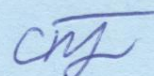


**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
імені Б. І. Веркіна**

ПОПЕРЕЖАЙ Сергій Миколайович



УДК 537.635, 537.622.3

**СПЕКТРАЛЬНІ ОСОБЛИВОСТІ СПІНОВИХ ТА ФОНОННИХ
ЗБУДЖЕНЬ В ПОДВІЙНИХ ЛУЖНО-РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ
МОЛІБДАТАХ ТА ЕРБІЄВОМУ АЛЮМОБОРАТІ**

01.04.11 – магнетизм

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі магнетизму Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, м. Харків.

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

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Самофалов Володимир Миколайович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут» МОН України,
провідний науковий співробітник кафедри
фізики металів та напівпровідників;

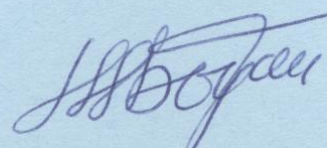
доктор фізико-математичних наук,
доцент **Ламонова Карина Валентинівна**,
Донецький фізико-технічний інститут імені
О.О. Галкіна НАН України (м. Київ),
провідний науковий співробітник відділу теорії
динамічних властивостей складних систем.

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, пр. Науки, 47.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, пр. Науки, 47.

Автореферат розісланий «09» квітня 2021 р.

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

 Богдан М. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Подвійні лужно-рідкісноземельні молібдати та борати з перехідними іонами привертають до себе увагу насамперед перспективами їх практичного застосування. Вони широко використовуються в якості нелінійно-оптичних, люмінесцентних та лазерних матеріалів. Крім того, ці матеріали можуть бути застосовані для магнітного охолодження завдяки виявленому в них гігантському магнетокалоричному ефекту. У боратах було знайдено також істотний магнітоелектричний ефект, який відкриває ще одну можливість практичного застосування цих матеріалів.

Подвійні молібдати мають шарувату структуру, і фононні моди, пов'язані з коливаннями шарів (шарових пакетів), потрапляють в далеку інфрачервону (терагерцову) область спектра, яка має важливе наукове і прикладне значення. Прояви таких низькочастотних фононних збуджень можна очікувати в цілому ряді подвійних молібдатів, таких як $AR(\text{MoO}_4)_2$ з $A = \text{Cs}, \text{K}$; $R = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$. Дослідження спектрів пропускання цих матеріалів в інфрачервоній (ІЧ) області можуть надати нову інформацію про механізми формування низькочастотних фононних збуджень в шаруватих кристалах.

Низька симетрія кристалічного поля лігандів для рідкоземельного іона в багатьох подвійних молібдатах обумовлює сильну анізотропію магнітних властивостей, саме через це цілий ряд таких сполук можна віднести до ізінгівських магнетиків. У подібних кристалах, наприклад, в етілсульфаті тулію $\text{Tm}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ і подвійному калій-тербієвому вольфраматі $\text{KTb}(\text{WO}_4)_2$ яскраво проявляється спін-кластерний резонанс – у вигляді виникнення додаткових ліній в спектрі електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Для сильно анізотропних магнітних систем, таких як подвійні молібдати і рідкісноземельні алюмоборати, згідно з раніше отриманими даними оптичних і резонансних досліджень можна очікувати виявлення спін-кластерного резонансу. Дослідження резонансних властивостей можуть дати нову додаткову інформацію про природу спін-кластерного резонансу в цих сполуках з рідкісноземельними іонами.

Таким чином, можливості використання подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатів та рідкісноземельних алюмоборатів як функціональних матеріалів визначають інтерес до дослідження їх магнітних та оптичних властивостей, що обумовлює **актуальність** даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі магнетизму Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І.Веркіна НАН України в рамках тематичного плану ФТІНТ НАНУ за відомчими тематиками: «Низькотемпературні властивості мультифероїків та структурованих і металоорганічних магнетиків» (шифр теми 1.4.10.4.11, державний реєстраційний номер 0107U000940, термін виконання 2007 – 2011 рр.), «Низькотемпературні магнітні та оптичні властивості фероїків» (шифр теми

1.4.10.4.12, державний реєстраційний номер 0112U002636, термін виконання 2012 – 2016 рр.), «Фізичні властивості магнетоконцентрованих сполук і штучних структур з конкуруючими взаємодіями» (шифр теми 1.4.10.4.13, державний реєстраційний номер 0117U002288, термін виконання 2017 – 2021 рр.).

Мета і завдання досліджень. Метою дисертаційної роботи є виявлення особливостей резонансних властивостей і спин-спінової взаємодії в рідкісноземельних молібдатах і алюмобораті та опис механізмів формування низькочастотного коливального спектру в подвійних молібдатах.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувались наступні **завдання**:

- вивчити ІЧ-спектри пропускання світла в калієвій підродині подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$), запропонувати ефективну модель, що добре описує низькочастотну область коливальних спектрів цих кристалів.
- дослідити еволюцію спектрів ЕПР іона Tm^{3+} в монокристалі $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ в широкому діапазоні магнітних полів і частот спостереження, побудувати частотно-польову залежність ліній поглинання спектра ЕПР.
- вивчити вплив ефектів ближнього магнітного порядку на резонансні і теплові властивості в монокристалі $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Об'єктом дослідження дисертаційної роботи є низькочастотні спінові і фононні збудження в калієвій підродині подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) та ербієвому алюмобораті $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Предметом дослідження є спектроскопічні властивості калієвої підродини подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) при низьких температурах, а також магнітні кореляції між рідкісноземельними іонами в подвійному калій-тулієвому молібдаті $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ та ербієвому алюмобораті $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань були використані три експериментальні методики: ІЧ-спектроскопія застосовувалась для дослідження калієвої підродини подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) в діапазоні $10\text{-}120\text{ см}^{-1}$; методом ЕПР вивчалися кристали $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$; також властивості ербієвого алюмобората досліджувалися калориметричним методом.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше спостережено потрійну структуру резонансної лінії поглинання іона Tm^{3+} в ЕПР спектрі монокристалу $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, поява якої пов'язана зі спин-спіновою взаємодією між іонами тулію і утворенням магнітних кластерів. Встановлено, що інтенсивність ліній-супутників в потрійній структурі зменшується при зростанні зовнішнього магнітного поля. Знайдено константи ефективної взаємодії в магнітних ланцюжках іонів Tm^{3+} .
2. Вперше виявлено потрійну структуру основної резонансної лінії іона Er^{3+} і додаткову слабкоінтенсивну лінію, що має g -фактор, вдвічі більший g -

фактора основної лінії в ЕПР спектрі монокристалу $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Показано, що спостережувані особливості спектрів ЕПР обумовлені проявами ближнього магнітного порядку в ербієвого алюмоборату.

3. Вперше визначено магнітний внесок в питому теплоємність ербієвого алюмоборату при низьких температурах. Показано, що температурна залежність магнітного внеску кількісно описується в рамках моделі, що враховує анізотропію спін-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами ербію, та знайдено параметри такої взаємодії.
4. Вперше запропоновано ефективну модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома різними пружними константами для розрахунку закону дисперсії низькочастотних коливальних мод шарових сполук по всій зоні Бріллюена. Показано, що така модель якісно описує експериментально отримані інфрачервоні спектри пропускання серії сполук $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Встановлено параметри загасання в таких кристалах.

Практичне значення результатів дисертації.

Отримані, в ході виконання дисертаційної роботи, результати мають фундаментальне значення, оскільки доповнюють та розширюють існуючі уявлення про властивості низькорозмірних систем. Отримані відомості про особливості спін-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами в кристалах сприяють розвитку теоретичних уявлень та створення нових мікроскопічних моделей для опису фізичних властивостей ізінговських і гейзенбергієвських магнетиків. Інформація про спін-спінову взаємодію може бути використана при створенні більш якісних лазерних робочих тіл на основі боратів та подвійних молібдатів. Запропонована модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома масами і двома пружними константами дозволяє визначати параметри пружної підсистеми кристалів. Дана модель носить загальний характер та може бути використана для дослідження інших шаруватих кристалів. Виявлення коливальних і обертальних мод в терагерцовій області спектра в кристалах калієвої підроддини подвійних молібдатів відкриває перспективи використання цих матеріалів в якості детекторів терагерцового випромінювання.

