінної взаємодії, а обмінна взаємодія між хромовою та рідкісноземельною підсистемами має феромагнітний характер.

3. Виявлено, що кристал $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ в магнітоупорядкованому стані є антиферомагнетиком зі слабкою анізотропією типу «легка площина». Показано, що магнітне поле індукує в кристалі спін-переорієнтаційний фазовий перехід при будь-якій орієнтації магнітного поля та побудовано магнітну $H-T$ фазову діаграму кристала.

4. Показано, що в кристалах $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ при низьких температурах реалізується антиферомагнітний стан з магнітною анізотропією типу «легка вісь». Встановлено, що при зростанні температури відбувається спонтанний спін-переорієнтаційний фазовий перехід в антиферомагнітну фазу з анізотропією типу «легка площина», яка існує до температури магнітного упорядкування кристалів. Для кристалу $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ побудовано магнітну $H-T$ фазову діаграму при орієнтації магнітного поля вздовж осі анізотропії.

5. В рідкісноземельних хромоборатах $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ вперше виявлено індуковану магнітним полем електричну поляризацію, яка відсутня в низькотемпературній антиферомагнітній фазі $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Antiferromagnetic resonance in crystalline $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / A.N. Bludov, V.A. Pashchenko, M.I. Kobets, V.A. Bedarev, D.N. Merenkov, S.L. Gnatchenko, and I.A. Gudim. // Low Temp. Phys. – 2018. – V. 44, № 2. – P. 139–143.

2. Magnetic properties of a $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / **A.N. Bludov**, Yu.O. Savina, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, V.V. Mal'tsev, N.N. Kuzmin, and N.I. Leonyuk. // *Low Temp. Phys.* – 2018. – V. 44, № 5. – P. 423–427.
3. The magnetic properties of the $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal / **A.N. Bludov**, Yu.O. Savina, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, I.V. Kolodiy, V.V. Mal'tsev, N.N. Kuzmin, and N.I. Leonyuk. // *Low Temp. Phys.* – 2020. – V. 46, № 6. – P. 767–770.
4. Magnetic properties of $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ / **A.N. Bludov**, Yu.O. Savina, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, T. Zajarniuk, A. Lynnyk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, I.V. Kolodiy, V.V. Mal'tsev, N.N. Kuzmin, and N.I. Leonyuk. // *Low Temp. Phys.* – 2020. – V. 46, № 7. – P. 829–836.
5. Growth and spectroscopic and magnetic properties of $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals / N.N. Kuzmin, V.V. Mal'tsev, E.A. Volkova, N.I. Leonyuk, K.N. Boldyrev, **A.N. Bludov**. // *Inorg. Mater.* – 2020. – V. 56, № 8. – P. 828–835.
6. Features of magnetic and magnetoelectric properties, H – T phase diagram of $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ / **A. Bludov**, Yu. Savina, M. Kobets, V. Khrustalyov, V. Savitsky, S. Gnatchenko, T. Zajarniuk, A. Lynnyk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, V. Mal'tsev, N. Kuzmin, and N. Leonyuk. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – V. 512, – P. 167010-1 – 167010-11.
7. Magnetic properties and H – T phase diagram of $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ / **A. Bludov**, Yu. Savina, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, T. Zajarniuk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk. // “Low Temperature Physics”: VII International Conference for Young Scientists, June 6–10, 2016: book of abstracts – Ukraine, Kharkiv, 2016. – P. 78.
8. AFMR study of single crystal $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / **A. Bludov**, Yu. Savina, M. Kobets, V. Pashchenko, S. Gnatchenko. // “Low Temperature Physics”: VIII International Conference for Professionals and Young Scientists, May 29 – June 2, 2017: book of abstracts – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 83.
9. Антиферромагнітний резонанс в кристалі $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ / **О.М. Блудов**, Ю.О. Савіна, М.І. Кобець, В.О. Пащенко. // XIII Міжнародна наукова конференція “Фізичні явища в твердих тілах”, 5–8 грудня 2017 р.: тези доповідей – Україна, Харків, 2017. – С. 121.
10. Magnetic, resonance and thermal properties of $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ / **A. Bludov**, Yu. Savina, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, T. Zajarniuk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, N. Kuzmin, V. Mal'tsev, N. Leonyuk. // “Low Temperature Physics”: IX International Conference for Professionals and Young Scientists, June 4–8, 2018: book of abstracts – Ukraine, Kharkiv, 2018. – P. 77.
11. Magnetic properties and H – T phase diagram of $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ / **A. Bludov**, Yu. Savina, M. Kobets, V. Khrustalyov, V. Savitsky, V. Pashchenko, T. Zajarniuk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, I. Kolodiy, V. Mal'tsev, N. Kuzmin, and N. Leonyuk. // “Low Temperature Physics”: X International Conference for Professionals and Young Scientists, June 3–7, 2019: book of abstracts – Ukraine, Kharkiv, 2019. – P. 65.
12. Раствор-расплавная кристаллизация, оптические, магнитные характеристики кристаллов $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ / Н.Н. Кузьмин, К.Н. Болдырев, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, **А.Н. Блудов**. // XXV Международная

