

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

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Блудов Олексій Миколайович**

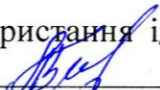
УДК 537.611.2; 537.622.5; 537.635

**ДИСЕРТАЦІЯ**

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

01.04.11 – магнетизм

Подається на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  О.М. Блудов  
(підпис здобувача)

**Науковий керівник: Пашенко Володимир Олександрович,  
кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник**

Харків – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Блудов О.М. Особливості резонансних властивостей та магнітних фазових перетворень в празеодимовому феробораті та рідкісноземельних хромоборатах – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

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 експериментальному виявленню особливостей магнітних властивостей, антиферомагнітного резонансу і магнітних фазових переходів в монокристалі празеодимового фероборату та рідкісноземельних хромоборатах з лантаном, гадолінієм, тербієм та диспрозієм.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету та основні завдання роботи, окреслено об'єкти, предмет та методи досліджень. Сформульовано наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок дисертанта, апробацію роботи та публікації за темою дисертації.

У першому розділі дисертації «Рідкісноземельні борати  $RM_3(BO_3)_4$  з  $R = Y, La-Lu$  та  $M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga$ » (Огляд) наведено аналіз літературних даних за темою дисертації. Зокрема, дана історична довідка про синтез та дослідження перших представників сімейства рідкісноземельних боратів. Розглянуто особливості кристалічної структури та можливі шляхи обмінної взаємодії між магнітними іонами у типових представників сімейства. Наведено результати останніх досліджень магнітних та магнітоелектричних властивостей рідкісноземельних фероборатів. Особливу увагу присвячено огляду відомих фактів щодо магнітних властивостей рідкісноземельних хромоборатів.

У другому розділі «Експериментальні методики та техніка досліджень» наведена інформація щодо синтезу та структурного тестування зразків, представлено огляд експериментальних методик та обладнання, що використовувались для вирішення поставлених задач та досягнення цілей роботи. Магнітні дослідження зразків в стаціонарних магнітних полях проводились за

допомогою СКВІД-магнітометрів MPMS-5XL та MPMS-7XL (виробництва фірми «Quantum Design», США). Диференціальна магнітна сприйнятливність вимірювалась в імпульсному полі за допомогою індукційної методики. Багатофункціональний прилад PPMS-9T (Quantum Design) використовувався для отримання температурних залежностей питомої теплоємності зразків. Поглинання зразком НВЧ випромінювання досліджувалося за допомогою комплексу спектрометрів прямого посилення в сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль. Електрична поляризація вимірювалась за допомогою електрметра в імпульсних магнітних полях.

У третьому розділі «Особливості антиферромагнітного резонансу в кристалі  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ » приведено результати досліджень антиферромагнітного резонансу (АФМР) в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в діапазоні частот 12–143 ГГц при температурі 4,2 К в магнітних полях до 7,5 Тл. Для орієнтації зовнішнього магнітного поля  $H||c$  спектр АФМР характеризується наявністю однієї лінії резонансного поглинання в діапазоні частот 12–60 ГГц та двох ліній АФМР для частот вище 60 ГГц. Для  $H\perp c$  в усьому досліджуваному інтервалі частот 12–143 ГГц та полів 0–7,5 Тл спостерігається лише одна резонансна лінія.

На основі аналізу спектрів АФМР була побудована частотно-польова залежність мод АФМР в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при температурі 4,2 К для  $H||c$  та  $H\perp c$ , яка добре описується в рамках моделі для двопідграткового антиферромагнетика з одновісною анізотропією типу «легка вісь» у межах припущення, що під час спін-переорієнтаційного переходу ( $H_{\text{SR}} = 4,54$  Тл при 4,2 К) змінюється ефективне поле анізотропії.

Із аналізу експериментальних даних визначено величини енергетичної щільності ( $\Delta = 134,3 \pm 0,5$  ГГц) у спектрі спінових хвиль, ефективного  $g$ -фактора ( $g = 2,00 \pm 0,02$ ) та ефективного поля анізотропії до ( $H_{\text{A}} = 0,19 \pm 0,01$  Тл) та після ( $H_{\text{A}} = 0,15 \pm 0,01$  Тл) спін-переорієнтаційного переходу в кристалі. Оцінено внесок в ефективне поле анізотропії кристалу  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  з боку празеодимової підсистеми:  $H_{\text{A}}^{\text{Pr}} \approx 0,33$  Тл при  $H < H_{\text{SR}}$  та  $H_{\text{A}}^{\text{Pr}} \approx 0,29$  Тл при  $H > H_{\text{SR}}$ .

Із проведених досліджень АФМР в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  встановлено, що при точній орієнтації магнітного поля вздовж осі  $c$  кристалу спін-переорієнтаційний перехід, що відбувається в кристалі, є переходом першого роду, а при відхиленні поля на кут  $3^\circ$  вже є переходом другого роду.

У четвертому розділі «Магнітні та теплові властивості  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ » викладено результати дослідження магнітних та теплових властивостей двофазного кристалу  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Структурні дослідження показали, що кристал  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  складається з двох політипних модифікацій: моноклінної ( $C2/c$ ) та ромбоєдричної ( $R32$ ).

Проведено аналіз магнітних властивостей двофазного кристала  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  у рамках моделі гейзенбергівського спінового ланцюжка з однородною обмінною взаємодією  $J$  в ланцюжку, враховуючи міжланцюжкову обмінну взаємодію  $J'$  та нехтуючи різницею відповідних (внутрішньо- та міжланцюжкових) констант обмінної взаємодії у двох фазах. Найкращу згоду з експериментальними даними отримано для ефективних величин внутрішньоланцюжкової  $J/k = 4,8 \pm 0,2$  К (АФМ) та міжланцюжкової  $J'/k = -0,28 \pm 0,05$  К (ФМ) обмінних взаємодій. Аналіз температурних залежностей магнітного внеску в теплоємність  $C_{\text{mag}}(T)$  підтвердив величину та знак внутрішньоланцюжкової взаємодії.

Із аналізу температурних залежностей магнітної сприйнятливості та питомої теплоємності було встановлено температури магнітного фазового переходу у антиферромагнітний стан для двох структурних модифікацій кристалу  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Для ромбоєдричної фази температура Нееля складає  $T_{N1} = 8,8 \pm 0,1$  К, а для моноклінної –  $T_{N2} = 6,2 \pm 0,1$  К.

У п'ятому розділі «Магнітні, резонансні, теплові властивості та магнітоелектричний ефект в монокристалі  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ » представлено результати всебічних досліджень монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  з ромбоєдричною структурою з акцентом на його магнітних властивостях.

Аналіз температурних залежностей магнітної сприйнятливості та магнітного внеску в теплоємність кристала  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  дозволив оцінити константи внутрішньо- та міжланцюжкової Cr-Cr обмінних взаємодій ( $J/k = 4 \pm 1$  К,  $J'/k = -$

0,5±0,2 К) та визначити, що Cr-Gd обмінна взаємодія має феромагнітний характер та величину порядку одної десятої градуса Кельвіна.

Встановлено, що в монокристалі  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при  $T_N = 7,15 \pm 0,05$  К відбувається антиферомагнітне упорядкування. Дослідження польових залежностей намагніченості  $M(H)$  в сильних магнітних полях дозволили оцінити ефективне обмінне поле  $2H_E = 17$  Тл. Також при  $H = H_{SR}$  (від 3,9 Тл до 4,2 Тл в залежності від орієнтації поля) виявлено індукований магнітним полем спін-переорієнтаційний перехід, який спостерігається для всіх орієнтацій поля в кристалі.

Із аналізу експериментальних даних з антиферомагнітного резонансу в  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при 4,2 К показано, що для кристала в магнітоупорядкованому стані характерна анізотропія типу «легка площина». Виявлено щілину в спектрі спінових хвиль величиною  $\Delta = 25,5 \pm 0,5$  ГГц для  $H||c$ . Оцінено модуль ефективного поля анізотропії  $|H_A| = 0,05$  Тл. Отримане значення гіромагнітного відношення  $\gamma = 27,9 \pm 0,3$  ГГц/Тл відповідає величині  $g$ -фактора  $g = 2,00 \pm 0,02$ .

Виявлено, що під дією зовнішнього магнітного поля ( $H||a$ ) в кристалі  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  виникає електрична поляризація, яка корелює з магнітними властивостями та досягає величини близько  $15 \text{ мкКл/м}^2$  в магнітному полі 10 Тл.

Побудовано магнітну  $H$ - $T$  фазову діаграму монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Встановлено, що ця фазова діаграма є майже ізотропною. Температура антиферомагнітного упорядкування сильно та немонотонно залежить від величини зовнішнього магнітного поля, досягає локального мінімуму 4,45 К в полі спін-переорієнтаційного переходу  $H_{SR}$ . 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 і слабо залежить від орієнтації магнітного поля.

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 рідкісноземельних хромоборатів з сильноанізотропними іонами  $\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{Dy}^{3+}$ .

Структурні дослідження показали, що кристал  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  є однофазним з ромбодричною структурою в той час, як  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  складається з двох політипних модифікацій (моноклінної та ромбодричної).

Монокристал  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  упорядковується антиферомагнітно при  $T_N = 8,8$  К, а при  $T_{SR} = 5,15$  К відбувається спонтанний спін-переорієнтаційний фазовий перехід із антиферомагнітного стану з анізотропією типу «легка площина» в антиферомагнітний стан з анізотропією типу «легка вісь» при охолодженні зразка. Температура  $T_{SR}$  зменшується при збільшенні магнітного поля ( $H//c$ ) та при  $H > 0,5$  Тл вищезазначений перехід вже не спостерігається. Із аналізу температурних залежностей магнітної сприйнятливості та магнітного внеску в теплоємність кристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при  $T > T_N$  було визначено величини внутрішньоланцюжкової ( $J/k = 3,2 \pm 0,2$  К) та міжланцюжкової ( $J'/k = -0,7 \pm 0,1$  К) Cr-Cr обмінних взаємодій та встановлено, що Cr-Tb взаємодія є феромагнітною. Оцінено величину ефективного обмінного поля для  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $2H_E \approx 17-18$  Тл).

У антиферомагнітному стані з анізотропією типу «легка площина» спостерігається індукована магнітним полем електрична поляризація. Величина поляризації значно менша ніж спостерігається для  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , що пов'язано з відсутністю внеску в поляризацію від рідкісноземельної підсистеми через сильну аксіальну магнітну анізотропію іону  $\text{Tb}^{3+}$ .

Побудовано магнітну  $H-T$  фазову діаграму  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $H//c$ . В області  $T < 5,15$  К та  $H < 0,5$  Тл в кристалі реалізується легковісна антиферомагнітна структура. 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 легкоплощинний антиферомагнітний стан. Існують експериментальні свідчення, що перехід із легковісного в легкоплощинний стан в полях до 0,1 Тл має складний характер.

Магнітні властивості кристала  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  якісно подібні до властивостей монокристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , але двофазність зразка та відсутністю інформації щодо параметрів кристалічного поля для іона  $\text{Dy}^{3+}$  в обох структурних модифікаціях

ускладнюють кількісний аналіз результатів магнітних вимірів. Проведений аналіз температурної залежності магнітного внеску в теплоємність дозволив оцінити величину ефективної обмінної взаємодії в ланцюжках хрому  $J/k \approx 4$  К, а оцінка модуля взаємодії між ланцюжками дає величину близько 0,5 К.

Виявлено, що в ромбоєдричній фазі антиферромагнітне упорядкування настає при  $T_{N1} = 9,1$  К, а в моноклінній – при  $T_{N2} = 7,5$  К. Спонтанний спін-переорієнтаційний фазовий перехід у антиферромагнітну фазу з анізотропією типу «легка вісь» відбувається в обох структурних модифікаціях при дещо різних температурах ( $T_{SR1} = 4,6$  К та  $T_{SR2} = 3,6$  К). Температура спін-переорієнтаційного переходу зменшується при зростанні величини магнітного поля.

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

## ABSTRACT

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

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

The thesis is devoted to experimental detection of the features of magnetic properties, antiferromagnetic resonance and magnetic phase transitions in praseodymium ferroborate single crystal and rare earth chromoborates with lanthanum, gadolinium, terbium and dysprosium.

The introduction substantiates relevance of the topic of the thesis, defines the purpose and main objectives of the work, outlines the subject and methods of the research. The scientific novelty and practical significance of the obtained results are formulated. Data on the applicant's personal contribution, approbation of the work and publications on the topic of the thesis are provided.

The first chapter “Rare earth borates  $RM_3(BO_3)_4$  with  $R = Y, La-Lu$  and  $M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga$ ” (Review) presents an analysis of the literature on the topic of the thesis. In particular, historical reference to the synthesis and study of the first members of the family of rare earth borates is given. The peculiarities of the crystal structure and possible ways of exchange interaction between magnetic ions in typical members of the family are considered. The results of recent studies of magnetic and magnetoelectric properties of the rare-earth ferroborates are presented. Particular attention is paid to the review of known facts about the magnetic properties of the rare-earth chromoborates.

The second section “Experimental methods and research techniques” provides information on the synthesis and structural testing of samples, gives an overview of experimental techniques and equipment used to achieve the objectives of the work. Magnetic studies in stationary magnetic fields were performed by using SQUID magnetometers MPMS-5XL and MPMS-7XL (Quantum Design, USA). Differential magnetic susceptibility was measured in a pulsed field using an induction technique. The multifunction device PPMS-9T (Quantum Design) was used to obtain temperature



dependences of the specific heat of the samples. The absorption of microwave radiation by the sample was investigated using set of spectrometers in the centimeter and millimeter wavelength range. Electrical polarization was measured using an electrometer in pulsed magnetic fields.

In the third section “Peculiarities of antiferromagnetic resonance in  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal” the results of the antiferromagnetic resonance studies of  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal in the frequency range 12–143 GHz at 4,2 K in magnetic fields up to 7,5 T are presented. For orientation of the external magnetic field  $H\parallel c$ , the spectrum is characterized by the presence of one absorption line in the frequency range of 12–60 GHz and two lines for frequencies above 60 GHz. For  $H\perp c$ , only one resonant line is observed for the entire studied frequency (12–143 GHz) and field (0–7,5 T) ranges.

Based on the analysis of the resonance spectra, the frequency-field dependence of the AFMR modes in  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal at 4,2 K for  $H\parallel c$  and  $H\perp c$  was constructed. It is well described in frames of the model for a antiferromagnet with “easy axis” anisotropy under the assumption that the effective anisotropy field changes during the spin-reorientation transition ( $H_{\text{SR}} = 4,54$  T at 4,2 K).

From the analysis of experimental data, values of the energy gap in the spectrum of spin waves ( $\Delta = 134,3\pm 0,5$  GHz), the effective  $g$ -factor ( $g = 2,00\pm 0,02$ ) and the effective anisotropy field below ( $H_{\text{A}} = 0,19\pm 0,01$  T $\parallel$ ) and above ( $H_{\text{A}} = 0,15\pm 0,01$  T $\perp$ ) spin-reorientation transition in the crystal were obtained. The contribution to the effective field of anisotropy of the  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal from the praseodymium subsystem was estimated:  $H_{\text{A}}^{\text{Pr}} \approx 0,33$  T $\parallel$  for  $H < H_{\text{SR}}$  and  $H_{\text{A}}^{\text{Pr}} \approx 0,29$  T $\parallel$  for  $H > H_{\text{SR}}$ .

From the resonance studies of the  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal, it was found that at the exact orientation of the magnetic field along the  $c$  axis of the crystal the spin-reorientation transition is a first-order phase transition, and for inclined on  $3^\circ$  field the transition becomes a second-order phase transition.

In the fourth section "Magnetic and thermal properties of  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ " the results of the study of magnetic and thermal properties of the two-phase crystal  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  are presented. Structural studies have shown that the crystal  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  consists of two polytypic modifications: monoclinic ( $C2/c$ ) and rhombohedral ( $R32$ ) ones.

Analysis of the magnetic properties of the two-phase crystal  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  in frames of the model for Heisenberg Spin chain with uniform intrachain exchange interaction  $J$ , taking into account interchain exchange interaction  $J'$  and neglecting the difference between the corresponding (intra- and interchain) constants of exchange interaction in two phases. The best agreement with experimental data was obtained for the effective values of intrachain  $J/k = 4,8 \pm 0,2$  K (AFM) and interchain  $J'/k = -0,28 \pm 0,05$  K (FM) exchange interactions. Analysis of the temperature dependences of the magnetic contribution to the heat capacity  $C_{\text{mag}}(T)$  confirmed the magnitude and sign of intrachain interaction.