Особистий внесок здобувача. У всіх роботах, що були виконані у співавторстві і увійшли до дисертації, автор брав активну участь на всіх етапах наукового дослідження. Зокрема, дисертантом проведені експерименти з вивчення інфрачервоних спектрів пропускання світла подвійних калієво-рідкісноземельних молібдатів і спектрів надвисокочастотного пропускання подвійного калій-тулієвого молібдату. Здобувачем виконано обробку та аналіз даних результатів резонансних і калориметричних досліджень ербієвого алюмоборату. Автором знайдено закони дисперсії низькочастотних коливальних гілок шарових сполук по всій зоні Бріллюена, визначені пружні константи ґратки, швидкості звуку, частоти раманівських мод та встановлені параметри згасання в подвійних калієво-рідкісноземельних молібдатах і константи ефективної взаємодії в магнітних ланцюжках іонів тулію. Основні

результати були представлені дисертантом у вигляді доповідей на наукових семінарах, радах і конференціях. Таким чином, внесок автора є **визначальним**.

Апробація результатів дисертації. Матеріали, що містять основні результати дисертації, доповідались на наступних міжнародних наукових конференціях:

- XLIV Зимня Школа Петербургского института ядерной физики РАН, Гатчина. Секция Физики Конденсированного Состояния ФКС (28 февраля – 5 марта 2010, С.-Петербург, Россия).

- International Conference “Correlation Optics” (September 12 – 16, 2011, Chernivtsi, Ukraine).

- International Conference “Critical Phenomena under Extreme Impact” (September 10 – 13, 2012, Kharkiv, Ukraine).

- XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 22 – 29, 2013, Beregove, Ukraine).

- 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (September 14 – 19, 2014, USA, Tucson, Arizona).

- The sixth international workshop on Optical Terahertz Science and Technology (March 8 – 13, 2015, San Diego, California, USA).

- 11th International Conference on Research in High Magnetic Fields (July 1 – 4, 2015, Grenoble, France).

- XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 27 – October 4, 2015, Chynadiyovo, Ukraine).

- VII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics” (June 6 – 10, 2016, Kharkiv, Ukraine).

- 4th International Symposium Optics & its Applications (July 25 – 28, 2016, Yerevan-Ashtarak, Armenia).

- XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect “Vibronic Coupling and Electron-Phonon Interactions in Molecules and Crystals” (August 27 – September, 2016, Tartu, Estonia).

- XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (September 20 – 27, 2017, Kyiv, Ukraine).

- VIII International conference on Optoelectronic Information Technologies Photonics-ODS 2018 (October 2 – 4, 2018, Vinnytsia, Ukraine).

- XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (August 25-30, 2019, Odesa, Ukraine).

- I International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" (June 8 – 14, 2020, Kharkiv, Ukraine).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені в 21 науковій публікації: 6 статтях у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-6] і 15 тезах доповідей в збірниках праць міжнародних конференцій [7-21].

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, оглядового розділу, розділу з методикою експерименту та трьох оригінальних розділів, висновків і списку використаних джерел та двох додатків. Загальний

обсяг дисертації становить 152 сторінки, вона містить 42 рисунки, 6 таблиць та список використаних джерел з 179 найменувань на 21 сторінці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

В анотації державною та англійською мовами стисло викладено основний зміст і висновки дисертації. Представлено основні результати досліджень із зазначенням їх наукової новизни. Сформульовано основні положення по кожному із розділів дисертації.

У вступі коротко обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та основні завдання, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна і практична значимість отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок дисертанта та апробації роботи і публікацій за темою дисертації, а також подано інформацію про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

Перший розділ «Кристалічна структура, магнітні властивості подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) та ербієвого алюмобората $ErAl_3(BO_3)_4$ і фазові переходи, що в них спостерігаються (огляд)» містить аналіз літературних даних по темі дисертаційної роботи.

У підрозділі 1.1. описана кристалічна структура подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$), наведено симетрійний аналіз коливальних мод і розглянуті особливості формування низькочастотних коливальних спектрів цих сполук. Представлені загальні відомості про кристалічну структуру ербієвого алюмоборату $ErAl_3(BO_3)_4$.

Подвійні молібдати $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) відносяться до орторомбічної сингонії, просторова група $Pbcn$ (D_{2h}^{14}) з чотирма формульними одиницями в елементарній комірці. Їх структура це набір шарових пакетів $[R(MoO_4)_2]$, які розділені шарами калію. Шари чергуються в напрямку максимального параметру кристалічної ґратки вздовж осі b . У точці Γ зони Бріллюена 48 атомів в елементарній комірці утворюють 144 коливальні моди, розкладання яких за типами симетрії фактор-групи кристалу має вигляд:

$$\Gamma_M = 17A_g + 19B_{1g} + 17B_{2g} + 19B_{3g} + 17A_u + 19B_{1u} + 17B_{2u} + 19B_{3u}.$$

В ІЧ-спектрі поглинання має спостерігатися 18 коливальних мод при поляризації $E||a$, 16 коливальних мод при поляризації $E||b$ і 18 коливальних мод при поляризації $E||c$.

Ербієвий алюмоборат $ErAl_3(BO_3)_4$ має структуру типу хантіта, просторова група $R32$ (D_3^7) з трьома формульними одиницями в елементарній комірці.

У підрозділі 1.2. розглянуто магнітні властивості та особливості структури системи електронних рівнів досліджуваних сполук. Описано спонтанні та індуквані фазові переходи, також представлено основні механізми фазових перетворень.

Кристалічне оточення грає важливу роль у формуванні електронних властивостей іона в кристалі, які можуть дуже сильно відрізнятися від властивостей вільного іона. Подвійні лужно-рідкісноземельні молібдати мають низьку симетрію кристалічної ґратки (D_{2h} , C_{2h}), а отже, і низьку локальну симетрію рідкісноземельних іонів. У разі крамерсових іонів (наприклад, Dy^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+}) основний мультиплет рідкісноземельних іонів розщеплюється кристалічним полем до невироджених крамерсових дублетів, а в некрамерсових іонах в залежності від констант кристалічного поля основний стан є або синглетним, або квазідублетним. Ці стани виникають при розщепленні такого основного мультиплету низькосиметричними компонентами кристалічного поля ромбічної симетрії.

Наявність значного магнітного моменту в рідкісноземельних іонах і порівняно невелика обмінна взаємодія підвищують роль диполь-дипольної взаємодії. Магнітне впорядкування з утворенням досить складних магнітних структур відбувається в області низьких температур (нижче 1,5 К). Наприклад, в $KEr(MoO_4)_2$ фазовий перехід в антиферромагнітний стан відбувається при $T_N = 0,95$ К, а $KDy(MoO_4)_2$ переходить в магнітовпорядкований стан при температурі 1,1 К. В результаті взаємозв'язку між електронною і фононною підсистемами в цих низькосиметричних магнітних кристалах відзначається істотна нестабільність ґратки. Структурні переходи типу кооперативного ефекту Яна-Теллера спостерігаються вище гелієвих температур. В $KDy(MoO_4)_2$ структурний фазовий перехід відбувається при температурі 14 К, а в близькому за будовою кристалі $CsDy(MoO_4)_2$ – при 40 К. Фазові переходи в цих системах можуть бути індуковані також і магнітним полем: в $KTm(MoO_4)_2$ та $KEr(MoO_4)_2$ низькотемпературний структурний фазовий перехід першого роду типу кооперативного ефекту Яна-Теллера відбувається при температурі 1,8 К в області магнітних полів 3-4,6 Тл при орієнтації зовнішнього магнітного поля уздовж найменшого g -фактора ($H||a$). В ербієвому алюмобораті $ErAl_3(BO_3)_4$ магнітне впорядкування і структурні фазові переходи при низьких температурах не спостерігалися.