конференція “Оптика и спектроскопия конденсированных сред”, 22–28 сентября 2019 г.: материалы конференции – Россия, Краснодар, 2019. – С. 476–478.

13. Magnetic properties of the $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal / Yu.O. Savina, **A.N. Bludov**, V.O. Pashchenko, I.V. Kolodiy, V.V. Mal'tsev, N.I. Leonyuk, N.N. Kuzmin // Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізики твердого тіла та статистичної фізики”, 14–15 вересня 2020 р.: тези доповідей – Київ, Україна, 2020. – С. 58.
14. Magnetic properties of $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ / Yu.O. Savina, **A.N. Bludov**, V.O. Pashchenko, T. Zajarniuk, A. Lynnyk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, I.V. Kolodiy, V.V. Mal'tsev, N.I. Leonyuk, N.N. Kuzmin // Міжнародна конференція “Сучасні проблеми фізики твердого тіла та статистичної фізики”, 14–15 вересня 2020 р.: тези доповідей – Київ, Україна, 2020. – С. 62.

АНОТАЦІЯ

Блудов О.М. Особливості резонансних властивостей та магнітних фазових перетворень в празеодимовому феробораті та рідкісноземельних хромоборатах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню особливостей магніторезонансних властивостей та магнітних фазових перетворень в кристалах празеодимового фероборату та рідкісноземельних хромоборатах з La, Gd, Tb та Dy. Для кристала $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ визначено величину ефективного поля магнітної анізотропії та оцінено внесок в неї від празеодимової підсистеми. Встановлено, що фазовий перехід, індукований зовнішнім магнітним полем, є переходом першого роду. Виявлено, що спінове впорядкування в сполуках $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ з R = La, Gd, Tb та Dy є антиферромагнітним та визначено температури Нееля. Показано, що хромову підсистему цих кристалів можна представити як систему антиферромагнітних ланцюжків спінів $S = 3/2$ з феромагнітною взаємодією між ланцюжками. В кристалах $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ і $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ при низьких температурах реалізується антиферромагнітний стан з магнітною анізотропією типу «легка вісь», а при зростанні температури відбувається спонтанний фазовий перехід в антиферромагнітну фазу з анізотропією типу «легка площина». Для $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ та $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ побудовані $H-T$ фазові діаграми та виявлено індуковану магнітним полем електричну поляризацію.

Ключові слова: рідкісноземельні фероборати та хромоборати, антиферромагнетики, спин-переорієнтаційні переходи, антиферромагнітний резонанс, електрична поляризація, взаємодіючі ланцюжки спінів.

АННОТАЦИЯ

Блудов А.Н. Особенности резонансных свойств и магнитных фазовых преобразований в празеодимовом ферроборате и редкоземельных хромоборатах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – магнетизм. – Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию особенностей магниторезонансных свойств и магнитных фазовых превращений в кристаллах празеодимового ферробората и редкоземельных хромоборатах с лантаном, гадолинием, тербием и диспрозией. Для кристалла $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ при помощи резонансной методики определена величина эффективного поля магнитной анизотропии при 4,2 К и оценен вклад в нее от празеодимовой подсистемы. Также установлено, что спин-переориентационный фазовый переход, индуцированный внешним магнитным полем, ориентированным вдоль легкой оси магнитной анизотропии, является переходом первого рода.