The temperatures of the magnetic phase transition into antiferromagnetic state for both structural modifications of  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  was established as a result of analysis of the temperature dependences of magnetic susceptibility and specific heat capacity. For the rhombohedral phase the Neel temperature is  $T_{\text{N1}} = 8,8 \pm 0,1$  K, and for the monoclinic one –  $T_{\text{N2}} = 6,2 \pm 0,1$  K.

In the fifth section "Magnetic, resonant, thermal properties and magnetoelectric effect in the  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal" the results of comprehensive studies of the  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal with the rhombohedral structure with an emphasis on its magnetic properties are presented.

Analysis of the temperature dependences of magnetic susceptibility and magnetic contribution to the heat capacity of the  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal allowed to evaluate constants of the intra- and interchain Cr-Cr exchange interactions ( $J/k = 4 \pm 1$  K,  $J'/k = -0,5 \pm 0,2$  K) and determine that the Cr-Gd exchange interaction has a ferromagnetic character and order of magnitude about one tenth of a Kelvin degree.

Analysis of the experimental data on antiferromagnetic resonance in  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , at 4,2 K shows that for the crystal in antiferromagnetic state "easy-plane" magnetic anisotropy is characteristic. The gap in spin wave spectrum was found  $H \parallel c$  ( $\Delta = 25,5 \pm 0,5$   $\Gamma\Gamma_{\text{II}}$ ). Absolute value of the effective anisotropy field was evaluated ( $|H_{\text{A}}| = 0,05$  T $\mu$ ). The resulting gyromagnetic ratio  $\gamma = 27,9 \pm 0,3$  GHz/T corresponds to the  $g$ -factor value  $g = 2,00 \pm 0,02$ .

Magnetic  $H$ – $T$  phase diagram of the  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal was constructed. It was established that this phase diagram is almost isotropic. Dependence of the antiferromagnetic ordering temperature on magnitude of external magnetic field is strong and nonmonotonic. It reaches a local minimum 4,45 K at the spin-reorientation transition field  $H_{\text{SR}}$ . This transition is a first-order phase transition. Value of the transition field  $H_{\text{SR}}$  does not depend on temperature and changes only slightly with changing of magnetic field orientation.

In the sixth chapter “Magnetic and thermal properties, magnetoelectric effects in Crystals  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ ” are presented results of the study of magnetic properties of the rare-earth chromoborates with  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions which possess strong magnetic anisotropy.

The structural investigation showed that the crystal  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  is a single crystal with rhombohedral structure, but  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  crystals, on the contrary, consists of two polytypic modifications (monoclinic and rhombohedral ones).

The  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal orders antiferromagnetically at  $T_{\text{N}} = 8,8$  K. Spontaneous spin-reorientation phase transformation antiferromagnetic state with an “easy plane” anisotropy into antiferromagnet with an “easy axis” anisotropy occurs in the crystal at  $T_{\text{SR}} = 5,15$  K on cooling process. The transition temperature  $T_{\text{SR}}$  decreases with increase of magnetic field along  $c$  axis and the transition is not observed at all for fields above 0,5 T. Analysis of temperature dependences of the magnetic susceptibility and the magnetic heat capacity of  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  at  $T > T_{\text{N}}$  allowed to determine constants of the intra- and interchain Cr-Cr exchange interactions ( $J/k = 3,2 \pm 0,2$  K,  $J'/k = -0,7 \pm 0,1$  K). It was found that the Cr-Tb exchange interaction is ferromagnetic one. The value of the effective exchange field for  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  was estimated ( $2H_{\text{E}} \approx 17$ – $18$  T $\Pi$ ).

The electrical polarization is induced by external magnetic field in antiferromagnetic state with “easy plane” magnetic anisotropy. The polarization value is much smaller than the one observed for  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  due to absence of the contribution to polarization from rare-earth subsystem because of strong axial magnetic anisotropy of  $\text{Tb}^{3+}$  ions.

Magnetic  $H$ – $T$  phase diagram of  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  for  $H||c$  was constructed. The antiferromagnetic state with “easy axis” magnetic anisotropy exists only for  $T < 5,15$  K and  $H < 0,5$  T region. Major part of the phase diagram belongs to the antiferromagnetic phase with “easy plane” magnetic anisotropy. In this phase, the terbium subsystem is fully saturated in magnetic fields above 1 T, and the chromium subsystem forms “easy plane” antiferromagnetic state. There is experimental evidence that the transition has a complex character for low magnetic field region ( $H < 0,1$  T).

The magnetic properties of the  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal are qualitatively similar to the properties of the  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal, but the two-phase structure of the sample and absence of information on the crystalline field parameters for  $\text{Dy}^{3+}$  ion in both structures complicate the quantitative analysis of magnetic measurements results. The analysis of temperature dependence of the magnetic heat capacity allowed to evaluate the magnitudes of effective Cr-Cr intra- ( $J/k \approx 4$  K) and interchain ( $|J'/k| \approx 0,5$  K) exchange interactions in the  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal.

It was found that in the rhombohedral phase, an antiferromagnetic ordering occurs at  $T_{N1} = 9,1$  K, and in the monoclinic one – at  $T_{N2} = 7,5$  K. Spontaneous spin-reorientation phase transition similar to one happened in  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  was observed for both structural modifications at slightly different temperatures ( $T_{SR1} = 4,6$  K and  $T_{SR2} = 3,6$  K). The temperatures of the spin-reorientation transitions decrease with increasing of external magnetic field magnitude.

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

### Список публікацій здобувача

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 14 наукових працях [1-14], серед яких 6 статей у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-6]:

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 конференция “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.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ БОРАТИ $RM_3(BO_3)_4$ З $R = Y, La-Lu$ ; та $M=Al, Sc, Cr, Fe, Ga$ (ОГЛЯД).....	26
1.1. Кристалічна структура боратів $RM_3(BO_3)_4$ .....	27
1.2. Рідкісноземельні фероборати $RFe_3(BO_3)_4$ .....	31
1.2.1. Магнітні властивості РЗ фероборатів.....	31
1.2.2. Магнітоелектричний ефект в РЗ фероборатах.....	44
1.3. Магнітні властивості РЗ хромоборатів $RCr_3(BO_3)_4$ .....	47
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ТЕХНІКА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	53
2.1. Синтез та структурні дослідження зразків.....	53
2.2. СКВІД-магнітометрія. СКВІД-магнітометри MPMS-5XL та MPMS-7XL (Quantum Design).....	56
2.3. Релаксаційна методика дослідження теплоємності. Вимірювання теплоємності за допомогою приладу PPMS-9T (Quantum Design).....	58
2.4. Метод радіоспектроскопії.....	62
2.5. Вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості та електричної поляризації в імпульсному магнітному полі.....	64
2.5.1. Одержання імпульсного магнітного поля до 30 Тл.....	64
2.5.2. Методика вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості..	66
2.5.3. Методика вимірювання індукованої магнітним полем електричної поляризації.....	66
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ АНТИФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ В КРИСТАЛІ $PrFe_3(BO_3)_4$ .....	68
3.1. Частотно-польові залежності мод АФМР для $H  c$ та $H\perp c$ .....	68
3.2. Особливості спектру АФМР в похилому магнітному полі.....	74
Висновки.....	76



РОЗДІЛ 4. МАГНІТНІ ТА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	78
4.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості кристала $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	78
4.2. Польові залежності намагніченості кристала $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	81
4.3. Теплоємність кристала $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	84
Висновки.....	86
РОЗДІЛ 5. МАГНІТНІ, РЕЗОНАНСНІ, ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ В МОНОКРИСТАЛІ $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	87
5.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	87
5.2. Польові залежності намагніченості при $T < T_N$ .....	92
5.3. АФМР в монокристалі $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при 4,2 К.....	95
5.4. Теплоємність $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	97
5.5. Магнітоелектричний ефект в $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	99
5.6. Магнітна $H$ – $T$ фазова діаграма.....	100
Висновки.....	102
РОЗДІЛ 6. МАГНІТНІ ТА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ, МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ В КРИСТАЛАХ $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ ТА $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	104
6.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	104
6.2. Намагніченість $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при $T < T_N$ .....	107
6.3. Теплоємність $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	109
6.4. Магнітоелектричний ефект в $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	111
6.5. Магнітна $H$ – $T$ фазова діаграма $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	112
6.6. Магнітна сприйнятливість та намагніченість $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	113
6.7. Теплоємність $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .....	116
Висновки.....	119
ВИСНОВКИ.....	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	123

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	146
ДОДАТОК Б. ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ..	149
ДОДАТОК В. РЕЗУЛЬТАТИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ КРИСТАЛІВ $R\text{Cr}_3(\text{VO}_3)_4$ з $R = \text{La}, \text{Tb}, \text{Dy}$ .....	150
ДОДАТОК Г. ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІТНОГО ВНЕСКУ В ТЕПЛОЄМНІСТЬ КРИСТАЛІВ $R\text{Cr}_3(\text{VO}_3)_4$ з $R = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ .....	155
ДОДАТОК Д. МАГНІТНА ТЕПЛОЄМНІСТЬ ГЕЙЗЕНБЕРГІВСЬКОГО ЛАНЦЮЖКА ВЗАЄМОДІЮЧИХ СПІНІВ $S = 3/2$ .....	156
ДОДАТОК Е. ЩОДО ОБМІННОЇ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ ІОНАМИ $\text{Cr}^{3+}$ В ОКТАЕДРИЧНОМУ КИСНЕВОМУ ОТОЧЕННІ З ДВОМА СПІЛЬНИМИ ІОНАМИ $\text{O}^{2-}$ .....	157

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

АФМР – антиферромагнітний резонанс;

АФМ – антиферромагнітний;

ЛВ – легка вісь, анізотропія типу «легка вісь»;

ЛП – легка площина, анізотропія типу «легка площина»;

НВЧ – надвисокочастотне випромінювання;

РЗ – рідкісноземельний;

СКВІД – (з англ. SQUID – «Superconducting Quantum Interference Device») – надпровідний квантовий інтерферометр;

ФМ – ферромагнітний;

ФП – фазовий перехід;

$T$  – температура;

$H$  – напруженість магнітного поля<sup>1</sup>;

$\chi$  – магнітна сприйнятливність;

$M$  – намагніченість;

$T_N$  – температура Нееля, температура антиферромагнітного упорядкування;

$\mu_B$  – магнетон Бора.

---

<sup>1</sup> в системі СІ має розмірність А/м, яка не завжди є зручною, тому в цій роботі вважається, що  $H$  помножине на  $\mu_0$  та має розмірність Тл (Тесла).

## ВСТУП

**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 підсистеми, 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 і 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 антиферомагнітно при температурах 30-40 К. В залежності від типу рідкісноземельного іону в цих сполуках можуть реалізовуватися антиферомагнітний 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 ім. 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 антиферромагнітного 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 антиферромагнітного 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  $\text{Dy}$  є антиферромагнітним та визначено температури їх переходу до антиферромагнітного стану. Показано, що хромову підсистему цих кристалів можна представити як систему взаємодіючих між собою ланцюжків спінів  $S = 3/2$  із десятиразовим співвідношенням величин констант антиферромагнітної внутрішньоланцюжкової та ферромагнітної міжланцюжкової обмінної взаємодії, а обмінна взаємодія між хромовою та рідкісноземельною підсистемами має ферромагнітний характер.

3. Вперше виявлено, що кристал  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  в магнітоупорядкованому стані є антиферромагнетиком 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 антиферромагнітний стан з магнітною анізотропією типу «легка вісь». Встановлено, що при зростанні температури відбувається спонтанний спін-переорієнтаційний фазовий перехід в антиферромагнітну фазу з

анізотропією типу «легка площина», яка існує до температури магнітного упорядкування кристалів. Для кристалу  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  побудовано магнітну  $H$ – $T$  фазову діаграму при орієнтації магнітного поля вздовж осі анізотропії.

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

**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 РЗ 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  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , індукований зовнішнім магнітним полем вздовж легкої осі магнітної анізотропії, є переходом першого роду. Автором визначено температури антиферромагнітного упорядкування для кристалів рідкісноземельних хромоборатів  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$  з  $R = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$  та  $\text{Dy}$ , побудовано магнітні  $H$ – $T$  фазові діаграми для кристалів  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  і  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  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 вітчизняних та міжнародних 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 збірках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [7-14].

## РОЗДІЛ 1

### РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ БОРАТИ $RM_3(BO_3)_4$ З $R = Y, La-Lu$ ; та $M=Al, Sc, Cr, Fe, Ga$ (ОГЛЯД)

Перші представники сполук  $RAI_3(BO_3)_4$ , що належать до численного сімейства боратів з загальною хімічною формулою  $RM_3(BO_3)_4$  де  $R = Y, La-Lu$ ; а  $M = Al, Sc, Cr, Fe, Ga$ ; було синтезовано [15] та проведено дослідження їхньої структури [16] ще у середині ХХ сторіччя. Пізніше було отримано перші кристали рідкісноземельних фероборатів [17,18]. Вже початкові дослідження оптичних властивостей рідкісноземельних алюмоборатів показали, що ці сполуки можна використовувати в якості активного середовища лазерів [19-21]. Успіхи у вивченні закономірностей кристалізації сполук цього сімейства [22,23] дали змогу отримувати більш якісні та більші за розміром кристали, що призвело до значного зростання кількості робіт присвячених вивченню фізичних властивостей цих боратів. Спектроскопічні та магнітні дослідження рідкісноземельних алюмоборатів дозволили визначити параметри кристалічного поля для іонів  $R^{3+}$  [24-34]. Значні результати було отримано при подальшому вивченні оптичних [35-40] та люмінесцентних [41,42] властивостей цих сполук. Виявлення магнітоелектричного та магнітопружного ефектів в рідкісноземельних фероборатах [43-48], алюмоборатах [49-54] та галієвих боратах [55] дозволяє віднести, можливо і не все сімейство  $RM_3(BO_3)_4$  та принаймні значну його частину до мультиферроїків [56] – матеріалів, що мають одночасно щонайменше два з трьох параметрів порядку – магнітного, електричного та пружного. Гігантські величини магнітоелектричного ефекту демонструють  $HoAl_3(BO_3)_4$  (3600 мкКл/м<sup>2</sup> при 3 К в полі 7 Тл) [49] та  $HoGa_3(BO_3)_4$  (1020 мкКл/м<sup>2</sup> при 5 К в полі 9 Тл) [55]. Також значні величини магнітоелектричної поляризації демонструють фероборати з Nd [45] та Sm [47,48]. Слід також зазначити, що рідкісноземельні алюмоборати та галієві борати є чудовими модельними об'єктами для вивчення особливостей взаємодії між рідкісноземельними іонами та закономірностей їх магнітного впорядкування [57,58]. В цьому сімействі в

окрему групу можна виділити сполуки, які, крім рідкісноземельного іона  $R^{3+}$ , мають в своєму складі іон 3d перехідного металу ( $Fe^{3+}$  або  $Cr^{3+}$ ). Такі системи мають у своєму складі дві взаємодіючі магнітні підсистеми (4f- та 3d-іонів), наявність яких, враховуючи суттєву одноіонну анізотропію рідкісноземельних іонів, обумовлює нетривіальні магнітні властивості цих сполук.

### 1.1. Кристалічна структура боратів $RM_3(BO_3)_4$ .

Для сімейства рідкісноземельних боратів  $RM_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, La-Lu; M=Al, Sc, Cr, Fe, Ga$ ) відомо шість політипних модифікацій, які описуються просторовими групами симетрії  $R32, P321, P3_121, C2/c, C2, Cc$  [16-18,22,59-63]. Тип структури залежить від хімічного складу розчину-розплаву та умов кристалізації. Модифікація з просторовою групою  $R32$ , що ізоструктурна мінералу хантиту  $CaMg_3(CO_3)_4$ , є найбільш поширеною структурною модифікацією (Рис.1.1) для цього сімейства. Цю структуру наочно можна представити за допомогою трьох типів координаційних поліедрів: октаедрів  $MO_6$ , тригональних призм  $RO_6$  та плоских трикутників  $BO_3$ . На рисунку 1.1 структура хантиту показана на прикладі гадолінієвого хромоборату  $GdCr_3(BO_3)_4$ . Октаедри  $CrO_6$  з'єднуються між собою за допомогою спільного ребра та формують спіральні ланцюжки вздовж кристалографічної осі  $c$ . Ланцюжки поєднуються між собою за допомогою  $GdO_6$  призм та  $BO_3$  груп та формують квазі-трикутну ґратку. Атоми  $Cr$  та  $Gd$  займають одну, кожен свою, незалежну позицію у ґратці, в той час як для атомів  $B$  та  $O$  існують дві  $\{B1, B2\}$  та три  $\{O1, O2, O3\}$  незалежні позиції відповідно. Атоми  $Gd$  та  $B1$  розташовані у позиціях з високою симетрією – на перетині осей симетрії 3-го та 2-го порядків. Атоми  $Cr$  та  $B2$  розташовані на осях симетрії 2-го порядку.