У другому розділі «Експериментальні методи дослідження» описано використані в дисертаційній роботі методи вимірювань і експериментальне обладнання.

Підрозділ 2.1. присвячений опису методики вимірювань в дальньому інфрачервоному діапазоні ($10-120$ см⁻¹).

ІЧ спектри калієвої підродини подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) були вивчені за допомогою спектрометра ІКС-12 в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна (Харків, Україна) та Фур'є-спектрометра Bruker IFS 113V в Лабораторії Високих Магнітних Полів Університету Редбуда (Неймеген, Нідерланди).

У підрозділі 2.2. описано обладнання для вимірювання спектрів ЕПР в кристалах $KTm(MoO_4)_2$ та $ErAl_3(BO_3)_4$.

Резонансні дослідження кристалу $KTm(MoO_4)_2$ були виконані з використанням трьох експериментальних установок. Вимірювання в діапазоні

частот спостереження $6,5-11,5 \text{ см}^{-1}$ проведено на ЕПР-спектрометрі прохідного типу в Лабораторії Сильних магнітних полів Гельмгольцевського Центру (Дрезден-Розендорф, Німеччина). Спектр резонансного поглинання в діапазоні $10 - 24 \text{ см}^{-1}$ досліджувався за допомогою ТГц спектрометра Laser for Advanced spectroscopy and high Resolution Experiments (FLARE) в Лабораторії Високих Магнітних Полів Університету Редбуда, (Неймеген, Нідерланди). Вимірювання спектрів ЕПР з поляризацією падаючого випромінювання проведені в діапазоні частот $7 - 30 \text{ см}^{-1}$ на квазіоптичного спектрометрі в 1 Фізичному Інституті Університету Штутгарта (Німеччина).

Спектри ЕПР ербієвого алюмобората отримані за допомогою ЕПР-спектрометра прямого посилення відбивного типу в Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна (Харків, Україна). Для дослідження спектрів ЕПР використовувалася тільки перпендикулярна поляризація НВЧ-поля. Експерименти проводилися при температурі $4,2 \text{ К}$ в частотному діапазоні $40 - 120 \text{ ГГц}$ при різних орієнтаціях постійного поля H в площині ac .

У **підрозділі 2.3.** представлено опис методики калориметричних досліджень.

Вимірювання питомої теплоємності $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ проводились на установці PPMS-9T фірми "Quantum Design" при температурах від 1 до 300 К в магнітних полях до 9 Тл в Інституті Фізики Польської Академії Наук (Варшава, Польща).

У **підрозділі 2.4.** представлена інформація про виготовлення і властивості зразків, досліджуваних в дисертаційній роботі.

Монокристали подвійних молібдатів $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) були вирощені в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна (Харків, Україна) з розчину в розплаві методом повільного охолодження. Зразки мають пластинчастий вид з характерними розмірами $30 \times 20 \times 0,5 \text{ мм}^3$ і легко розшаровуються уздовж площини спайності.

Монокристал $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ був виготовлений методом розчин-розплавної кристалізації в Інституті Фізики імені Л.В. Киренського, Сибірське відділення РАН (Красноярськ, Росія) шляхом кристалізації з розплаву на затравках. Орієнтація кристалічних вісей була проведена рентгенографічним методом. Зразок представляв собою пластину площею $2 \times 3 \text{ мм}$ і товщиною $0,2 \text{ мм}$. Тригональна вісь кристалу була перпендикулярна площині пластини і співпадала з кристалографічною віссю c .

У **третьому розділі «Низькочастотна динаміка кристалічної ґратки подвійних молібдатів $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$)»** представлено оригінальні результати експериментальних досліджень ІЧ спектрів подвійних молібдатів $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$). Наведено інформацію про низькочастотний коливальний спектр і описано механізми його формування.

В кристалах подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Dy, Er, Tm, Yb}$) в діапазоні частот $10\text{-}120\text{ см}^{-1}$ в ІЧ спектрах спостерігається п'ять коливальних мод – по дві при поляризаціях $E||c$ та $E||a$ і подвійний пік на частоті $\sim 90\text{ см}^{-1}$, що спостерігається при обох поляризаціях. На Рис. 1 наведено спектри ІЧ-

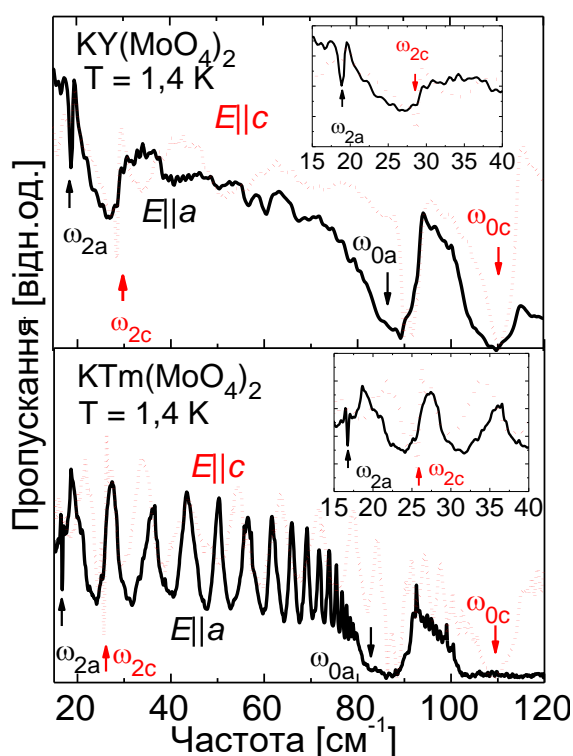


Рис. 1. Спектри пропускання $KY(\text{MoO}_4)_2$ (вгорі) і $KTm(\text{MoO}_4)_2$ (внизу) при поляризаціях $E||a$ (суцільні криві) і $E||c$ (пунктирні криві). Подвійний пік на частоті $\sim 90\text{ см}^{-1}$ відповідає обертанню (MoO_4) тетраєдрів. ω_0 та ω_2 – частоти коливальних мод.

коливань.

Таблиця 1. Частоти ІЧ-активних коливань кристалічної ґратки, які спостерігаються в кристалах $KR(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y, Er, Tm, Yb}$). $T_{\text{сн}}$ – температура, при якій проводився експеримент.

Сполука	$T_{\text{сн}}$, К	m/M	$E a (B_{3u})$		$E c (B_{1u})$	
			ω_{2a} , см^{-1}	ω_{0a} , см^{-1}	ω_{2c} , см^{-1}	ω_{0c} , см^{-1}
$KY(\text{MoO}_4)_2$	1,4	0,096	18,9	86	28,6	112
$KDy(\text{MoO}_4)_2$	25	0,081	17,5	85	26,5	108
$KEr(\text{MoO}_4)_2$	1,4	0,08	17	85	26	107
$KTm(\text{MoO}_4)_2$	1,4	0,08	16,7	82	25,5	109
$KYb(\text{MoO}_4)_2$	6	0,081	16,5		25,3	

пропускання $KY(\text{MoO}_4)_2$ та $KTm(\text{MoO}_4)_2$.

Для експериментального встановлення природи низькоенергетичних смуг в ІЧ-діапазоні використовувалися зовнішні магнітні поля. Електронні збудження реагували на зовнішнє магнітне поле, на відміну від фононних. Ця особливість поведінки була використана для встановлення положення електронних збуджень в спектрах ІЧ-пропускання кристалів $KDy(\text{MoO}_4)_2$, $KEr(\text{MoO}_4)_2$ та $KTm(\text{MoO}_4)_2$, які вивчалися в зовнішньому магнітному полі до 30 Тл.