Обнаружено, что магнитное упорядочение в редкоземельных хромоборатах $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$ с лантаном, гадолинием, тербием и диспрозием является антиферромагнитным. Определены температуры Нееля для упомянутых кристаллов. Показано, что хромовую подсистему этих кристаллов можно представить как систему взаимодействующих между собой цепочек спинов $S = 3/2$ с антиферромагнитным внутрицепочечным обменным взаимодействием ($J/k = 4 \pm 1$ К) и ферромагнитным межцепочечным взаимодействием ($J'/k = -0,5 \pm 0,2$ К), а взаимодействие между хромовой и редкоземельной подсистемами имеет ферромагнитный характер.

Выявлено, что кристалл $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ в магнитоупорядоченном состоянии ($T < T_N = 7,15$ К) является антиферромагнетиком с магнитной анизотропией типа «легкая плоскость» ($|H_A| = 0,05 \pm 0,01$ Тл). Показано, что магнитное поле индуцирует в кристалле спин-переориентационный фазовый переход. Поле перехода незначительно зависит от ориентации внешнего магнитного поля относительно осей кристалла и изменяется в диапазоне 3,9–4,2 Тл. Выявлена сильная и немонотонная зависимость температуры магнитного упорядочения от величины магнитного поля. Построена магнитная H – T фазовая диаграмма кристалла $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$.

Показано, что в кристаллах $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при низких температурах и слабых магнитных полях реализуется антиферромагнитное состояние с магнитной анизотропией типа «легкая ось», а при увеличении температуры происходит спонтанный спин-переориентационный фазовый переход в антиферромагнитную фазу с анизотропией типа «легкая плоскость», которая существует до температуры магнитного упорядочения. Температура перехода зависит от внешнего магнитного поля и уменьшается с ростом поля. Для кристалла $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ построена магнитная H – T фазовая диаграмма для ориентации внешнего магнитного поля вдоль оси анизотропии.

Для кристаллов $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ выявлена индуцированная магнитным полем электрическая поляризация вдоль кристаллографической оси a кристалла, которая наблюдается в легкоплоскостной антиферромагнитной фазе и отсутствует в легкоосной фазе тербиевого хромобората.

Ключевые слова: редкоземельные ферробораты и хромобораты, антиферромагнетики, спин-переориентационные переходы, антиферромагнитный резонанс, электрическая поляризация, взаимодействующие цепочки спинов.

ABSTRACT

Bludov O.M. Features of resonant properties and magnetic phase transformations in praseodymium ferroborate and rare earth chromoborates. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics on specialty 01.04.11 – magnetism. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The dissertation is devoted to research of features of magnetic resonance and magnetic phase transformations in praseodymium ferroborate crystals and rare earth chromoborates with La, Gd, Tb and Dy. For the $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal, the value of the effective field of magnetic anisotropy was determined and the contribution to it from the praseodymium subsystem was estimated. It was also established that the phase transition induced by an external magnetic field is a first-order phase transition. It was found that the spin ordering in compounds $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ with $R = \text{La, Gd, Tb and Dy}$ is antiferromagnetic and Neel temperatures were determined. It was shown that the chromium subsystem of these crystals can be represented as a system of antiferromagnetic spin $S = 3/2$ chains with ferromagnetic interchain interactions. In $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ at low temperatures the antiferromagnetic state with “easy axis” magnetic anisotropy is realized, and there is a spontaneous phase transition to the antiferromagnetic phase with “easy plane” anisotropy as temperature rise. The H – T phase diagrams were constructed for $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals and magnetic field-induced electric polarization was detected.

Keywords: rare earth ferroborates and chromoborates, antiferromagnets, spin-reorientation transitions, antiferromagnetic resonance, electrical polarization, interacting spin chains.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 264-21.
Підписано до друку 07.04.2021. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ ®
ИЗДАТ 
ТИПОГРАФІЯ
www.stil-izdat.com