З точки зору розуміння магнітних властивостей представників сімейства  $RM_3(BO_3)_4$  необхідно розглянути шляхи обмінної взаємодії між магнітними іонами. У випадку коли  $M$  є немагнітним елементом ( $Al, Ga$  та  $Sc$ ), магнітні властивості кристала залежать тільки від взаємодії між  $R3$  іонами та їхньої одноіонної анізотропії. Рідкісноземельні іони добре відділені одне від одного в кристалі (найменша  $R-R$  дистанція складає близько  $6 \text{ \AA}$ ). Вважається, що

взаємодія між рідкісноземельними іонами в цих сполуках має здебільшого диполь-дипольну природу [57,58].

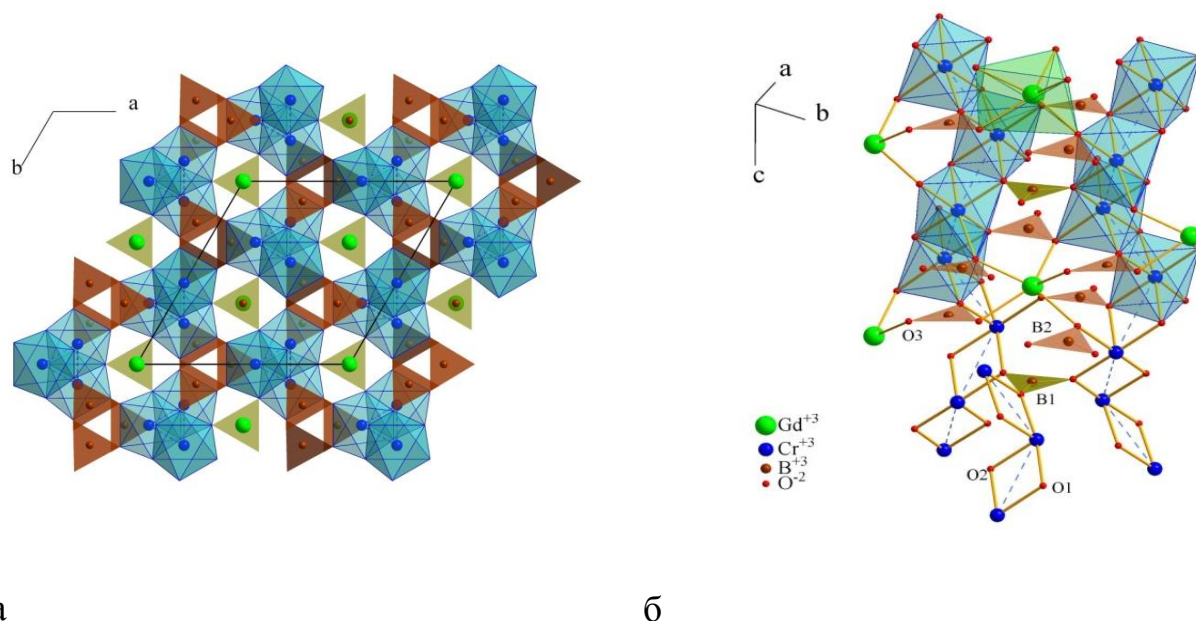


Рис. 1.1. Кристалічна структура  $GdCr_3(BO_3)_4$  (просторова група  $R32$ ): а – вид вздовж осі  $c$  кристалу, іони кисню не показані; б – фрагмент двох  $CrO_6$  ланцюжків. (Побудовано використовуючи дані з роботи [64])

У випадку рідкісноземельних феро- та хромоборатів необхідно враховувати три обмінні взаємодії: внутрішньоланцюжкова та міжланцюжкова взаємодії між Fe або Cr та взаємодію між рідкісноземельним іоном та іонами заліза або хрому відповідно. Внутрішньоланцюжкова обмінна взаємодія є сумою прямої обмінної взаємодії внаслідок перекриття 3d орбіталей найближчих іонів  $Fe^{3+}$  або  $Cr^{3+}$  та суперобмінної взаємодії [65-69] через подвійний кисневий обмінний міст  $(Cr,Fe)-\{O1,O2\}-(Cr,Fe)$  (дивись Рис.1.1). Міжланцюжкова обмінна взаємодія реалізується через довші обмінні мости (групи  $RO_6$  та  $BO_3$ ) та її величина повинна бути значно менша за величину обмінної взаємодії в ланцюжках. Таким чином ці сполуки мають структурні передумови для появи особливостей, що притаманні низьковимірним магнетикам. Кожен іон  $R^{3+}$  з'єднується з шістьма іонами  $Fe^{3+}$  або  $Cr^{3+}$  за допомогою ідентичного кисневого мосту  $(Cr,Fe)-O3-(R)$ . Зазвичай, при розгляді властивостей РЗ феро- та хромоборатів, взаємодію між рідкісноземельними іонами не враховують.

У рідкісноземельних фероборатах з La, Ce, Pr, Nd, Sm описана вище структура ( $R32$ ) зберігається до найнижчих температур, в той час як для фероборатів з Y, Eu, Gd, Tb, Dy та Er спостерігається структурний фазовий перехід (ФП), температура якого залежить від розміру  $R3$  іона [70,71,72]. Під час цього структурного ФП змінюється просторова група симетрії ( $R32 \rightarrow P3_121$ ), втрачаються деякі просторові трансляції та змінюється об'єм елементарної комірки, але загальний структурний мотив (спіральні ланцюжки  $FeO_6$ , що поєднуються між собою групами  $VO_3$  та  $RO_6$ ) зазнає незначних змін. Тільки кожен третій ланцюжок зміщується вздовж осі  $c$  [73].

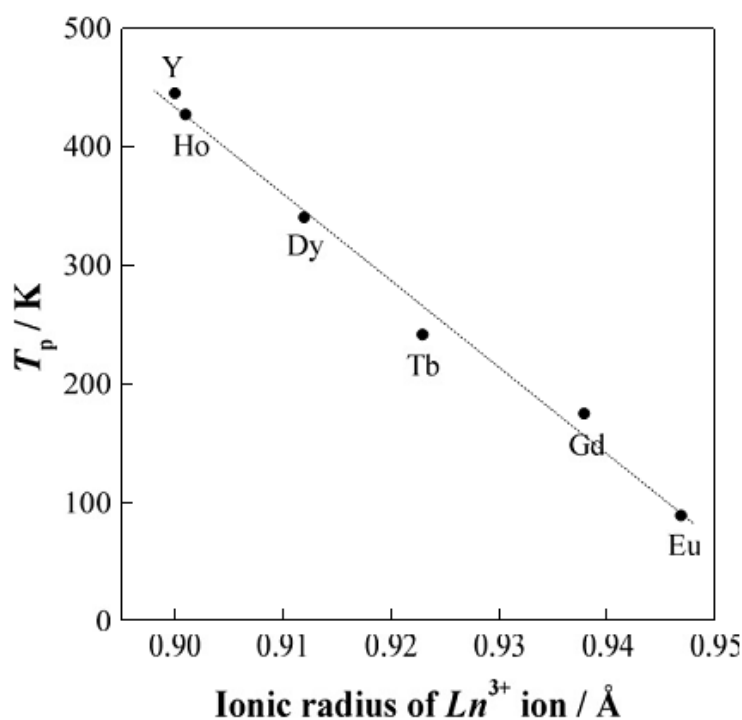


Рис. 1.2. Залежність температури структурного фазового переходу від іонного радіусу рідкісноземельного іона ( $Ln^{3+} \equiv R^{3+}$ ) для сімейства  $R3$  фероборатів [70].

Небажаною особливістю деяких представників сімейства  $RM_3(VO_3)_4$  з  $M = Al, Ga$  та  $Cr$  є присутність домішки з моноклінною структурою ( $C2/c$ ) [41,74-77]. Найбільш явно двофазність кристалів проявляється у випадку  $R3$  хромоборатів [64,75] для більшості з яких кількість ромбоєдричної ( $R32$ ) та моноклінної ( $C2/c$ ) фаз можуть бути порівняні. Лише для  $EuCr_3(VO_3)_4$  та  $GdCr_3(VO_3)_4$  були отримані однофазні кристали з ромбоєдричною структурою [75].

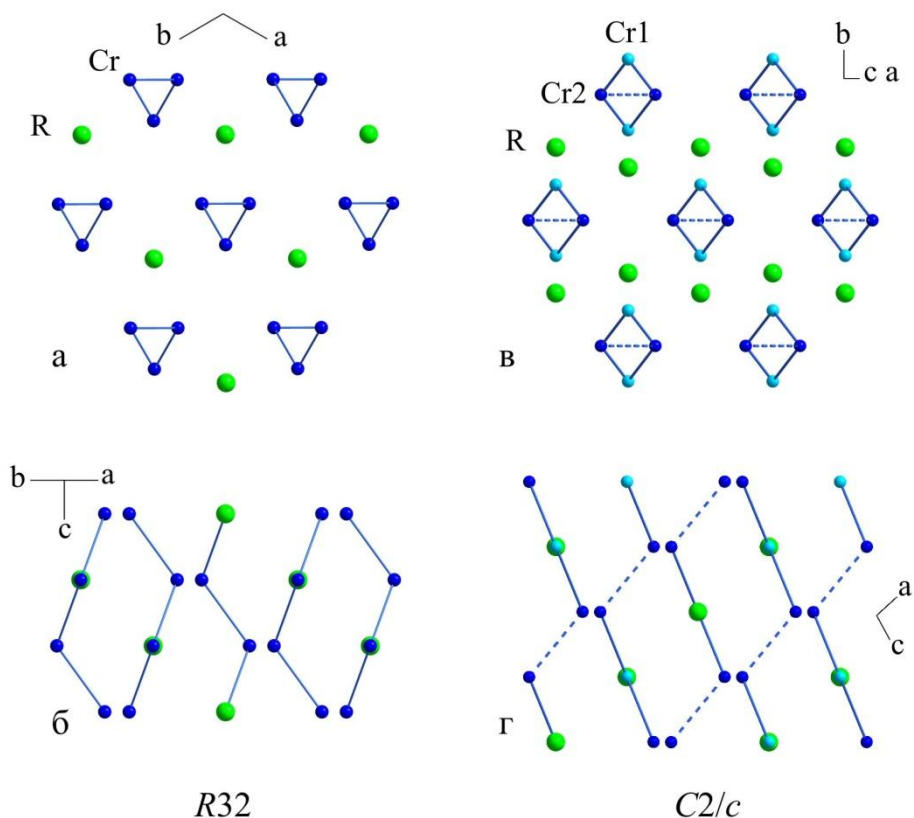


Рис. 1.3. Кристалічна структура ромбоєдричної (а, б) та моноклінної (в, г) фаз  $R_3$  хромоборатів. Показані тільки магнітні іони. а, в – вид вздовж ланцюжків хрому; б, г – вид перпендикулярно ланцюжкам. (Побудовано на основі даних з роботи [64])

Структуру моноклінної фази також можна представити у вигляді ланцюжків октаєдрів  $\text{CrO}_6$ , які пов'язані між собою групами  $\text{RO}_6$  та  $\text{VO}_3$ . Однак ланцюжки  $\text{CrO}_6$  в ромбоєдричній  $R32$  та моноклінній  $C2/c$  фазах дещо відрізняються (Рис. 1.3). В моноклінній фазі іони  $\text{Cr}^{3+}$  займають дві незалежні позиції в ґратці, що призводить до модуляції Cr-Cr відстані у ланцюжках ( $d_{\text{Cr1-Cr2}} < d_{\text{Cr2-Cr2}}$ ) і, як наслідок, до модуляції обмінної взаємодії у ланцюжку, на відміну від ромбоєдричної фази, де відстань між найближчими іонами  $\text{Cr}^{3+}$  у ланцюжках є постійною величиною, а внутрішньоланцюжковий обмін є однорідним. Також мають бути невеликі відмінності в величинах міжланцюжкової обмінної взаємодії для вищезгаданих структурних модифікацій ( $R32$  та  $C2/c$ ).

## 1.2. Рідкісноземельні фероборати $RFe_3(BO_3)_4$ .

### 1.2.1. Магнітні властивості РЗ фероборатів.

Вперше антиферомагнітне упорядкування РЗ фероборатів було виявлено при дослідженнях температурних залежностей магнітної сприйнятливості та теплоємності порошкових зразків [70]. Температура Нееля ( $T_N = 20\text{--}40$  К) фероборатів залежить від РЗ іону та корелює з його розміром (Рис. 1.4).

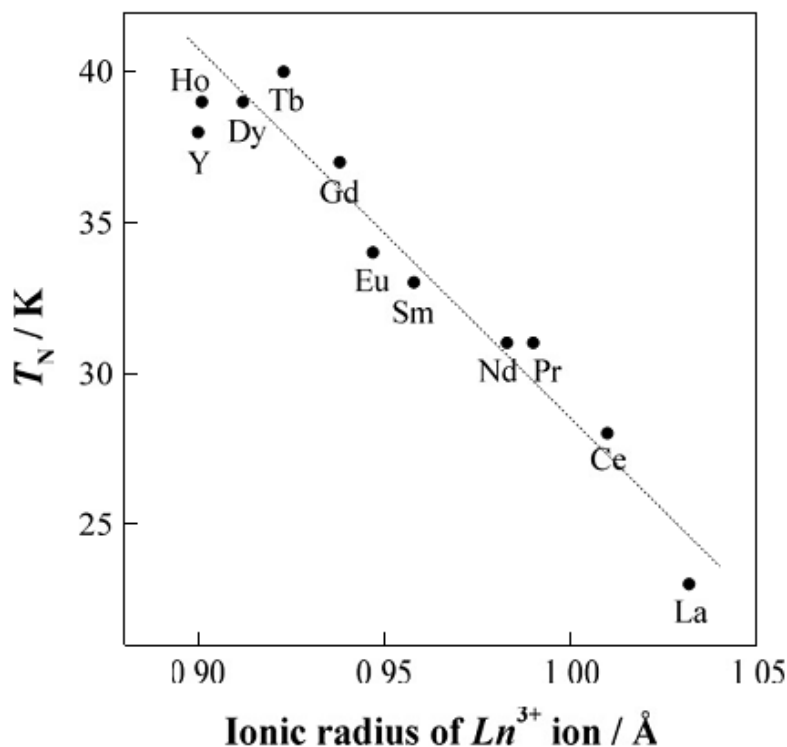


Рис. 1.4. Залежність температури Нееля РЗ фероборатів від радіусу РЗ іонів [70].

В парамагнітному стані ( $T > T_N$ ) для магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  РЗ фероборатів виконується закон Кюрі-Вейса (величини параметрів  $\mu$  та  $\theta$  зазначені в Таблиці 1.1),

$$\chi(T) = \frac{N_A \mu^2}{3k(T - \theta)}, \quad (1.1)$$

$$\mu^2 = [g_R^2 j(j+1) + 3g_{Fe}^2 S(S+1)] \mu_B^2, \quad (1.2)$$

де  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – стала Больцмана,  $\mu$  – ефективний магнітний момент,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $\theta$  – парамагнітна температура Кюрі,  $T$  – температура,  $g_{Fe}$  та  $g_R$

–  $g$ -фактори іонів заліза та рідкісноземельних іонів відповідно,  $j$  – повний момент РЗ іона,  $S$  – спіновий момент іона заліза. Великі від’ємні величини  $\theta$  вказують на домінування антиферромагнітної взаємодії в РЗ фероборатах. Звісно, що головним чинником появи магнітного порядку в фероборатах є Fe-Fe обмінна взаємодія, а рідкісноземельна підсистема «підмагнічується» підсистемою заліза внаслідок Fe-R обмінної взаємодії. Досліди з магнітного розсіяння нейтронів та рентгенівських променів показали, що при  $T_N$  упорядковуються обидві магнітні підсистеми [78-89].