Експериментальні значення частот ІЧ-активних мод в кристалах подвійних молібдатів $KR(\text{MoO}_4)_2$ залежать від величини співвідношення мас калію і пакета $[R(\text{MoO}_4)_2]$: для подвійного калій-ітрієвого молібдату частоти вище, ніж для сполук з більш важкими рідкісноземельними іонами (Таблиця 1). Цей факт підтверджує природу мод ω_0 та ω_2 як шарових

У подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатах $AR(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Cs}, \text{K}$, $R = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$) походження низькочастотних акустичних і оптичних фононних мод можна зв'язати з коливаннями шарів лужних іонів і шарових пакетів $[\text{R}(\text{MoO}_4)_2]$ уздовж кристалографічних напрямків. Така інтерпретація дозволяє використовувати одновимірну модель для опису структури цієї частини коливального спектра. На прикладі кристалу $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ запропонована модель одновимірного ланцюжка з двома масами і двома пружними постійними, а далі вона використана для опису шарових коливань в подвійних молібдатах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) (Рис. 2).

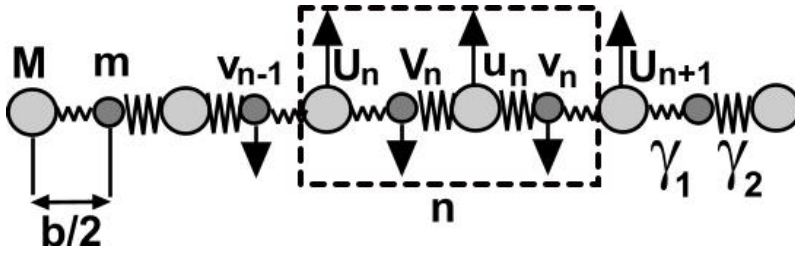


Рис. 2. Одновимірна модель чотирьохелементного пружного ланцюжка.

Тут n – номер комірки ланцюжка; $b/2$ – трансляційний період в напрямку осі b ; b – параметр ґратки кристалу; M – маса шарового пакету $[\text{R}(\text{MoO}_4)_2]$; m – маса шару K ; γ_1 та γ_2 – силові константи пружної взаємодії U, u, V і v – зміщення мас M і m відповідно.

Закон дисперсії коливань такого ланцюжка визначається характеристичним рівнянням щодо частоти ω :

$$M^2 m^2 \omega^2 (\omega^2 - \omega_0^2) (\omega^2 - \omega_1^2) (\omega^2 - \omega_2^2) + 4\gamma_1^2 \gamma_2^2 \sin^2(ka) = 0, \quad (1)$$

рішення якого:

$$\omega_1^2 = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{m}, \quad \omega_{0,2}^2 = \frac{(M + 2m)(\gamma_1 + \gamma_2)}{2Mm} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{16m(M + m)\gamma_1\gamma_2}{(M + 2m)^2(\gamma_1 + \gamma_2)^2}} \right) \quad (2)$$

в точці $k=0$ відповідають межах акустичної та оптичної зон. Коливання з частотою ω_1 не має дипольного моменту і активно в спектрах раманівського розсіювання світла. Коливання з частотами ω_0 і ω_2 є дипольно-активними. З формул (2) отримуємо:

$$\gamma_{1,2} = \frac{Mm(\omega_0^2 + \omega_2^2)}{2(M + 2m)} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{(M + 2m)^2 \omega_0^2 \omega_2^2}{(M + m)m (\omega_0^2 + \omega_2^2)^2}} \right) \quad (3)$$

Швидкість звуку можна знайти по формулі:

$$s = \frac{b}{2} \sqrt{\frac{\gamma_1 \gamma_2}{(\gamma_1 + \gamma_2)(M + m)}} \quad (4)$$

В рамках запропонованої моделі та на підставі отриманих експериментальних значень частот мод ω_0 та ω_2 , були знайдені пружні константи γ_1 і γ_2 , чисельно розрахований коливальний спектр в зоні Бріллюена та обчислені значення швидкостей звуку і частот раманівських мод в досліджуваних кристалах. Розраховані частоти раманівських мод і швидкості

звуку добре узгоджуються з раніше отриманими експериментальними даними (Таблиця 2).

Таблиця 2. Значення зсувних силових постійних γ , граничних частот низькочастотних оптичних і акустичних гілок і швидкостей звуку в кристалах $KR(MoO_4)_2$ ($R=Y, Dy, Er, Tm$).

Сполука	Раманівські моди, cm^{-1}			γ , (Н/м)		Швидкість звуку, 10^{-3} м/сек	
	ω_{calc}	ω_{exp}		γ_1	γ_2	Розрахунок	Експеримент
$KY(MoO_4)_2$	81 (B_{3g})	84	a	2,72	12,67	1,58	1,75±0,2
	106 (B_{1g})	106	c	6,77	19,75	2,36	2,16±0,2
$KDy(MoO_4)_2$	80 (B_{3g})	81	a	2,74	12,48	1,47	1,7±0,2
	103 (B_{1g})	106	c	7,07	17,93	2,2	2,04±0,2
$KEr(MoO_4)_2$	80 (B_{3g})	74	a	2,58	12,63	1,43	1,55±0,2
	102 (B_{1g})	109	c	6,82	17,72	2,17	2,00±0,2
$KTm(MoO_4)_2$	78 (B_{3g})	77	a	2,52	11,66	1,40	–
	104 (B_{1g})	108	c	6.38	19.0	2,13	–

Виходячи з рівнянь руху пружного ланцюжка з масами M та m і пружними постійними γ_1, γ_2 для частот ω_0 та ω_2 інтенсивність поглинання в розрахунку на одну комірку ланцюжка $I_0 = e^2 E^2 / \alpha_0$, $I_2 = e^2 E^2 / \left(\alpha_0 + \frac{\alpha_2 (\gamma_2 + \gamma_1)^2}{(\gamma_2 - \gamma_1)^2} \right)$, а площа під кривою поглинання $S_0 = \pi e^2 E^2 / m$, $S_2 = \pi e^2 E^2 / 2M$, де α_0 та α_2 – параметри загасання для шарів K і шарових пакетів відповідно, E – напруженість електричного поля хвилі випромінювання. Використавши співвідношення I_0 до I_2 та S_0 до S_2 , отримаємо

$$\frac{I_0}{I_2} = 1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0} \left(\frac{\gamma_2 + \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} \right)^2, \quad (5)$$

$$\frac{S_0}{S_2} = \frac{2M}{m}. \quad (6)$$

Оскільки $M \gg m$, то з (6) випливає, що $S_0 \gg S_2$. Дане співвідношення спостерігалось експериментально: піки поглинання на частотах ω_0 істотно більші піків на частотах ω_2 . Параметри загасання були визначені шляхом підбору їх величин по формулі (5). Найкращу згоду розрахунку з усередненою

експериментальною залежністю пропускання кристала $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ було отримано для значень $\alpha_0 = 700$ і $\alpha_2 = 75$ (Рис. 3).

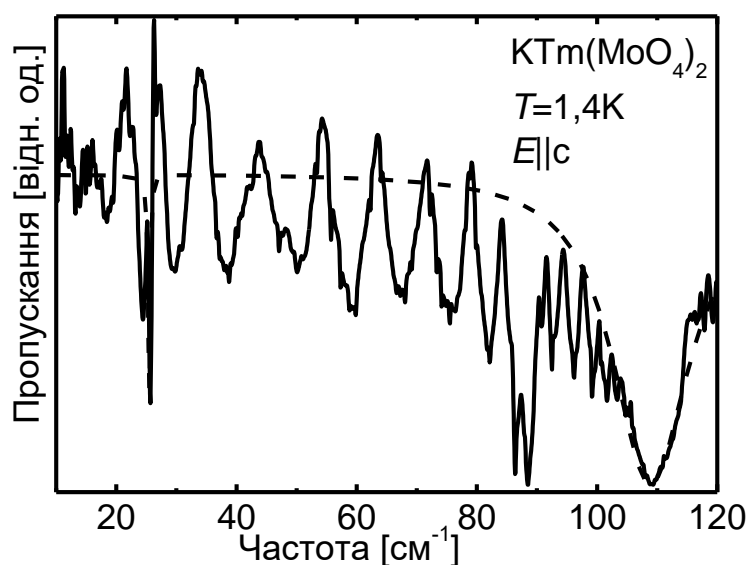


Рис. 3. Експериментально отриманий (суцільна крива) та розрахований (пунктирна крива) спектри пропускання $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ при поляризації $E||c$.

щільною $2,3 \text{ см}^{-1}$, а наступний рівень розташований на 200 см^{-1} . Для найнижчого квазідублету g -фактор спектроскопічного розщеплення вздовж осі c $g_c = 13,9$, тоді як вздовж осей a і b $g_{a,b} \approx 0,4$.

Залежності пропускання НВЧ-випромінювання, як функції зовнішнього магнітного поля, були отримані в геометрії Фойгта, коли лінійно поляризоване монохроматичне випромінювання поширювалося перпендикулярно напрямку постійного магнітного поля H . Орієнтація зовнішнього магнітного поля $H||c$. При поляризації магнітної складової НВЧ випромінювання (змінне магнітне поле h_ω) $h_\omega||c$ і орієнтації постійного поля $H||h_\omega$ в спектрах ЕПР іона Tm^{3+} в подвійному молібдаті $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ виявлені бічні смуги поблизу основного піку поглинання (Рис. 4), що відповідає переходу всередині найнижчого квазідублета. Залежність положення основного (центрального) піку поглинання від зовнішнього поля в розглянутій області частот має лінійний характер і

добре описується формулою $h\nu = \sqrt{\Delta^2 + (g_c \mu_B H)^2}$, де H – зовнішнє постійне магнітне поле, ν – частота спостереження, $\Delta = 2,3 \text{ см}^{-1}$ – величина розщеплення квазідублета, g_c – g -фактор спектроскопічного розщеплення вздовж осі c , h – постійна Планка, μ_B – магнетон Бора. Інтенсивність основної резонансної лінії не залежить від частоти і практично постійна у всьому діапазоні досліджуваних частот. У той же час інтенсивність бічних ліній на нижньої межі спостереження потрійної структури (при частоті $\sim 7 \text{ см}^{-1}$) становить приблизно половину ($\sim 0,4$) інтенсивності центрального піку, але зменшується з ростом поля, і на частотах вище 21 см^{-1} бічні смуги зникають. У всьому

Основні результати розділу опубліковано в роботах [1,3,4,8,12,15,17,19, 20].

У четвертому розділі «Особливості резонансних властивостей $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ » представлено резонансні дослідження кристалу $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ з сильною анізотропією магнітних властивостей.

Основний мультиплет іона $\text{Tm}^{3+} \ ^3\text{H}_6$ у цьому кристалі розщеплюється кристалічним полем на 13 синглетних рівнів, причому два нижніх утворюють квазідублет зі

досліджуваному діапазоні частот інтервал між основною і додатковими смугами залишається постійним.

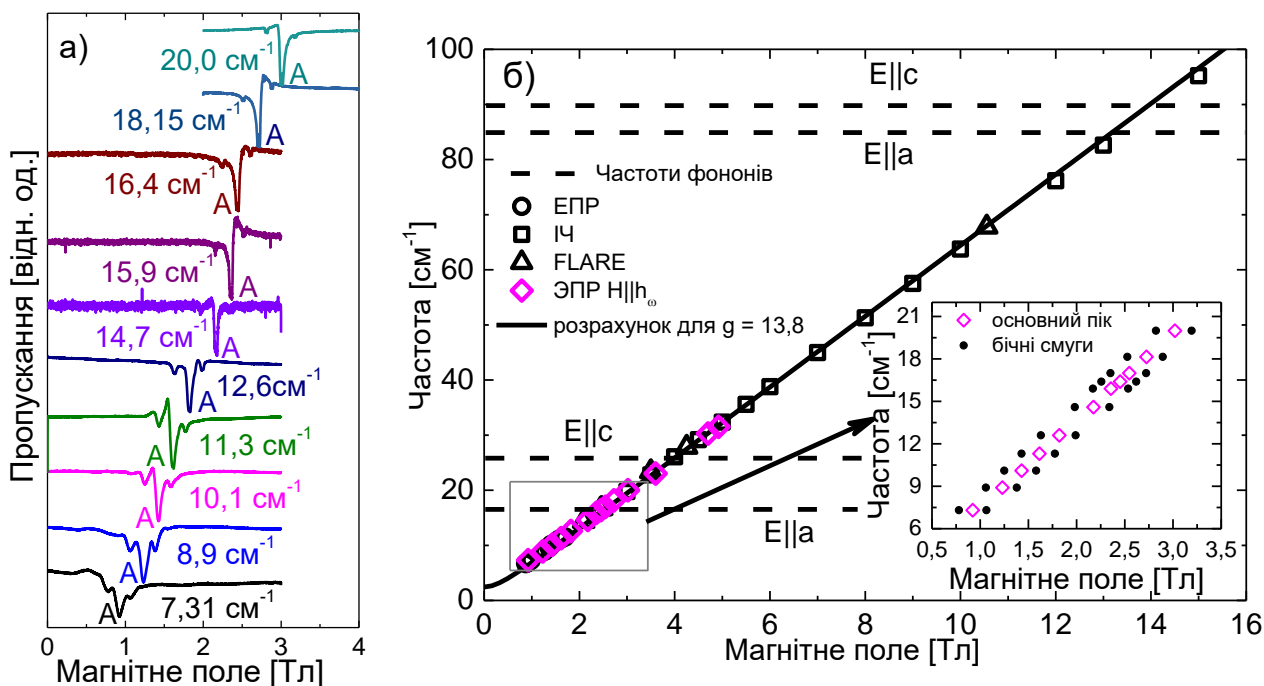


Рис. 4. а) Спектри пропускання НВЧ-випромінювання в кристалі $KTm(MoO_4)_2$ при поляризації магнітної складової випромінювання $h_\omega||c$ і орієнтації постійного поля $H||h_\omega$. Буквою А позначений пік, який відповідає переходу всередині найнижчого квазідублету. б) Частотно-польова залежність (ЧПЗ) ліній ЕПР іону Tm^{3+} в кристалі $KTm(MoO_4)_2$. \circ , \square , Δ , \diamond - експериментально отримані дані. Суцільна лінія побудована за даними розрахунку по формулі $h\nu = \sqrt{\Delta^2 + (g\mu_B H)^2}$. На вставці показана ЧПЗ в низькочастотній області. Горизонтальними пунктирними лініями позначені фонони V_{1u} і V_{3w} , що потрапляють в даний діапазон.