Таблиця 1.1. Основні магнітні властивості РЗ фероборатів  $RFe_3(BO_3)_4$  [47,70-72, 83,90].

R	$T_S$ , К	$T_N$ , К	$\mu^{\text{exp}},$ $\mu_B$	$\mu^{\text{theor}},$ $\mu_B$	$\theta,$ К	$g_{\parallel}/g_{\perp}$	Особливості магнітної структури
La		23	10,5	10,2	-124		ЛП
Ce		28	11,6	10,6	-147		
Pr		32	10,9	10,9	-111		ЛВ, [0 0 3/2], $\uparrow\uparrow$
Nd		33	11,2	10,9	-115	1,4/2,4	<b><math>T_N &gt; T &gt; 13,5</math> К (19 К)</b> ЛП, [0 0 3/2], $\uparrow\uparrow$ <b><math>T &lt; 13,5</math> К (19 К)</b> ЛП, [0 0 3/2+ $\epsilon$ ], $\uparrow\uparrow$
Sm		34	10,5	10,3	-154	0,49/0,68	ЛП, [0 0 3/2], $\uparrow\uparrow \approx 70^\circ$ в $ab$ площині
Eu	88	34	11,3	10,2	-170		
Gd	156	37	12,9	13,0	-51		<b><math>T_N &gt; T &gt; 10</math> К</b> ЛП, [0 0 1/2+ $\epsilon$ ] $\approx 45^\circ$ Gd, Fe змінюється з $T$ <b><math>10</math> К <math>&gt; T &gt; T_{SR} = 9</math> К</b> ЛП, [0 0 1/2] $\approx 45^\circ(53^\circ)$ Fe, Gd вздовж $c$ <b><math>T &lt; T_{SR} = 9</math> К</b> ЛВ, $\approx 20^\circ(34^\circ)$ Fe відхилено від $c$
Tb	196	40	14,1	14,1	-55	18/0	ЛВ, [0 0 1/2], $\uparrow\downarrow$
Dy	340	38	12,7	14,8	-145	15/7	ЛВ, [0 0 3/2], $\uparrow\downarrow 12^\circ$ , (Dy: $120^\circ$ )



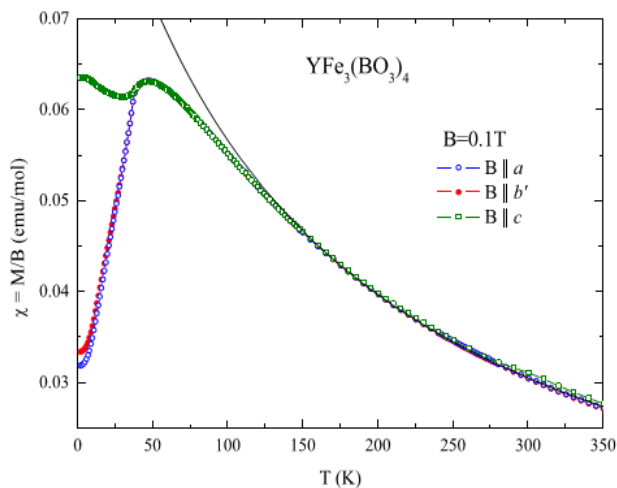
R	$T_S$ , К	$T_N$ , К	$\mu^{\text{exp}},$ $\mu_B$	$\mu^{\text{theor}},$ $\mu_B$	$\theta,$ К	$g_{\parallel}/g_{\perp}$	Особливості магнітної структури
Ho	427	39	15,2	14,7	-63		$T_N > T > T_{SR} = 5 \text{ К}$ ЛП, [0 0 1/2] $\uparrow\downarrow 28^\circ$ , (Fe2 при 6 К) в напрямку осі $c$ $T < T_{SR} = 5 \text{ К}$ ЛВ, [0 0 1/2] $\uparrow\downarrow 22^\circ$ , (Ho: $120^\circ$ )
Er	450	37				1,3/9	ЛП, [0 0 1/2] $\uparrow\downarrow 14^\circ$ , Fe в напрямку осі $c$ (10% Er: $120^\circ$ )
Tm		24					
Y	445	38	10,3	10,2	-133	-	ЛП, [0 0 1/2]

Примітки:  $R$  – тип  $R3$  іону,  $T_S$  та  $T_N$  – температури структурного ФП ( $R32 \rightarrow R3_121$ ) та антиферромагнітного упорядкування відповідно,  $\mu^{\text{theor}}$  та  $\mu^{\text{exp}}$  – ефективні магнітні моменти розраховані згідно (1.2) та отримані з експериментальних залежностей  $\chi(T)$  відповідно,  $\theta$  – парамагнітна температура Кюрі отримана з експериментальних залежностей  $\chi(T)$ ,  $g_{\parallel}/g_{\perp}$  –  $g$ -фактори  $R3$  іону вздовж осі  $c$  та перпендикулярно до неї, ЛП та ЛВ – магнітна анізотропія типу «легка площина» та «легка вісь» відповідно, в квадратних дужках записано хвильовий вектор магнітної структури, знаки  $\uparrow\uparrow$  та  $\uparrow\downarrow$  показують, що магнітні моменти залізної та  $R3$  підгруп паралельні або антипаралельні один до одного відповідно, запис  $\uparrow\downarrow 14^\circ$  значить, що моменти залізної та  $R3$  підгруп розвернуті на вказаний кут в площині  $ab$  або в напрямку осі  $c$ , запис (Dy:  $120^\circ$ ) означає, що моменти Dy скошуються та формують  $120^\circ$  структуру.

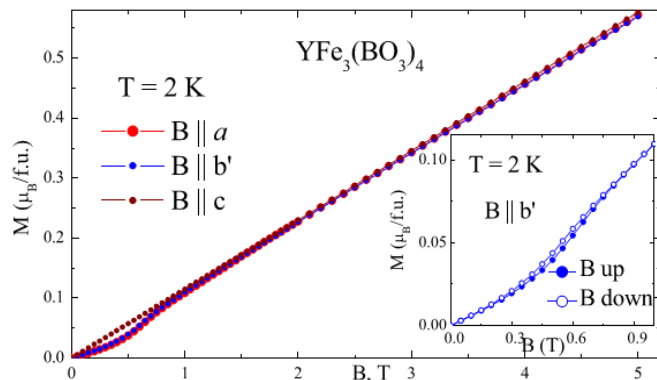
Результати низки магнітних [70-72, 91-110] спектроскопічних [90, 111-120], резонансних [121-126], та нейтронних [78-89] досліджень  $R3$  фероборатів виявили, що тип антиферромагнітного впорядкування залежить від рідкісноземельного іона. Сполуки з Pr, Tb та Dy є антиферромагнетиками з анізотропією типу «легка вісь» в яких магнітні моменти іонів заліза та рідкісноземельних іонів упорядковуються вздовж осі  $c$  кристалу. У фероборатах з

Y, La, Nd, Sm, Eu та Er магнітні моменти упорядковуються антиферомагнітно у площині  $ab$  кристалу (антиферомагнетик з анізотропією типу «легка площина»). У випадку гадолінієвого та гольмієвого фероборатів при охолодженні нижче  $T_{SR}$  (9 К та 5 К відповідно) відбувається спонтанний перехід із ЛП антиферомагнітного стану у ЛВ антиферомагнітний стан, тобто ефективна однісна магнітна анізотропія змінює знак. Крім того, у фероборатах неодиму при  $T < 13,5$  К [81] та гадолінію в діапазоні температур  $10 \text{ К} < T < T_N$  [86] знайдено несумірну (спіральну) магнітну фазу.

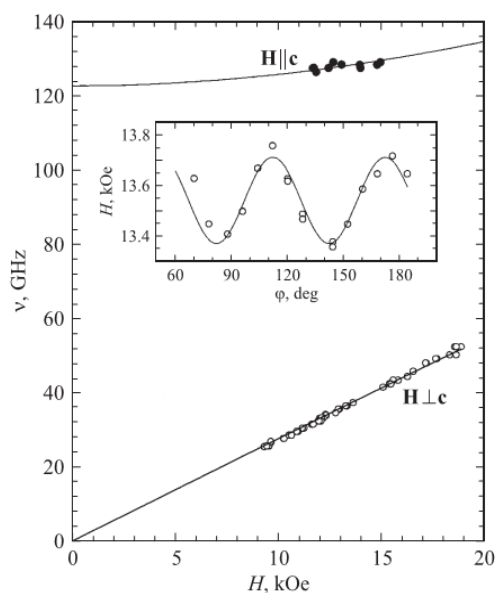
Доцільним буде більш детально розглянути магнітні властивості деяких представників РЗ фероборатів, що належать до різних підгруп, які описані вище. Варто розпочати зі сполук, в які входить немагнітний РЗ іон ( $\text{La}^{3+}$  або  $\text{Lu}^{3+}$ ) чи  $\text{Y}^{3+}$ , і магнітні властивості яких цілком залежать тільки від підсистеми іонів заліза. Найбільш вивченим з цих трьох є ітрієвий фероборат  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [70,80,103,122]. Іони заліза в РЗ фероборатах є виключно тривалентними  $\text{Fe}^{3+}$  з основним станом  ${}^6S_{5/2}$  ( $S = 5/2$ ,  $L = 0$ ). Відсутність орбітального моменту призводить до того, що  $g$ -фактор  $\text{Fe}^{3+}$  має бути ізотропним та близьким до 2 за величиною. Ізотропність температурних залежностей магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  в парамагнітному стані підтверджує ізотропність  $g$ -фактору (Рис. 1.5, а). При температурах  $T > 130$  К для  $\chi(T)$  виконується закон Кюри-Вейса з парамагнітною температурою Кюри  $\theta = -133$  К та ефективним магнітним моментом  $\mu^{\text{exp}} = 10,3 \mu_B$ , що близько до розрахованого  $\mu^{\text{theor}} = 10,2 \mu_B$  за формулою (1.2) для  $S = 5/2$  та  $g_{\text{Fe}} = 2$ . Широкий максимум на температурній залежності сприйнятливості  $\chi(T)$  при  $T \approx 47$  К, скоріш за все, є проявом низької розмірності магнітної підсистеми. Також у роботах [113,127] було показано, що короткодіючі спін-спінові флуктуації існують до температур значно вищих за температуру Нееля ( $\sim 4T_N$ ). Поведінка сприйнятливості нижче  $T_N = 38$  К вказує на антиферомагнітне упорядкування спінів  $\text{Fe}^{3+}$  у площині  $ab$ . При прикладанні магнітного поля в площині  $ab$  відбувається спін-флоп перехід в одному з трьох антиферомагнітних доменів в полі  $H_{\text{sf}} \approx 0,6$  Тл (Рис. 1.5, б), що вказує на присутність слабкої магнітної анізотропії в площині  $ab$  [103]. Такий перехід ( $H_{\text{sf}} \approx 0,5-1$  Тл) [94,102,103,109]



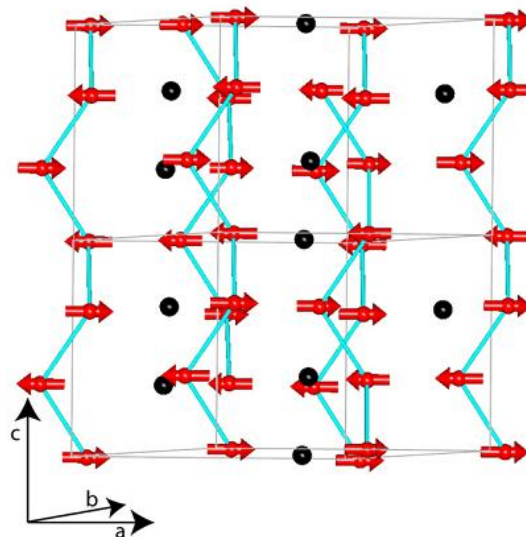
а



б



в



г

Рис. 1.5. Магнітні властивості  $YFe_3(BO_3)_4$ : а – температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  для трьох напрямків в кристалі (вздовж кристалографічних осей  $a$ ,  $c$  та перпендикулярно площині  $ac - b'$ ), суцільна лінія – закон Кюрі-Вейса [103]; б – польові залежності намагніченості при  $T = 2$  K вздовж  $a$ ,  $c$  та  $b'$  [103]; в – частотно-польова залежність мод антиферромагнітного резонансу (АФМР) при  $T = 4,2$  K. На вставці показана кутова залежність резонансного поля в  $ab'$  площині [122]; г – магнітна структура  $YFe_3(BO_3)_4$ . Магнітні моменти заліза показані стрілками, ламаними лініями виділені ланцюжки  $Fe^{3+}$ , іони  $Y^{3+}$  показані чорними сферами [80].

було знайдено і для інших РЗ фероборатів з ЛП антиферомагнітною структурою. Результати досліджень АФМР (Рис. 1.5, в) в монокристалі  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  підтверджує, що цей кристал є антиферомагнетиком з анізотропією типу «легка площина» та додатковою слабкою анізотропією в цій площині. На рисунку 1.5, г показана магнітна структура  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  побудована за результатами нейтронографічних досліджень [80].

Гадолінієвий фероборат  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  демонструє можливо най незвичайні магнітні властивості та магнітну фазову діаграму серед фероборатів незважаючи на те, що в його складі присутні два магнітних іона з суто спіновим основним станом ( $\text{Gd}^{3+} \ ^8S_{7/2}$ , що відповідає  $S = 7/2$  та  $L = 0$ ). В гадолінієвому феробораті відбувається магнітне упорядкування при температурі Нееля у діапазоні  $T_N \approx 36\text{--}38$  К [70,86,92,93,121]. Для магнітної сприйнятливості  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  у парамагнітному стані виконується закон Кюрі-Вейса з парамагнітною температурою Кюрі  $\theta = -51$  К та ефективним магнітним моментом  $\mu^{\text{exp}} = 12,9 \mu_B$ , що близько до розрахованого за формулою (1.2) (див. Таблицю 1.1). В діапазоні температур  $T_M = 10$  К  $< T < T_N$  за відсутності зовнішнього магнітного поля в кристалі реалізується несумірна антиферомагнітна фаза з анізотропією типу ЛП. В цій фазі магнітні моменти гадолінію відхилені від  $ab$  площини на кут близько  $45^\circ$ , а напрямлення магнітних моментів заліза залежить від температури. При охолодженні від  $T_N$  до 10 К вони також виходять із площини  $ab$  кристалу і досягають кута нахилу за різними даними  $45^\circ$  [86] чи  $53^\circ$  [87]. У вузькому температурному інтервалі  $T_{\text{SR}} = 9$  К  $< T < T_M = 10$  К існує співвимірна ЛП антиферомагнітна фаза, а при  $T_{\text{SR}} = 9$  К відбувається ФП першого роду у ЛВ антиферомагнітну фазу, в якій магнітні моменти заліза та гадолінію розташовуються вздовж осі  $c$  [86, 87]. Хоча дослідження ефекту Мессбауера вказують, що при температурі рідкого гелію магнітні моменти заліза відхилені від осі  $c$  на кут  $20^\circ$  [92] чи навіть на  $34^\circ$  [110]. Температури переходів  $T_M$  та  $T_{\text{SR}}$  залежать від величини та орієнтації зовнішнього магнітного поля відносно осей кристалу [93] (Рис.1.6, г). Зміна знаку одновісної магнітної анізотропії (ЛВ→ЛП)

в зовнішньому магнітному полі та/або при підвищенні температури зразка підтверджується також результатами резонансних досліджень [121] (Рис.1.6, в).