Отримані результати інтерпретовані в рамках моделі кластерного резонансу в ланцюговій магнітній структурі з взаємодією між іонами Tm^{3+} . Гамільтоніан Ізінга для такої системи має вигляд:

$$\hat{H} = -g_c \mu_B \sqrt{H^2 + \Delta^2} \sum_n S_n^z - \frac{1}{2} \sum_{n,k} J_{ck} S_n^z S_{n+k}^z \quad (7)$$

де вісь z спрямована уздовж вісі c (і напрямку магнітних ланцюжків), індекс k нумерує найближчих сусідів виділеного іона, g_c – g -фактор спектроскопічного розщеплення, S^z – проекція ефективного спіну на вісь z , J_c – константа міжспінової взаємодії. З урахуванням зв'язку спіну з магнітним моментом $S^z = -M/g_c \mu$, ефективне поле, що діє на виділений іон $h_{ef} = \pm J/g_c \mu$. Знаючи величину розщеплення між піками $\Delta H = 2h_{ef}$, можна визначити параметр спінової взаємодії найближчих іонів $J_c = \Delta H g_c \mu/2$. Проведені дослідження

дозволили оцінити величину взаємодії $J_c \approx 1,54$ К. Оцінка величини дипольного внеску в магнітну взаємодію дає величину $J_d = 2g_c^2 \mu^2 S^2 / \delta^3 \approx 0,98$ К, де δ – відстань між іонами Tm^{3+} вздовж кристалографічної вісі c . Таким чином, константа обмінної взаємодії $J_{ex} = J_c - J_d$ становить близько 0,6 К.

Основні результати розділу опубліковані в роботах [2,7,9-11,13-16,21].

У п'ятому розділі «Прояви спінових кореляцій в монокристалічному $ErAl_3(BO_3)_4$ » наведено результати резонансних і калориметричних досліджень монокристалу $ErAl_3(BO_3)_4$.

У $ErAl_3(BO_3)_4$ перший збуджений дублет розщепленого кристалічним полем мультиплету $^4I_{15/2}$ іона Er^{3+} відділений від основного на ~ 46 cm^{-1} . У спектрах ЕПР $ErAl_3(BO_3)_4$ при низьких температурах повинна спостерігатися одиночна лінія, пов'язана з переходами всередині основного дублету. Однак при $T = 4,2$ К в полях $H||a$, $H||c$ в діапазоні частот 25-120 ГГц була виявлена слабоінтенсивна додаткова лінія, що має ненульове початкове розщеплення ($\Delta_{2c} \approx 7$ ГГц, $\Delta_{2a} \approx 20$ ГГц) і подвоєний g -фактор ($g_{1c} = 3,4$, $g_{1a} = 19,6$) відносно основної лінії ($g_c = 1,6$, $g_a = 9,5$). При відхиленні зовнішнього магнітного поля на кут від 2° до 8° від вісі c замість однієї резонансної лінії спостерігається потрійна структура, подібна тій, що була знайдена в подвійному калій-тулієвому молібдаті (Рис.5).

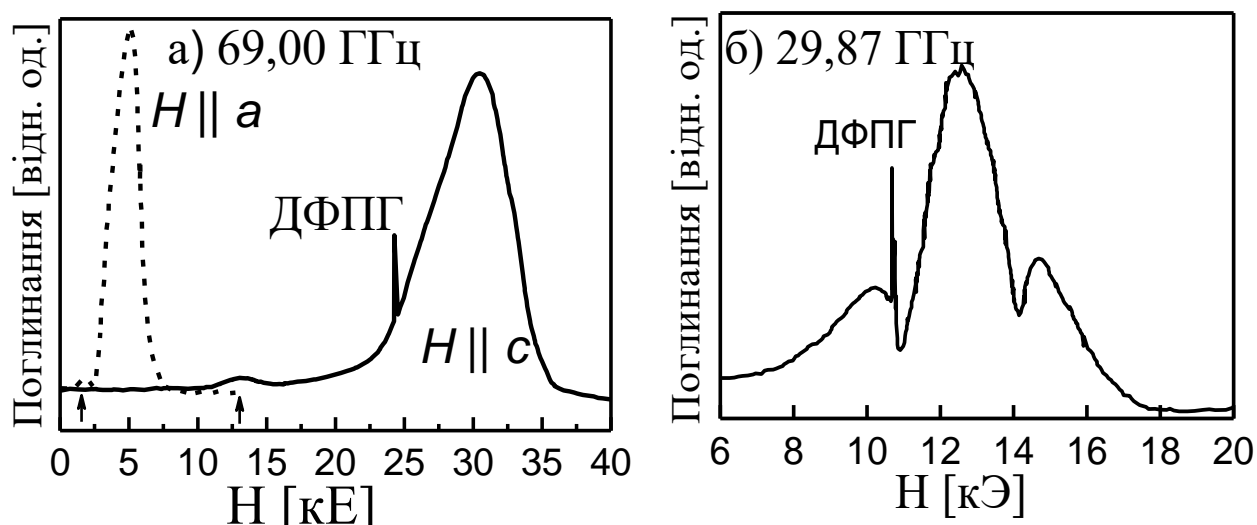


Рис. 5. Спектри ЕПР іона Er^{3+} в монокристалі $ErAl_3(BO_3)_4$, виміряні при $T=4,2$ К. (а) зовнішнє поле H направлено вздовж осей c та a . Для зручності подання результатів спектр, виміряний при $H||a$, збільшений по осі ординат щодо спектра при $H||c$, (б) зовнішнє поле H відхилено в площині ac на 2° від осі c .

Спінові кореляції між іонами Er^{3+} проявляються також в теплових властивостях кристалу $ErAl_3(BO_3)_4$. Температурна залежність питомої теплоємності $C(T)$, представлена на Рис. 6, демонструє мінімум при $T \approx 4,5$ К.

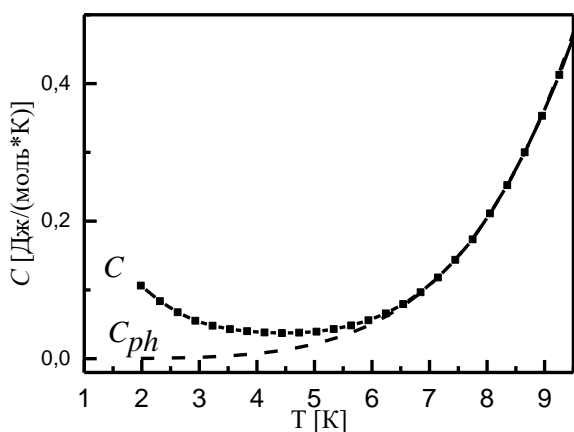


Рис. 6. Температурна залежність питомої теплоємності $C(T)$ кристалу $ErAl_3(BO_3)_4$ (суцільна крива) та фононна частина питомої теплоємності C_{ph} (пунктирна крива).

Магнітний внесок $C_m(T)$ в питому теплоємність ербієвого алюмоборату був описаний в рамках моделі парних кластерів, що враховує анізотропію спін-спінової взаємодії. Гамільтоніан пари ефективних спінів $1/2$ в зовнішньому магнітному полі, направленому вздовж осі z

$$\hat{H}_0 = J_x S_1^x S_2^x + J_y S_1^y S_2^y + J_z S_1^z S_2^z - g_z \mu_B H_z (S_1^z + S_2^z) \quad (8),$$

де $S_{1,2}^{x,y,z}$ – оператори проєкцій спіна 1 або 2 відповідно, $J_{x,y,z}$ – величини констант спін-спінової взаємодії, нормовані на постійну Больцмана k , μ_B – магнетон Бора, g_z – величина ефективного g -фактору для пар, а H_z – величина проєкції зовнішнього магнітного поля. При $J_x=J_y=J_z$ анізотропія відсутня. Магнітна складова питомої теплоємності одного моля іонів у випадку, коли парні кластери займають весь об'єм зразка:

$$C_m = \frac{R}{32T^2 [ch(\frac{J_x+J_y}{4T}) + exp(-\frac{J_z}{2T}) ch(\frac{J_x-J_y}{4T})]^2} ([J_x+J_y]^2 - exp(-\frac{J_z}{T}) [J_x - J_y]^2 + 2exp(-\frac{J_z}{2T}) [(J_x^2+J_y^2+2J_z^2) ch(\frac{J_x+J_y}{4T}) ch(\frac{J_x-J_y}{4T}) - (J_x^2-J_y^2) sh(\frac{J_x+J_y}{4T}) sh(\frac{J_x-J_y}{4T})] + 2J_z(J_x+J_y) sh(\frac{J_x+J_y}{4T}) ch(\frac{J_x-J_y}{4T}) - 2J_z(J_x-J_y) sh(\frac{J_x-J_y}{4T}) ch(\frac{J_x+J_y}{4T})) \quad (9),$$

де R – універсальна газова стала. Як приклад на Рис.7 приведена розрахункова крива для параметрів взаємодії сусідніх спінів $J_{y,z} = 0,92$ К (yz) – легка площина), $J_x = 0$ К.