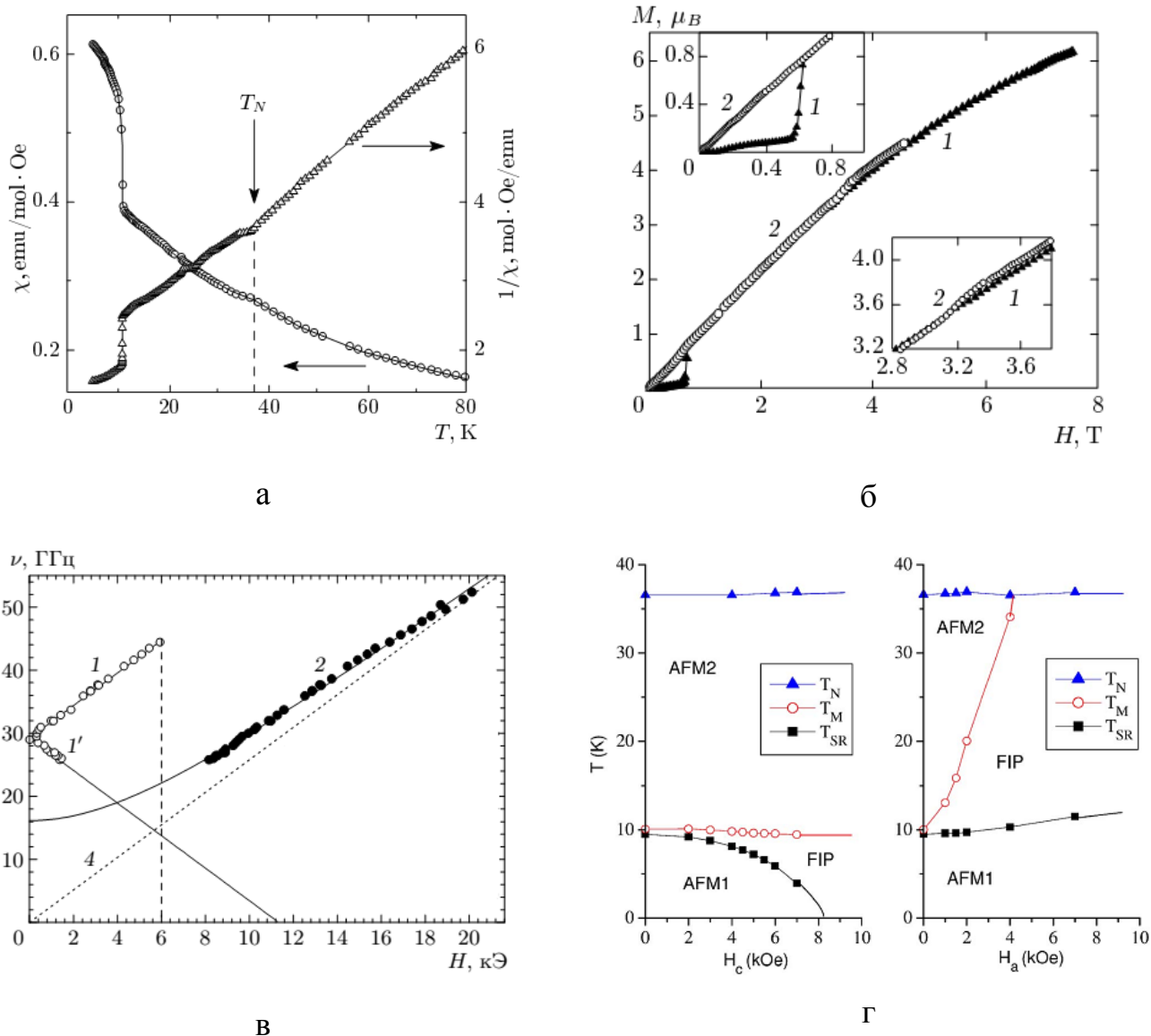


Рис. 1.6. Магнітні властивості  $GdCr_3(VO_3)_4$ : а – магнітна сприйнятливості та її обернена величина як функція температури для  $H \perp c$  [91, 92]; б – польові залежності намагніченості  $GdCr_3(VO_3)_4$  вздовж осі  $c$  (1) та перпендикулярно до неї (2) при 4,2 К. На вставках показані особливості, що супроводжують переходи з ЛВ у ЛП антиферромагнітний стан [92]; в – частотно-польова залежність мод АФМР при  $T = 4,2$  К для  $H||c$  [121]; г – магнітні  $H$ - $T$  фазові діаграми для двох напрямків зовнішнього магнітного поля  $H||c$  та  $H||a$  (AFM1 – ЛВ антиферромагнітна фаза, AFM2 – несумірна ЛП антиферромагнітна фаза, FIP – співвимірна антиферромагнітна фаза) [93].

Тербієвий фероборат містить в своєму складі один з найбільш анізотропних рідкісноземельних іонів  $R^{3+}$  – ізінгівський іон  $Tb^{3+}$  ( ${}^7F_6$ ,  $g_{\parallel}/g_{\perp}$  складає 18/0), що обумовлює сильну магнітну анізотропію всього кристалу. На рис. 1.7 а показані температурні залежності магнітної сприйнятливості вздовж ( $\chi_{\parallel}$ ) та перпендикулярно ( $\chi_{\perp}$ ) осі  $c$  кристалу [108]. Обидві залежності не описуються законом Кюрі-Вейса на відміну від сприйнятливості полікристалічного зразка [70]. Для описання сприйнятливості монокристалічного зразку була використана модель, в якій залізна підсистема розглядається як система взаємодіючих димерів з урахуванням взаємодії з тербієвою підсистемою та особливостей розщеплення основного мультиплету  $Tb^{3+}$  в кристалічному полі. Найкращий збіг розрахунку (лінії на рис. 1.7, а) з експериментальними даними було отримано для антиферомагнітної взаємодії в димері  $J/k = 6,7$  К, антиферомагнітної взаємодії між димерами  $J'/k = 2$  К та феромагнітної Fe-Tb взаємодії  $J_{Fe-Tb}/k = -0,26$  К [108]. Тербієвий фероборат упорядковується антиферомагнітно при  $T_N = 40$  К. Від самої температури Нееля тербієва підсистема нав'язує, завдяки Fe-Tb взаємодії, одновісну магнітну анізотропію всьому кристалу. При прикладанні магнітного поля вздовж осі  $c$  кристалу відбувається спін-переорієнтаційний ФП, який дуже схожий на класичний спін-флоп перехід. Поле переходу сильно залежить від температури і зростає від 3,5 Тл до 6 Тл при нагріванні кристалу від 2 К до 35 К (див. Рис.1.7, б,в) [95]. Залізна підсистема (підґратки  $M_1$  та  $M_2$ ) під час переходу веде себе згідно класичного «спін-флоп» переходу, в той час як магнітні моменти тербієвої підсистеми ( $m_1$  та  $m_2$ ) після переходу є паралельним осі  $c$  завдяки ізінгівському характеру анізотропії іонів тербію. Магнітна структура  $TbFe_3(BO_3)_4$  за відсутності зовнішнього магнітного поля показана на рисунку 1.7, г [79]. Результати досліджень АФМР в тербієвом феробораті лише частково можуть бути описані за допомогою моделі для двохпідґраткового антиферомагнетика з анізотропією типу «легка вісь» [126].

Іон  $Dy^{3+}$  ( ${}^6H_{15/2}$ ) в диспрозієвому феробораті також демонструє ізінгівський характер одноіонної анізотропії ( $g_{\parallel}/g_{\perp}$  складає 15/7) хоча і менш виражений ніж у випадку тербію. Тому не є несподіванкою, що магнітні властивості  $TbFe_3(BO_3)_4$  та

$\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  якісно дуже схожі (Рис. 1.7 та Рис. 1.8). Диспрозієвий фероборат при  $T_N = 38$  К переходить у ЛВ антиферромагнітний стан [100]. Залежності  $\chi(T)$ ,  $M(H)$  та магнітна  $H$ - $T$  фазова діаграма  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  якісно подібні до даних відомих для тербієвого фероборату. Невеличка відмінність в магнітній структурі з'являється лише нижче 20 К та полягає у відхиленні магнітних моментів  $\text{Dy}^{3+}$  від осі  $c$  на  $12^\circ$ , при цьому компоненти в  $ab$  площині формують  $120^\circ$  структуру [82] (Рис. 1.8, г).

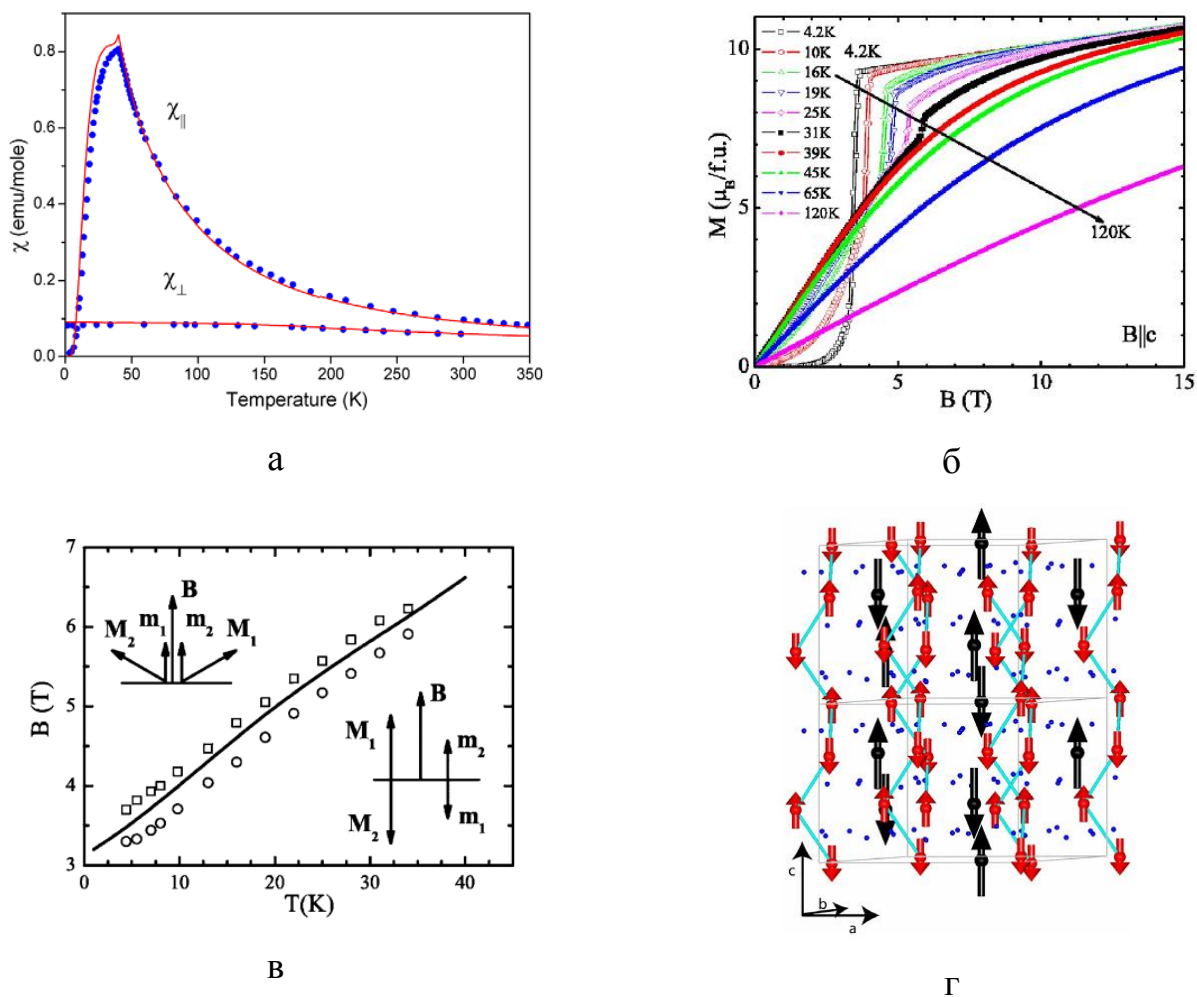
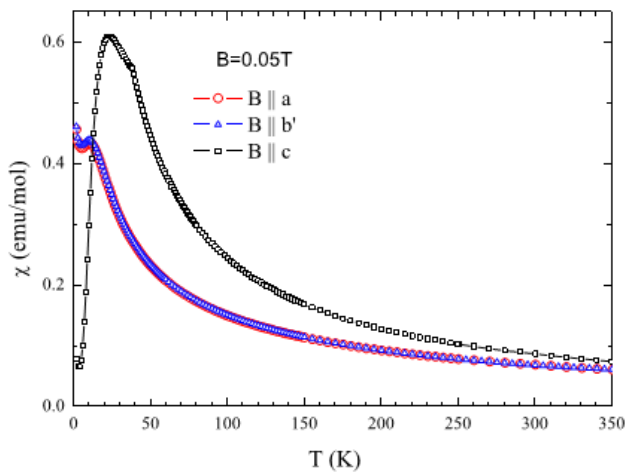
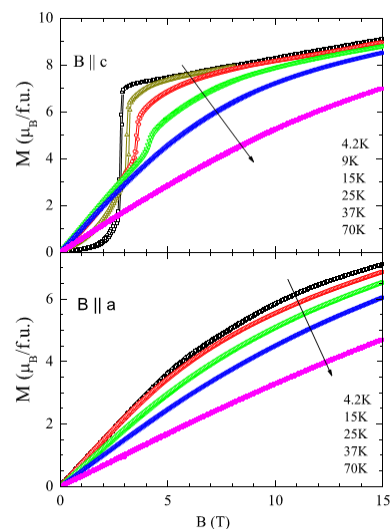


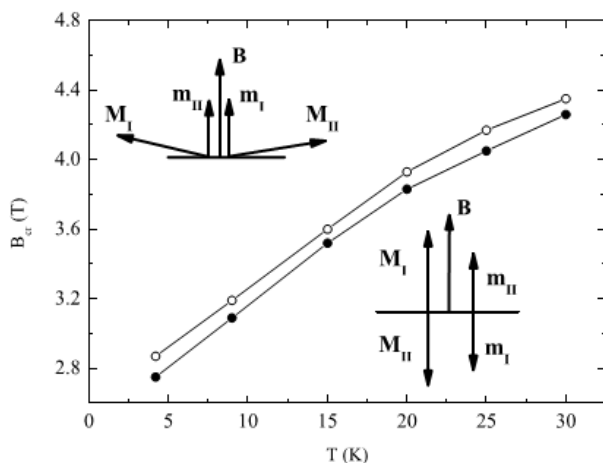
Рис. 1.7. Магнітні властивості  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : а – температурні залежності магнітної сприйнятливості, виміряні вздовж ( $\chi_{\parallel}$ ) та перпендикулярно ( $\chi_{\perp}$ ) осі  $c$ . Лініями показані результати розрахунку [95,108]; б – польові залежності намагніченості вздовж осі  $c$  при різних температурах [95]; в – залежність поля спін-переорієнтаційного переходу від температури при орієнтації поля вздовж осі  $c$ . Схематично показані магнітні фази ( $m_1$  та  $m_2$  – підґратки  $\text{Tb}^{3+}$ , а  $M_1$  та  $M_2$  – підґратки  $\text{Fe}^{3+}$ ) [95]; г – магнітна структура  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Магнітні моменти  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$  показані сірими та чорними стрілками відповідно [79].



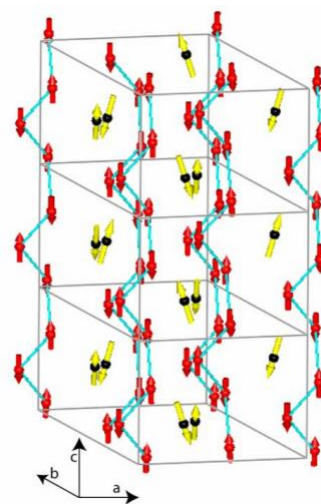
а



б



в



г

Рис. 1.8. Магнітні властивості  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : а – температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  для трьох напрямків в кристалі (вздовж кристалографічних осей  $a$ ,  $c$  та перпендикулярно площині  $ac - b'$ ) [100]; б – польові залежності намагніченості вздовж кристалографічних осей  $a$  та  $c$  при різних температурах [100]; в – залежність поля спін-переорієнтаційного переходу від температури при орієнтації поля вздовж осі  $c$ . Схематично показані магнітні фази ( $\mathbf{m}_1$  та  $\mathbf{m}_2$  – підґратки  $\text{Dy}^{3+}$ , а  $\mathbf{M}_1$  та  $\mathbf{M}_2$  – підґратки  $\text{Fe}^{3+}$ ) [100]; г – магнітна структура  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Магнітні моменти  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Dy}^{3+}$  показані темними та світлими стрілками відповідно, ламаними лініями виділені ланцюжки  $\text{Fe}^{3+}$ . Помітно відхилення магнітних моментів диспрозю від осі  $c$  [82].



В празеодимовому феробораті мультиплет іону  $\text{Pr}^{3+}$  ( ${}^3H_4$ ) розщеплюється в кристалічному полі таким чином, що основний та перший збуджений ( $48 \text{ cm}^{-1}$ ) рівні є синглетами на відміну від випадків  $\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{Dy}^{3+}$ , для яких основний рівень є квазідублетом та дублетом відповідно. За відсутності магнітного поля чи обмінної взаємодії достатньої величини іони з синглетним основним станом ведуть себе як немагнітні з відсутнім магнітним моментом. У випадку  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  у іона  $\text{Pr}^{3+}$  з'являється магнітний момент ( $0,8\text{--}0,95\mu_B$  [84, 116]) завдяки Fe-Pr обмінній взаємодії, а анізотропія  $\text{Pr}^{3+}$  впливає на ефективну анізотропію кристалу, що призводить до формування ЛВ антиферомагнітного стану при  $T < T_N = 32 \text{ K}$ . Температурні залежності магнітної сприйнятливості (Рис. 1.9, а) добре описуються в рамках моделі взаємодіючих димерів з величинами обмінних взаємодій ( $J/k$  та  $J'/k$ ) близькими до отриманих для  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [115] та  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [108] при врахуванні структури електронних рівнів  $\text{Pr}^{3+}$  в кристалі. Із залежностей  $\chi(T)$  та  $M(H)$  (Рис. 1.9, а,б) [99] видно, що внесок залізної підсистеми у магнітні властивості значно більший за внесок празеодимової. Можна також зазначити, що в цілому магнітні властивості празеодимового фероборату якісно схожі з властивостями фероборатів з Dy та Tb, за виключенням деяких невеликих розбіжностей. Поле спінової переорієнтаційного переходу в  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  більше, ніж у сполуках з Dy та Tb, та відсутній польовий гістерезис вказаного ФП. Якщо у високопольовій фазі усі моменти  $\text{Dy}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$  повністю чи практично повністю спрямовані вздовж осі  $c$ , то у випадку  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  напрямок магнітного моменту  $\text{Pr}^{3+}$  буде визначатися векторною сумою обмінного поля з боку підсистеми іонів  $\text{Fe}^{3+}$  та зовнішнього магнітного поля. Автори роботи [107], теоретично розглядаючи магнітні властивості празеодимового фероборату, дійшли висновку, що спінової переорієнтаційний перехід в цьому кристалі є фазовим переходом другого роду під час якого намагніченості підґраток плавно розвертаються у магнітному полі, а не стрибком, як у випадку класичного спінової флоп переходу. В роботі [128] було виявлено незвичну поведінку швидкості звуку в полях трішки більших за поле переходу при відхиленні магнітного поля від осі  $c$  та зроблено припущення, що це може бути пов'язано з існуванням додаткової магнітної анізо-

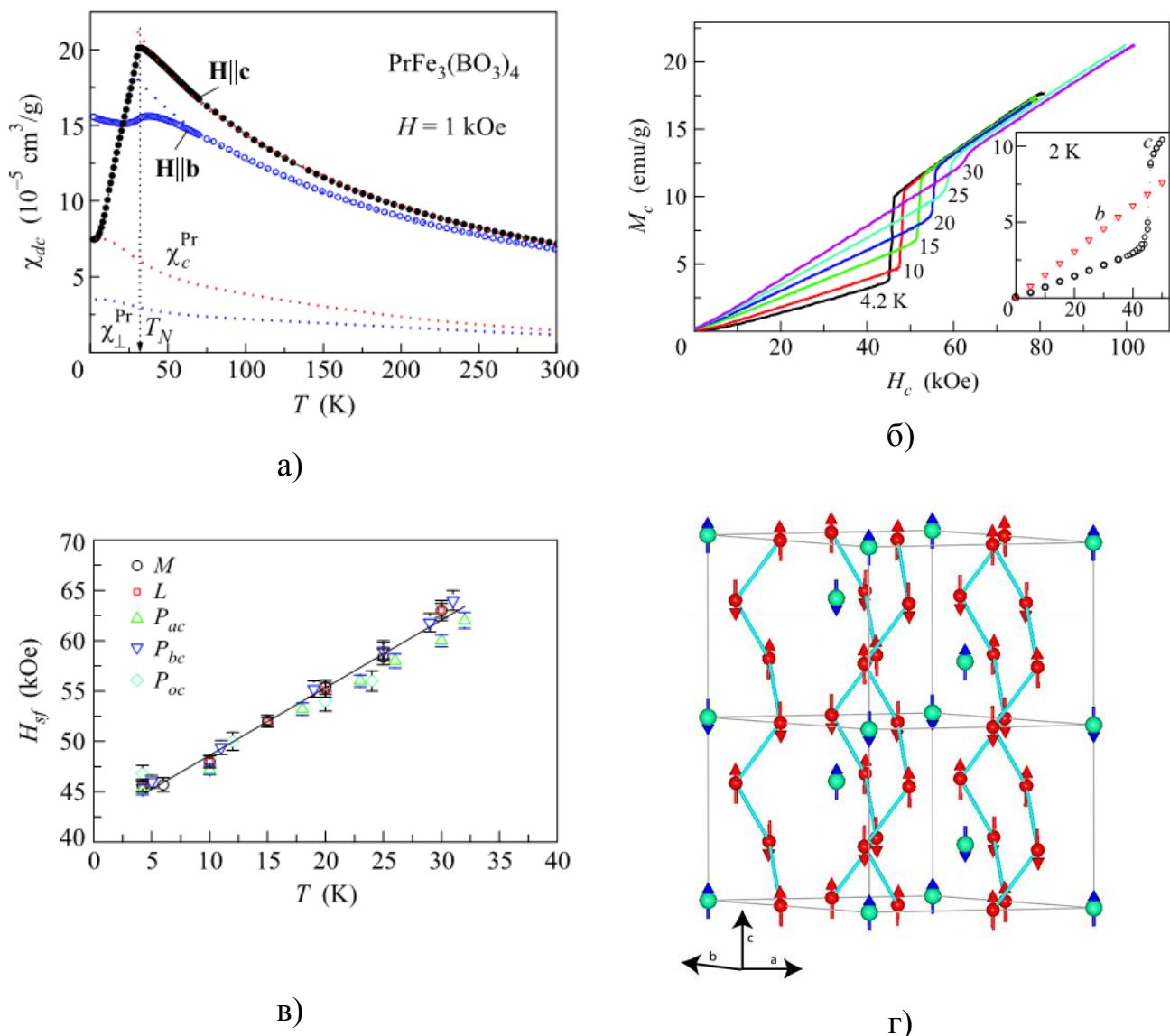


Рис. 1.9. Магнітні властивості  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : а – температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  вздовж  $c$  та  $b$  осей кристалу. Окремо показані температурні залежності сприйнятливості  $\chi(T)$  Pr підсистеми [99]; б – польові залежності намагніченості  $M(H)$  кристалу вздовж осі  $c$  для різних температур. На вставці показані залежності  $M(H)$  при 2 K для двох напрямків магнітного поля (вздовж  $c$  та  $b$  осей) [99]; в – температурна залежність поля спінопереорієнтаційного переходу в кристалі (побудована використовуючи результати магнітних ( $M$ ), магнітострикційних ( $L$ ) та магнітоелектричних ( $P$ ) вимірів) [99]; г – магнітна структура  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Магнітні моменти  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Pr}^{3+}$  показані довгими та короткими стрілками відповідно, ламаними лініями виділені ланцюжки  $\text{Fe}^{3+}$  [84].

тропії в площині  $ab$  кристалу  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Також слід зазначити, що інформація щодо магнітного резонансу в празеодимовому феробораті є фрагментованою та обмеженою [125,129].

Останнім часом з'явилося багато робіт присвячених дослідженню магнітних властивостей рідкісноземельних фероборатів, в яких рідкісноземельна підсистема розбавлена немагнітними іонами  $\text{Y}^{3+}$  або  $\text{La}^{3+}$  (наприклад  $\text{Pr}_{(1-x)}\text{Y}_{(x)}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  [129,130] та  $\text{Sm}_{(1-x)}\text{La}_{(x)}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  [131]), або заміщується РЗ іонами, які стабілізують у фероборатах АФМ структуру з іншим типом анізотропії (наприклад  $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Dy}_{(x)}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  [132-143],  $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Gd}_{(x)}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  [144,145] та деякі інші [146- 150]). В деяких з цих змішаних фероборатів було виявлено скошену відносно осі  $c$  колінеарну антиферромагнітну структуру та два послідовні по полю спін-переорієнтаційні фазові переходи [130,129,134] (Рис. 1.10). Також кілька робіт присвячено дослідженню впливу розбавлення залізної підсистеми немагнітним  $\text{Ga}^{3+}$  на магнітні властивості РЗ фероборатів [151,152].

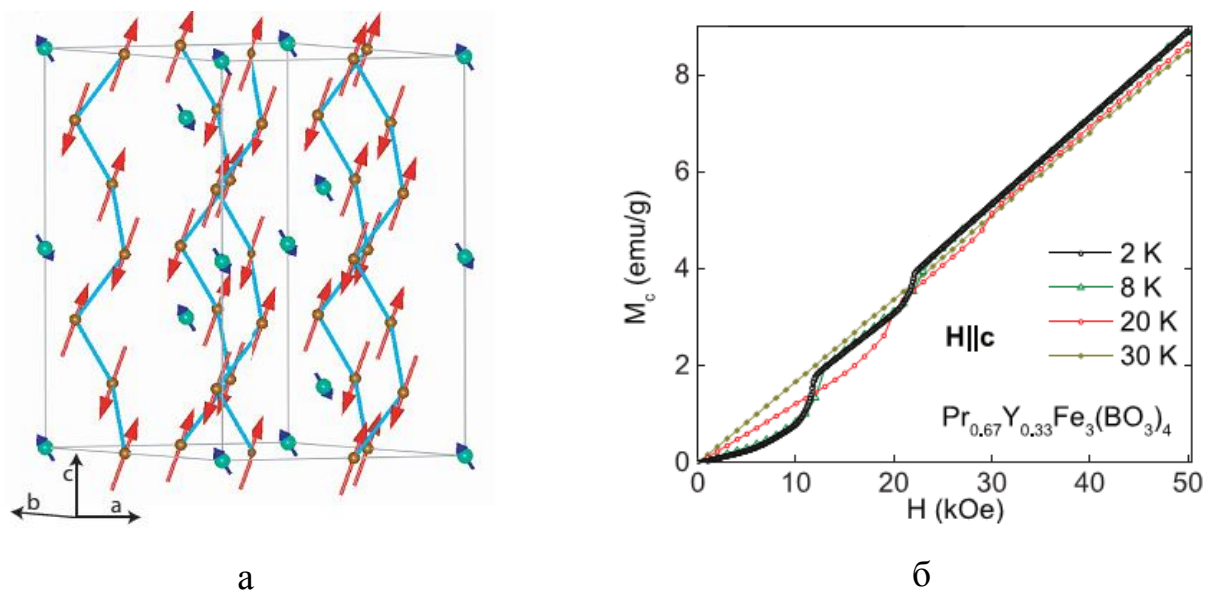


Рис. 1.10. *a* – Магнітна структура  $\text{Pr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T = 1,5 \text{ K}$  та  $H = 0 \text{ Тл}$ . Довші стрілочки – магнітні моменти заліза [130]. *б* – Польові залежності намагніченості  $M(H)$  кристалу  $\text{Pr}_{0.67}\text{Y}_{0.33}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  вздовж осі  $c$ , виміряні при різних температурах в магнітоупорядкованому стані [129].

### 1.2.2. Магнітоелектричний ефект в РЗ фероборатах.

Компоненти електричної поляризації  $P_i$ , що з'являється в результаті магнітоелектричного ефекту, в загальному випадку записуються наступним чином:

$$P_i(H) = \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_j E_k, \quad (1.3)$$

де  $H_j$ ,  $H_k$  та  $E_k$  – компоненти магнітного та електричного полів,  $\alpha_{ij}$  – тензор другого рангу, що описує лінійний магнітоелектричний ефект,  $\beta_{ijk}$  та  $\gamma_{ijk}$  – тензори третього рангу, що описують квадратичні магнітоелектричний та електромагнітний ефекти, відповідно. Ефекти, що описуються тензорами  $\alpha_{ij}$  та  $\gamma_{ijk}$  заборонені для випадків, коли магнітна точкова група містить операцію обернення часу як окремий елемент. Ця умова виконується для діа- та парамагнетиків і магнітовпорядкованих кристалів, в яких магнітна комірка не співпадає з кристалічною [153]. Відомо, що в РЗ фероборатах відбувається подвоєння елементарної комірки при магнітному впорядкуванні [79,80,82-84], тому лінійний магнітоелектричний та квадратичний електромагнітний ефекти в них заборонені. Квадратичний магнітоелектричний ефект ( $\beta_{ijk}$ ) є дозволеним в кристалах без центру симетрії незалежно від того парамагнітний кристал чи магнітовпорядкований. Обидві просторові групи ( $R32$  та  $P3_121$ ), характерні для РЗ фероборатів, належать до нецентросиметричної точкової групи 32. В роботі [47] автори записали вирази для  $P_i$  за допомогою компонентів вектора антиферомагнетизму  $L_i$  залізної підсистеми та компонентів намагніченості  $m_i$  рідкісноземельної підсистеми. Слушним буде зазначити яким комбінаціям  $L_i$  та  $m_i$  пропорційний кожен компонент електричної поляризації  $P_i$ :

$$\begin{aligned} P_a &\sim L_b L_c, L_a^2 - L_{b'}^2, m_b m_c, m_a^2 - m_{b'}^2; \\ P_{b'} &\sim L_a L_c, L_a L_{b'}, m_a m_c, m_a m_{b'}; \\ P_c &\sim L_a L_c, L_a^2 - 3L_{b'}^2, m_a m_c, m_a^2 - 3m_{b'}^2. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Індекси  $a$  та  $c$  позначають компоненти вздовж відповідних кристалографічних осей, а індекс  $b'$  позначає компоненти перпендикулярні площині  $ac$ . Аналізуючи

пропорційності (1.4) можна дійти висновку, що у випадку ЛВ фероборатів (Tb, Dy, Pr при  $T < T_N$  та Gd і Ho при  $T < T_{SR}$ ) електрична поляризація повинна дорівнювати нулю при прикладанні магнітного поля  $H < H_{SR}$  вздовж осі  $c$ , оскільки ненульовими можуть бути тільки  $L_c$  та  $m_c$  які присутні лише у комбінаціях з  $L_a$  чи  $L_b$ , та  $m_a$  чи  $m_b$ , відповідно. Також із (1.4) виходить, що для ЛП фероборатів повинно виконуватися наступне рівняння:  $P_a(H_a) = -P_a(H_b)$ .

Результати досліджень магнітоелектричних властивостей РЗ фероборатів викладено в роботах [43-48,99,104,154,155]. Виявилось, що ЛП фероборати демонструють спонтанну електричну поляризацію у магнітовпорядкованому стані (Рис. 1.11) [33]. В роботах [43,45,47] обговорюються можливі механізми виникнення спонтанної поляризації в РЗ фероборатах.

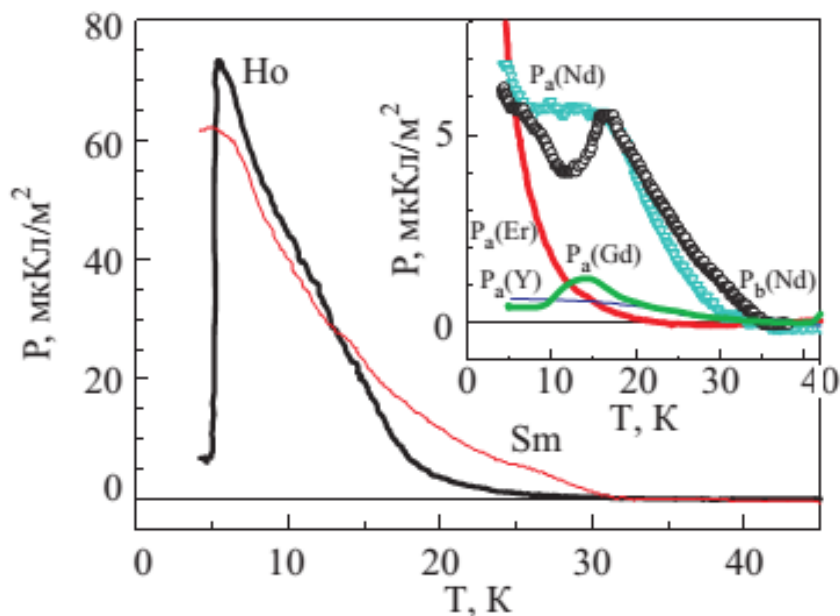


Рис. 1.11. Температурні залежності спонтанної поляризації деяких РЗ фероборатів. Рідкісноземельний іон вказано поряд з відповідною кривою [47].