Основні результати розділу опубліковані в роботах [5,6].

Оскільки іон Er^{3+} є кramerсовим, то така поведінка залежності $C(T)$ незаперечно вказує на існування магнітного внеску в теплоємність $C_m(T)$ зразка при низьких температурах. Магнітна складова питомої теплоємності була знайдена шляхом вирахування з експериментальних даних фононної частини питомої теплоємності C_{ph} . Залежність $C_m(T)$ (Рис. 7) близька до зворотної пропорційності від T^2 , що характерно для кристалів з взаємодіючими магнітними центрами при температурах, які набагато перевищують температуру впорядкування.

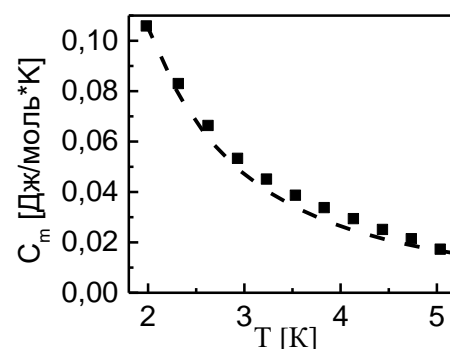


Рис. 7. Температурна залежність магнітного внеску (\blacksquare) в питому теплоємність кристалу $ErAl_3(BO_3)_4$. Пунктирна крива – розрахунок в рамках моделі парних кластерів.

ВИСНОВКИ

В роботі вирішено важливу задачу в області фізики магнетизму, а саме: виявлено особливості резонансних властивостей і спин-спінової взаємодії в рідкісноземельних молібдатах і алюмобораті та описано механізми формування низькочастотного коливального спектру в подвійних молібдатах. Основні результати дисертаційної роботи можна сформулювати таким чином:

1. Виявлено потрійну структуру резонансної лінії поглинання іона Tm^{3+} в ЕПР спектрі монокристалу $KTm(MoO_4)_2$ в діапазоні частот спостереження $7-21\text{ см}^{-1}$ в магнітних полях $0,8-3,2\text{ Тл}$. При зростанні зовнішнього магнітного поля інтенсивність ліній-супутників в потрійній структурі зменшується. Отримані результати інтерпретовані в рамках моделі кластерного резонансу. Оцінено константу взаємодії в магнітних ланцюжках іонів Tm^{3+} , яка дорівнює $J \approx 1,54\text{ К}$.
2. В монокристалі $ErAl_3(BO_3)_4$ у спектрах ЕПР виявлено додаткову лінію малої інтенсивності, що має g -фактор, вдвічі більший g -фактора основної лінії при $4,2\text{ К}$ і потрійна структура основної резонансної лінії при відхиленні зовнішнього магнітного поля H на $2-8^\circ$ від тригональної вісі c кристалу. Встановлено, що спостережувані особливості ЕПР спектрів пов'язані з проявом ближнього магнітного порядку в кристалі $ErAl_3(BO_3)_4$.
3. Визначено магнітний внесок в питому теплоємність ербієвого алюмоборату при низьких температурах. Показано, що температурна залежність магнітного внеску кількісно описується в рамках моделі, що враховує анізотропію спин-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами ербію, та знайдено параметри такої взаємодії.
4. Запропоновано ефективну модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома різними пружними константами для розрахунку закону дисперсії низькочастотних коливальних мод шарових сполук по всій зоні Бріллюена. Показано, що така модель якісно описує експериментально отримані інфрачервоні спектри пропускання серії сполук $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$). В рамках даної моделі розрахована дисперсія шарових низькочастотних коливальних гілок по всій зоні Бріллюена, визначені пружні константи ґратки, швидкості звуку і частоти раманівських мод і встановлені параметри згасання в таких кристалах.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бондарь Н.С. Низкочастотный колебательный спектр кристалла $KYb(MoO_4)_2$ / Н.С. Бондарь, С.Н. Попережай, В.И. Кутько // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 403–406.
2. Interaction of electronic excitations of Tm^{3+} ions with acoustic vibrations in $KTm(MoO_4)_2$ / D. Kamenskyi, S. Poperezhai, P. Gogoi, H. Engelkamp,

- J. C. Maan, J. Wosnitza, V. Kut'ko // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, № 1. – P. 014410-1–014410-5.
3. Низкочастотные упругие колебания кристалла $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / **С.Н. Попережай**, Н.С. Бондарь, В.И. Кутько, А.С. Ковалев // *ФНТ.* – 2014. – Т. 40, №9. – С. 1093–1098.
 4. Terahertz lattice dynamics of the alkali rare-earth binary molybdates / **S. Poperezhai**, P. Gogoi, N. Zubenko, K. Kutko, V.I. Kutko, A.S. Kovalev, D. Kamenskyi // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2017. – V. 29, № 9. – P. 095402–095407.
 5. Особенности электронного парамагнитного резонанса в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, **С.Н. Попережай**, С.Л. Гнатченко, И.А. Гудим // *ФНТ.* – 2018. – Т. 44, № 8. – С. 1104–1107.
 6. Проявление спиновых корреляций в монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец, А.А. Звягин, **С.Н. Попережай**, С.Л. Гнатченко, T. Zajarniuk, T. Vasevych, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, И.А. Гудим // *ФНТ.* – 2019. – Т. 45, № 9. – С. 1217–1222.
 7. **Poperezhai S.N.** Low-energy excitation spectrum of the crystal $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S.N. Poperezhai**, D. Kamenskyi, V.I. Kutko // 19-th Int. Sch.-sem. Spectroscopy of Molecules and Crystals, September 20-27, 2009, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2009 – P. 70.
 8. Bondar N.S. Low frequency vibrational spectrum of crystal $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$ / N.S. Bondar, **S.N. Poperezhai**, V.I. Kutko // 19-th international school-seminar SPECTROSCOPY OF MOLECULES AND CRYSTALS, September 20–27, 2009, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2009 – P. 83.
 9. Kamenskyi D. Взаимодействие низкоэнергетического электронного возбуждения ионов Tm^{3+} в кристалле $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ с акустическими колебаниями / D. Kamenskyi, **С. Н. Попережай**, В.И. Кутько // 44-я Зимняя Школа ПИЯФ РАН 15-21 марта 2010, тезисы докл. – Россия, Гатчина, 2010 – С. 79.
 10. Kut'ko V.I. Nonlinear dynamics of layered Jahn-Teller crystals of rare-earth compounds / V.I. Kut'ko, **S.M. Poperezhai**, N.S. Bondar // *Critical Phenomena under Extreme Impact*, September 10-13, 2012, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2012 – P. 30.
 11. **Poperezhai S.N.** Interaction of low-energy electronic excitation of Tm^{3+} ions with acoustic vibrations in crystal $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S.N. Poperezhai**, D.L. Kamenskyi, V.I. Kut'ko // *Proc. SPIE 8455, Metamaterials: Fundamentals and Applications V*, – P. 84552Y-1 – 84552Y-10.
 12. **Poperezhai S.M.** Low-energy vibration spectrum of the crystal $\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$ / XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of Molecules and Crystals” // **S. M. Poperezhai**, N. S. Bondar, V. I. Kut'ko, September 22-29, 2013, book of abstr. – Ukraine, Beregove, 2013 – P. 117.
 13. Non-linear spin lattice dynamic in $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ / Dmytro Kamennskyi, **Sergii Poperezhai**, Papi Gogoi, Hans Engelkamp, Jan C. Maan, Rienk Jongma, Denis Arslanov, Wim J. van der Zande, and Volodymyr Kut'ko // 39th