Індукована магнітним полем електрична поляризація виникає як у ЛП, так і в ЛВ фероборатах (Рис. 1.12 – 1.14). Поляризація в  $YFe_3(BO_3)_4$  та  $GdFe_3(BO_3)_4$  досягає своєї максимальної величини ( $\Delta P_a < 10$  мкКл/м<sup>2</sup>) в полях близько 1 Тл та 4 Тл, відповідно, та практично не змінюється при подальшому зростанні магнітного поля (Рис. 1.12). Електрична поляризація в гольмієвому феробораті досягає величини 100–200 мкКл/м<sup>2</sup> в магнітних полях більше 10 Тл [155].

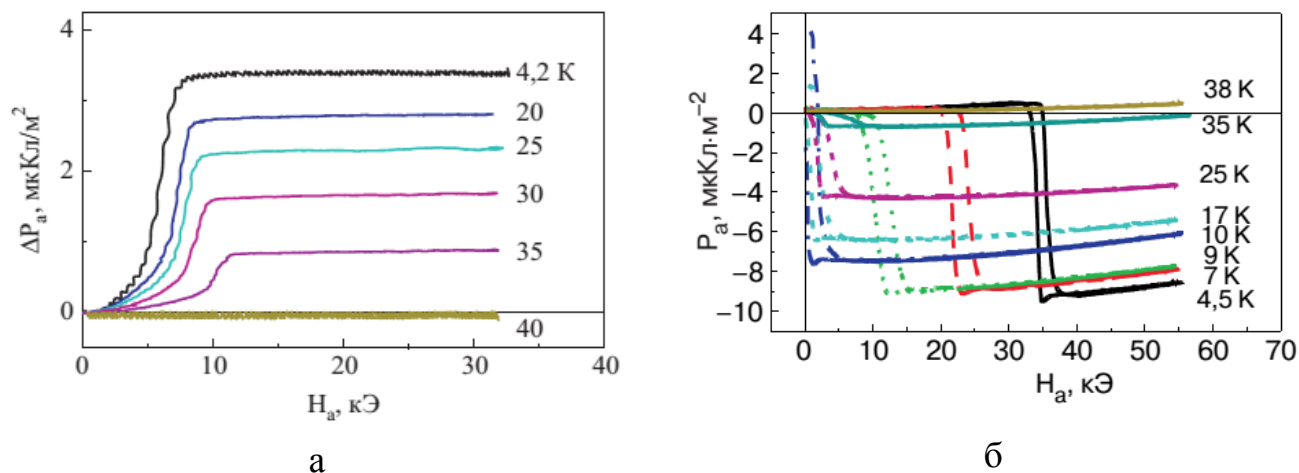


Рис. 1.12. Польові залежності повздовжньої електричної поляризації ( $P_a(H_a)$ ) кристалів  $YFe_3(BO_3)_4$  (а) [47] та  $GdFe_3(BO_3)_4$  (б) [44] при різних температурах.

Рекордсменами ж серед РЗ фероборатів є сполуки з Nd та Sm в яких поляризація досягає  $500 \text{ мкКл/м}^2$  у полях менше 2 Тл (Рис. 1.13). При цьому, у випадку неодимового фероборату, поляризація вздовж осі  $a$  для орієнтації магнітного поля  $H||b'$  не насичується в полях більше 7 Тл, як для  $H||a$ , а продовжує зростати зі збільшенням магнітного поля та досягає величини  $2500 \text{ мкКл/м}^2$  при 20 Тл [45].

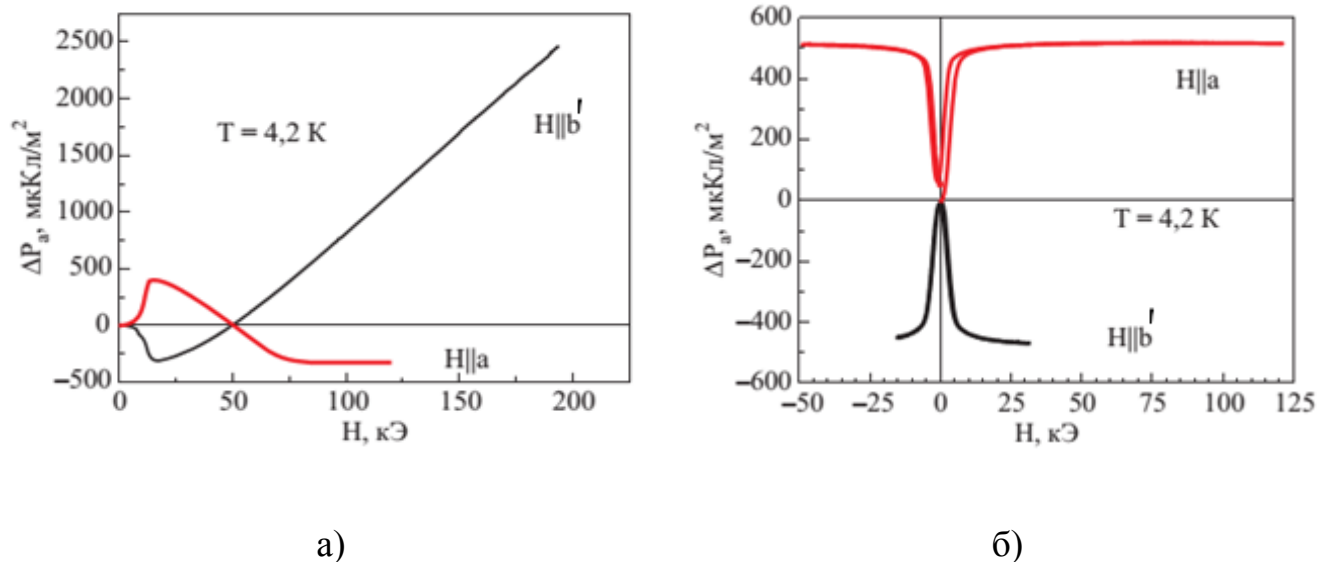


Рис. 1.13. Польові залежності електричної поляризації вздовж осі  $a$ , отримані при орієнтаціях магнітного поля  $H||a$  та  $H||b'$ , для кристалів  $Nd_3(BO_3)_4$  (а) та  $SmFe_3(BO_3)_4$  (б) при температурі 4,2 К [45,47,48,104].

Можна також зазначити, що для цих двох сполук виконується співвідношення  $P_a(H_a) = -P_a(H_b)$ , хоча і з деякими обмеженнями. Для фероборатів Європію та гольмію (при  $T > T_{SR} = 5 \text{ К}$ ) спостерігається електрична поляризація величина якої

досягає декількох десятків мікрокулонів на квадратний метр [47]. Для фероборатів з Tb, Dy або Pr електрична поляризація  $P_a(H_c)$  в полях  $H < H_{SR}$  є малою величиною. При наближенні до поля спін-переорієнтаційного переходу поляризація, швидко зростаючи, досягає свого максимального значення та змінює знак при подальшому збільшенні магнітного поля (Рис. 1.14) [47,99]. Всі ці зміни відбуваються у діапазоні величин від  $-10$  до  $15$  мкКл/м<sup>2</sup>.

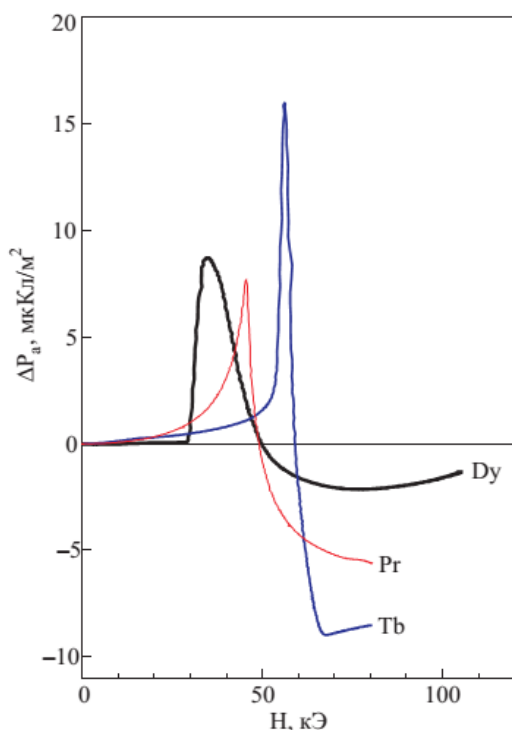


Рис. 1.14. *Польові залежності електричної поляризації вздовж осі а, отримані при орієнтації зовнішнього магнітного поля  $H||c$ , для кристалів  $PrFe_3(BO_3)_4$ ,  $TbFe_3(BO_3)_4$  та  $DyFe_3(BO_3)_4$  при температурі 4,2 К [47].*

Наостанок потрібно зазначити, що в РЗ фероборатах спостерігаються також магнітопружні ефекти, що корелюють з магнітними та магнітоелектричними властивостями [43-45,47,99,104,155,156].

### 1.3. Магнітні властивості РЗ хромоборатів $RCr_3(BO_3)_4$ .

Магнітні, як і в цілому фізичні, властивості рідкісноземельних хромоборатів  $RCr_3(BO_3)_4$  є маловивченими. Лише декілька робіт присвячено дослідженню магнітних властивостей кристалів  $NdCr_3(BO_3)_4$  [157,158],  $SmCr_3(BO_3)_4$  [158,159] та  $EuCr_3(BO_3)_4$  [160].

Іони хрому в рідкісноземельних хромоборатах знаходяться тільки в тривалентному стані ( $Cr^{3+}$ ), для якого характерна електронна конфігурація  $3d^3$  з основним станом  $^4F_{3/2}$  ( $L = 3$   $S = 3/2$ ). Як показують результати ЕПР досліджень,

$g$ -фактор іона  $\text{Cr}^{3+}$  в октаедрічному оточенні в багатьох випадках можна вважати ізотропним або слабо анізотропним з величиною  $g = 1,98 \approx 2,00$  [161]. Наявність орбітального моменту може призвести до більш анізотропної поведінки хромової підсистеми у порівнянні з підсистемою іонів заліза у фероборатах не зважаючи на те, що він (орбітальний момент) майже повністю “заморожений” в кристалічному полі.

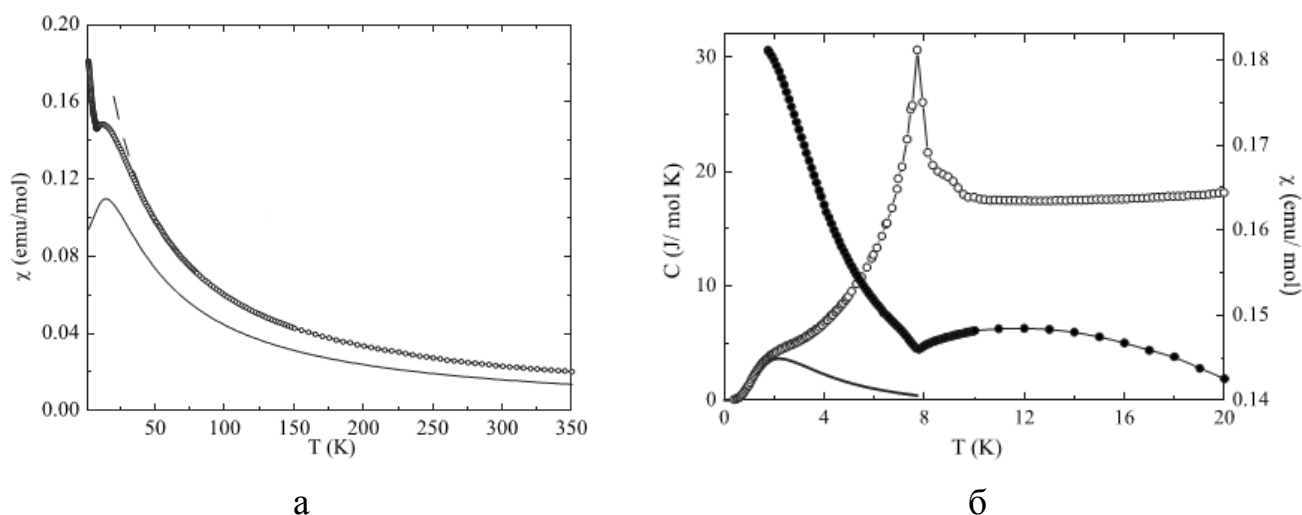


Рис. 1.15. а – Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  (символи) виміряна в полі 0,1 Тл. Штрихова лінія – закон Кюрі-Вейса з параметрами  $\mu = 7,8 \mu_B$  та  $\theta = -26$  К. Суцільна лінія – температурна залежність магнітної сприйнятливості ланцюжка спінів  $S = 3/2$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ) з внутрішньоланцюжковою взаємодією  $J/k = 4$  К, що побудована за допомогою рівняння (1.5). б – Низькотемпературні частини температурних залежностей теплоємності (чорні символи) та магнітної сприйнятливості (світлі символи). Суцільна лінія – аномалія Шоттки, побудована за результатами оптичних досліджень [157].

В роботі [157] викладено результати досліджень магнітних, теплових та оптичних властивостей кристалів неодимового хромоборату. Структурні дослідження порошкових зразків виявили тільки  $R32$  структуру. Для проведення вимірів теплоємності та намагніченості використовувались зразки, які склались з декількох незорієнтованих кристалів розмірами менше ніж  $1 \text{ мм}^3$ . Магнітна сприйнятливість  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  вище температури 50 К описується законом Кюрі-Вейса з ефективним магнітним моментом  $\mu^{\text{exp}} = 7,8 \mu_B$  та парамагнітною



температурою Кюрі  $\theta = -26$  К. Антиферромагнітне впорядкування настає при  $T_N \approx 8$  К (Рис. 1.15).

Використовуючи експериментальні дані щодо розщеплення основного дублету іону  $\text{Nd}^{3+}$ , вдалося визначити величини констант молекулярного поля  $\lambda_{\text{Cr-Cr}} = 29,4$  Тл/ $\mu_B$  та  $\lambda_{\text{Cr-Nd}} = 3,9$  Тл/ $\mu_B$ , що враховують Cr-Cr та Cr-Nd обмінні взаємодії в кристалі. Широкий максимум на температурній залежності магнітної сприйнятливості при температурі 12 К на думку авторів є проявом низької розмірності хромової підсистеми. Взаємодію в ланцюжках іонів  $\text{Cr}^{3+}$  ( $J/k = 4$  К) було оцінено за допомогою виразу для магнітної сприйнятливості гейзенбергівського спінового ланцюжку з ізотропним обміном, що було отримано в класичному наближенні ( $S \rightarrow \infty$ ) [162]:

$$\chi_{\text{ID}}(T) = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 S}{3kT} \frac{S+1}{1-u(K)}, \quad (1.5)$$

де

$$u(K) = \coth K - \frac{1}{K}, \quad \text{та} \quad K = -\frac{2JS(S+1)}{kT},$$

де  $N_A$  – число Авогадро,  $k$  – стала Больцмана,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g$  та  $S$  – величини  $g$ -фактору та спіну для іона  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $J$  – константа внутрішньоланцюжкової взаємодії між іонами хрому. Магнітні виміри проводились для немонокристалічного (кілька неорієнтованих кристалів, зібраних до купи) зразку

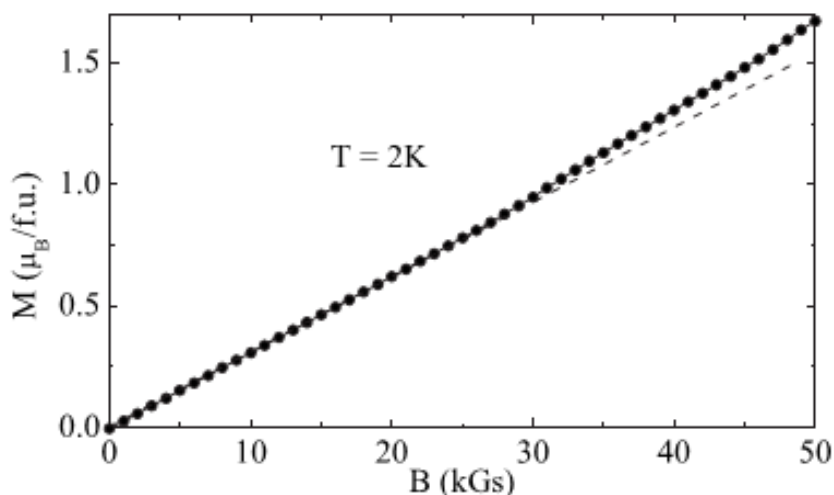


Рис. 1.16. Польова залежність намагніченості  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , виміряна при температурі 2 К [157].