- International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves September 14-19, 2014, Abstracts Int. Conf – USA, Tucson, Arizona, 2014 – P. 412.
14. Nonlinear effects of electron-phonon coupling in $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, **S. Poperezhai**, K. Kutko, P. Gogoi, D. Arslanov, A.F.G. van der Meer, V. Kutko // 11-th International Conference on Research in High Magnetic fields, July 1-4, 2015, book of abstr. – France, Grenoble, 2015 – P. 65.
 15. FIR spectra of the binary molybdate $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, K. Kutko, P. Gogoi, H. Engelkamp, N. Zubenko, **S. Poperezhai** // XXII G. Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, September 27 – October 4, 2015, book of abstr. – Ukraine, Chynadiyovo, 2015 – P. 103.
 16. Electron-phonon coupling in binary molybdates / D. Kamenskyi, A. Pronin, K. Kutko, **S. Poperezhai** // V International conference for young scientists “Low Temperature Physics – 2016”, June 6-10, 2016, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2016 – P. 33.
 17. Far IR investigations of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / Sergii Poperezhai, Khrystyna Kutko, Papor Gogoi, Dmytro Kamenskyi // 4th International Symposium Optics & its Applications, July 25-28, 2016, book of abstr. – Armenia, Yerevan-Ashtarak, 2016 – P. 85.
 18. THz study of electron-phonon coupling in binary molybdates / D. Kamenskyi, B. Bernáth, A. Pronin, K. Kutko, **S. Poperezhai**, O. Kovalev // XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect “Vibronic Coupling and Electron-Phonon Interactions in Molecules and Crystals”, August 27 – September 1, 2016, book of abstr. – Estonia, Tartu, 2016 – P. 63.
 19. Terahertz study of the lattice dynamics of the rare-earth binary molybdates $\text{MRe}(\text{MoO}_4)_2$ / D. Kamenskyi, K. Kutko, **S. Poperezhai**, A.S. Kovalev // XXIII G. Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”, September 20 – 25, 2017, book of abstr. – Ukraine, Kyiv, 2017 – P. 58.
 20. Far IR spectroscopy study of low energy excitations in $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$ / **Sergii Poperezhai**, Khrystyna Kutko, Bens Bernath, Dmytro Kamenskyi, VIII International conference on Optoelectronic Information Technologies Photonics-ODS 2018, October 2 – 4, 2018, book of abstr. – Ukraine, Vinnytsia, 2018 – P. 258.
 21. High frequency EPR study of $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ / **S. N. Poperezhai**, K. V. Kutko, D. L. Kamenskyi, A. V. Pronin and A. S. Kovalev // I International Advanced Study Conference "Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020" June 9 – 12, 2020, book of abstr. – Ukraine, Kharkiv, 2020 – P. 54.

АНОТАЦІЯ

Попережай С.М. Спектральні особливості спінових та фононних збуджень в подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатах та ербієвому алюмобораті. – 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.

Дисертаційна робота присвячена виявленню особливостей резонансних і теплових властивостей, ефектів ближнього магнітного порядку в кристалах $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$, встановленню механізмів формування низькочастотного коливального спектра в подвійних молібдатах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Досліджені ІЧ-спектри поглинання в сполуках $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), в рамках одновимірної моделі були визначені пружні константи, чисельно розраховані коливальний спектр в зоні Брілюена, значення швидкостей звуку і частот раманівських мод, оцінені параметри згасання. Результати вивчення спектрів ЕПР кристалу $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ інтерпретовані в рамках моделі кластерного резонансу, визначена константа взаємодії в ланцюжках іонів Tm^{3+} . Експериментально виявлені спінові кореляції між іонами Er^{3+} в монокристалі $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ описані в рамках анізотропної моделі парних магнітних кластерів.

Ключові слова: рідкісноземельні іони, інфрачервоні спектри, електронний парамагнітний резонанс, фазові переходи, ближній магнітний порядок.

АННОТАЦИЯ

Попережай С.Н. Спектральные особенности спиновых и фононных возмущений в двойных щелочно-редкоземельных молибдатах и эрбиевом алюмоборате. – 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.

Диссертационная работа посвящена выявлению особенностей резонансных и тепловых свойств, эффектов ближнего магнитного порядка в кристаллах $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$, установлению механизмов формирования низкочастотного колебательного спектра в двойных молибдатах $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Исследованы ИК-спектры поглощения в соединениях $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), в рамках одномерной модели были определены упругие постоянные, численно рассчитан колебательный спектр в зоне Бриллюэна, значения скоростей звука и частот рамановских мод, качественно оценены параметры затухания. Результаты изучения спектров ЭПР кристалла $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ интерпретированы в рамках модели кластерного резонанса, определена константа взаимодействия в цепочках ионов Tm^{3+} . Экспериментально выявленные спиновые корреляции между ионами Er^{3+} в

монокристалле $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ описаны в рамках анизотропной модели парных магнитных кластеров.

Ключевые слова: редкоземельные ионы, инфракрасные спектры, электронный парамагнитный резонанс, фазовые переходы, ближний магнитный порядок.

ABSTRACT

Poperezhai S.M. P Spectral features of spin and phonon excitations in double alkali-rareearth molybdates and erbium alumoborate. – Manuscript.

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

The dissertation is devoted to identify the features of resonance and thermal properties, effects of short-range magnetic ordering in double potassium-thulium molybdate $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ and erbium aluminoborate $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$, to establish the origin of low-frequency vibrational spectrum for the potassium subfamily of double molybdates $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

The results of experimental study of the low-frequency vibrational spectrum in double alkali-rareearth molybdate crystals are presented and the mechanisms of its formation has been described. For describing the dispersion of low-frequency vibrational branches in these compounds the one-dimensional model of a chain with two masses and two elastic constants was developed. Within the framework of the proposed model using frequencies of the vibrational modes elastic constants, the values of the sound velocities and Raman frequencies were found, the vibrational spectrum in the Brillouin zone was numerically calculated and the parameters of damping of vibrations in crystals were qualitatively estimated. The calculated Raman frequencies and the sound velocities are in good agreement with the experimental data. Finally the IR transmission spectrum was calculated by choosing the values of the attenuation parameters. The calculated spectrum is consistent with the measured one.

A triple EPR structure of the resonance absorption of the Tm^{3+} ion was found in $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. The triple structure is observed in the frequency range of 7-21 cm^{-1} in magnetic fields 0.8-3.2 T. With increasing of the external magnetic field the interval between sattellites does not changes, but the sattellites amplitudes decrease. The obtained results are interpreted within the framework of the cluster resonance model. The coupling constant of neighbor Tm^{3+} ions in magnetic chains is estimated $J_c \approx 1.54$ K.

Manifestations of spin correlations between the Er^{3+} ions are revealed in the $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal. An additional line with weak intensity was found in EPR spectra beside to the main line associated with transition inside the main doublet of the Er^{3+} ion. The g -factor of the additional line is approximately twice higher then g -factor of the main one. Moreover a triple structure of the main resonance line is observed when the external magnetic field is inclined by an angle from 2° to 8° direction from the c axis of the crystal. The temperature dependence of the specific

heat capacity has a minimum at $T \approx 4.5$ K, which clearly indicates the existence of a magnetic contribution to the heat capacity of the sample at low temperatures. Within the framework of the proposed anisotropic model of paired clusters, the magnetic contribution to the heat capacity is described and the parameters of the interaction of the spins of Er^{3+} ions are estimated.

Key words: rare-earth ions, infrared spectra, electron paramagnetic resonance, phase transitions, short-range magnetic order.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 258-21.
Підписано до друку 06.04.2021. 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 
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com