$\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , тому авторам [157] не вдалось врахувати внесок від неодимової підсистеми. Поведінка сприйнятливості при температурах  $T < T_N$  вказує на ЛП тип антиферромагнітної структури. Відхилення залежності  $M(H)$  від лінійної при  $H > 3$  Тл (Рис. 1.16) може бути проявом магнітного фазового перетворення.

У роботі [160] наведено результати досліджень магнітних властивостей полікристалічного зразка  $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Рентгеноструктурні дослідження підтвердили ромбоедричний тип структури ( $R32$ ) та монофазність зразка. Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  в діапазоні температур  $T > 25$  К описується законом Кюрі-Вейса з наступними параметрами:  $\mu^{\text{exp}} = 6,92 \mu_B/\text{ф.о.}$  та  $\theta = -21,9$  К (Рис. 1.17). Отримана величина ефективного магнітного моменту лише на 3% більша за теоретично розраховану для  $\text{Cr}^{3+}$ . Іони  $\text{Eu}^{3+}$  є немагнітними (основний стан  ${}^7F_0$ ) і тільки за рахунок парамагнетизма Ван Флека беруть участь у формуванні магнітних властивостей європейського хромоборату. Широкий максимум на температурній залежності магнітної сприйнятливості при температурі  $T_{\chi_{\text{max}}} = 15$  К є проявом низької розмірності хромової підсистеми за думкою авторів. Внутрішньоланцюжкова Cr-Cr обмінна взаємодія була оцінена в рамках моделі Боне та Фішера для ланцюжка спінів  $S = 1/2$  [163]. Оцінка дала антиферромагнітну взаємодію величиною  $J/k = 23$  К. Використовуючи отриману величину обмінної взаємодії в ланцюжках  $\text{Cr}^{3+}$  та одержане експериментально значення температури Нееля ( $T_N = 9,8$  К) автори оцінили модуль міжланцюжкової взаємодії ( $|J'/k| = 4,9$  К), що призводить до антиферромагнітного впорядкування хромової підсистеми. Беручи до уваги теоретичні та експериментальні дані щодо властивостей низьковимірних магнітних сполук з різною величиною спіна [164], можна зробити висновок, що вказані вище величини обмінних взаємодій значно завищені. Ґрунтуючись на даних з роботи [164] та беручи до уваги значення  $T_{\chi_{\text{max}}}$ , можна стверджувати, що взаємодія в ланцюжках  $\text{Cr}^{3+}$  лежить в діапазоні  $3 \text{ К} < J/k < 5 \text{ К}$ , а модуль міжланцюжкової взаємодії становить близько  $|J'/k| \approx 0,5$  К. З огляду на поведінку залежності  $M(H)$  при температурі 1,9 К (вставка на Рис. 1.17) автори заявляють,

що в магнітному полі 4,7 Тл в  $\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4$  відбувається метамагнітний фазовий перехід, природа якого не обговорюється [160]. Дослідження ЕПР в полікристалічному зразку європейського хромоборату дозволили визначити  $g$ -фактор іону  $\text{Cr}^{3+}$ , який виявився дещо більшим ніж очікувалося ( $g = 2,03$ ), що пов'язується з впливом іонів  $\text{Eu}^{3+}$ .

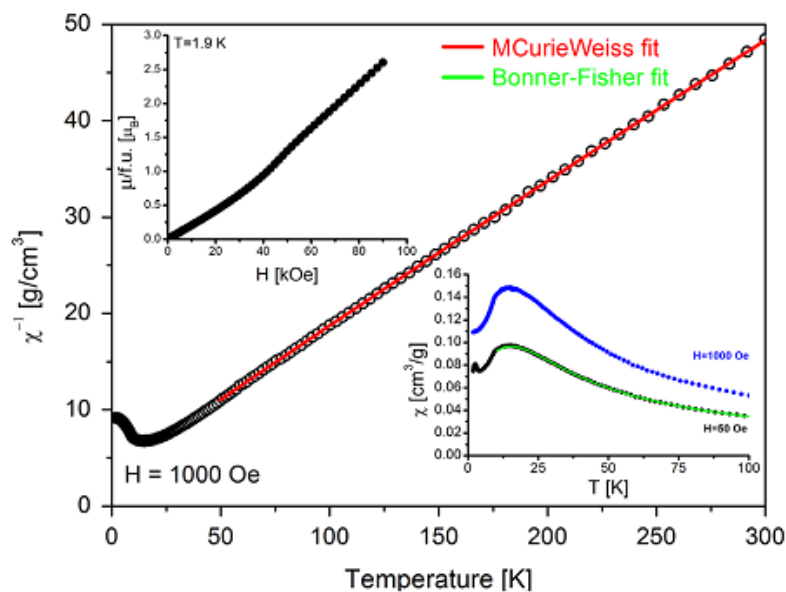


Рис. 1.17. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості полікристалічного зразка  $\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Вставка знизу демонструє температурні залежності сприйнятливості, виміряні в полях 5 мТл та 0,1 Тл. На вставці зверху показана польова залежність намагніченості зразка при температурі 1,9 К [160].

Відомостей щодо властивостей  $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$  значно менше ніж для хромоборатів неодиму та європію. В роботі [158] автори за допомогою оптичної спектроскопії виявили розщеплення крамерсових дублетів іону  $\text{Sm}^{3+}$  при температурі близько 5 К, що вказує на появу магнітного впорядкування в кристалі. Через малу величину розщеплення авторам не вдалося детально проаналізувати спектри та визначити температуру Нееля і ефективне обмінне поле, що діє на іон  $\text{Sm}^{3+}$ . Дослідження теплоємності двофазного ( $R32+C2/c$ ) кристалу з домінуванням ромбоєдричної фази виявили два ФП другого роду при  $T_1 = 7,8$  К і  $T_2 = 6,7$  К та ФП першого роду при  $T_3 = 4,3$  К [159]. Скоріш за все переходи другого роду є переходами у магнітовпорядкований стан кожної із фаз.

Природа фазового переходу першого роду при 4,3 К наразі невідома. Аналіз магнітних досліджень  $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$  було проведено за допомогою моделі для взаємодіючих димерів [115]. Були отримані константи обмінної взаємодії в димері  $J/k = 2,8$  К (АФМ), між димерами  $J'/k = -0,75$  К (ФМ) та між іонами  $\text{Cr}^{3+}$  та  $\text{Sm}^{3+}$   $J_{\text{Fe-Tb}}/k = -0,13$  К (ФМ).

В науковій літературі інформація щодо магнітоелектричних та магнітопружних властивостей РЗ хромоборатів відсутня.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ТЕХНІКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У цьому розділі викладена інформація щодо синтезу та структурного атестування зразків, описані експериментальні методики і обладнання, що використовувались для вирішення поставлених задач та досягнення цілей роботи. У роботі використано ряд сучасних експериментальних методик дослідження, а саме: СКВІД-магнітометрія, релаксаційна методика вимірів теплоємності, радіоспектроскопія, вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості та електричної поляризації в імпульсних магнітних полях. Магнітні дослідження зразків в стаціонарних магнітних полях проводились за допомогою СКВІД-магнітометрів MPMS-5XL та MPMS-7XL (виробництва фірми «Quantum Design», США). Диференціальна магнітна сприйнятливість вимірювалась в імпульсному полі за допомогою індукційної методики. Багатофункціональний прилад PPMS-9T (Quantum Design) використовувався для отримання температурних залежностей питомої теплоємності  $C_p(T)$  зразків. Поглинання зразком НВЧ випромінювання досліджувалося за допомогою комплексу спектрометрів прямого посилення в сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль. Електрична поляризація вимірювалась за допомогою електрметра в імпульсних магнітних полях.

#### 2.1. Синтез та структурні дослідження зразків.

Монокристал  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  був вирощений І.А. Гудім та Л.Н. Безматерних в Інституті фізики ім. Л.В. Кіренського Сибірського відділення РАН (м. Красноярськ) за розчин-розплавною методикою кристалізації, яка детально описана в роботах [22,23]. В якості розчинника використовувався тримолібдат вісмуту  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Кристал вирощувався на затравці, тому мав значні, як для цього сімейства, лінійні розміри (дещо більші за 5 мм). Він мав форму типову для сполук  $\text{RM}_3(\text{VO}_3)_4$  з кристалічною структурою, що описується просторовою групою  $R32$  (Рис. 2.1). Такий простий габітус кристала дозволяв доволі легко

визначити орієнтацію кристалографічних осей, яка перевірялась за допомогою метода Лауе. Для проведення досліджень із кристала  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  був вирізаний зразок масою 10,15 мг у вигляді рівнобічної трикутної пластини зі стороною біля 3 мм та завтовшки 0,2 мм.

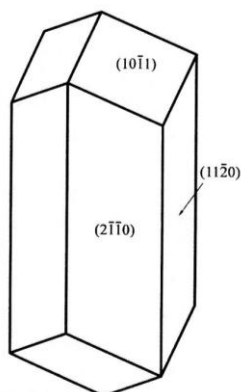


Рис. 2.1. Типова форма кристалів  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  з просторовою групою  $R32$ . Позначені атомні площини які утворюють огранку.

Кристали РЗ хромоборатів  $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$  з  $R = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$  та  $\text{Dy}$  були вирощені В.В. Мальцевим та Н.Н. Кузьміним під керівництвом проф. Н.І. Леонюка на кафедрі кристалографії та кристалохімії Московського державного університету ім. М.В. Ломоносова. При цьому також була використана розчин-розплавна методика, але з іншим розчинником ( $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) [22,165] та без затравок (спонтанна кристалізація). Через це лінійні розміри лише найбільших кристалів були близькими до 1мм (Рис. 2.2). Форма отриманих кристалів РЗ хромоборатів співпадала з типовою для всього сімейства  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  (Рис.2.1), що спрощувало орієнтування зразків методом Лауе.

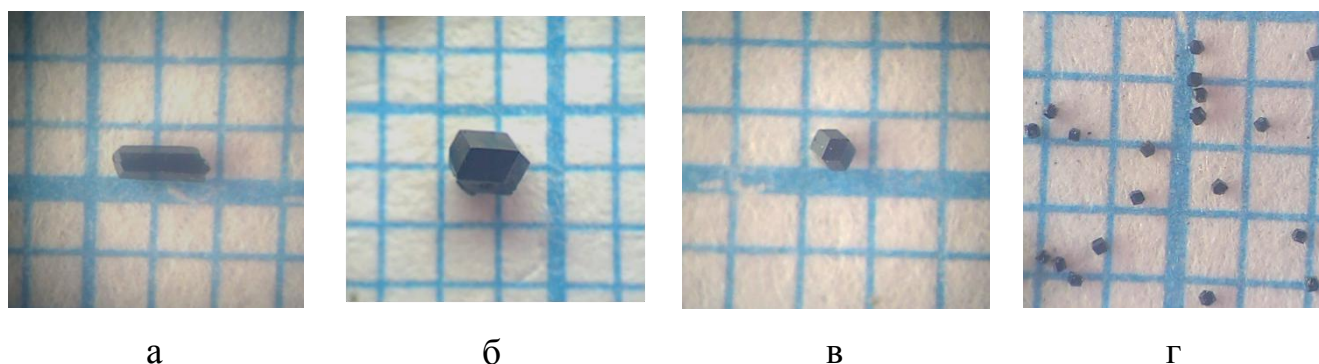


Рис. 2.2. Зовнішній вигляд кристалів РЗ хромоборатів: а –  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ ; б –  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ ; в –  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ ; г –  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Рентгеноструктурні дослідження порошкових зразків хромоборатів з  $\text{La}, \text{Tb}$  та  $\text{Dy}$  проводились на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні  $\text{Cu-K}\alpha$

( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) при кімнатній температурі. Кількісний фазовий аналіз та визначення параметрів ґратки знайдених фаз проводились за методом Рітвельда [166], використовуючи програмне забезпечення BRASS 2.0 [167]. Результати аналізу наведені в таблиці 2.1. Дифрактограми та деталі фазового аналізу розміщені в Додатку В. Тербієвий хромоборат у межах похибки ( $\pm 3 \text{ мас.}\%$ ) виявився однофазним з ромбоєдричною структурою, що описується просторовою групою  $R32$ . Хромоборати з La та Dy є двофазними ( $R32 + C2/c$ ) з приблизним співвідношенням ромбоєдричної і моноклінної фаз 40/60 та 50/50, відповідно. Надалі, для двофазних кристалів напрямок співпадаючий з віссю  $c$  ромбоєдричної фази буде позначатися  $c^*$ . Структура кристалів  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  тієї самої ростової партії вивчалась у роботі [64], де було показано, що вони є однофазними ( $R32$ ).

Таблиця 2.1. Результати кількісного фазового аналізу РЗ хромоборатів.

Сполука	Фази та їх кількісне співвідношення	Параметри ґратки
$\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$	$R32 - 37 \pm 2\%$	$a = 9,536 \text{ \AA}; c = 7,556 \text{ \AA}^*$
	$C2/c - 63 \pm 3\%$	$a = 7,474 \text{ \AA}; b = 9,550 \text{ \AA}; c = 11,477 \text{ \AA};$ $\beta = 104,00^\circ$
$\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$	$R32 - 100\%$	$a = 9,468 \text{ \AA}; c = 7,489 \text{ \AA}$
$\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$	$R32 - 49 \pm 3\%$	$a = 9,461 \text{ \AA}; c = 7,488 \text{ \AA}$
	$C2/c - 51 \pm 3\%$	$a = 7,394 \text{ \AA}; b = 9,450 \text{ \AA}; c = 11,357 \text{ \AA};$ $\beta = 103,9^\circ$

\* параметри ґратки визначені з похибкою  $\pm 0.002 \text{ \AA}$ .

Для проведення досліджень РЗ хромоборатів використовувалися зразки наступних мас:  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4 - 0,96$  та  $4,62$  мг;  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4 - 0,90$ ,  $2,79$  та  $5,31$  мг;  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4 - 0,47$  та  $0,80$  мг;  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4 - 0,16$  та  $0,33$  мг. Якщо для сполук з La, Gd та Tb зразками були окремі кристали, то для диспрозієвого хромоборату довелось збирати зразки із 6 та 11 кристалів. Для проведення магнітних вимірів

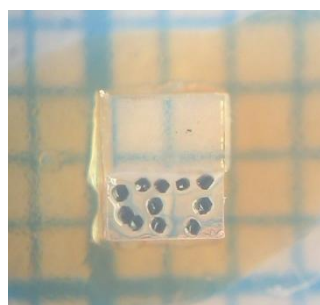


Рис. 2.3. Зовнішній вигляд зразку  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  на утримувачі, який використовувався для проведення магнітних досліджень. Розбіжність осей  $c^*$  не перевищувала  $\pm 5^\circ$ .

кристали розташовувались на плексигласовому утримувачі таким чином, щоб не втративши “монокристалічність” збільшити масу зразка і, як наслідок, покращити співвідношення сигнал/шум. На утримувачі вони фіксувались за допомогою тонкого шару вакуумного мастила (Рис. 2.3).

## **2.2. СКВІД-магнітометрія. СКВІД-магнітометри MPMS-5XL та MPMS-7XL.**

Більшість магнітних досліджень в стаціонарних магнітних полях до 5 Тл проводилась в Центрі колективного користування приладом “СКВІД-магнітометр MPMS-5XL” на базі Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України. Додаткові дослідження в полях від 5 Тл до 7 Тл проводились на СКВІД-магнітометрі MPMS-7XL в Інституті фізики ПАН, м. Варшава, Польща. Ці магнітометри відрізняються тільки максимальною величиною магнітного поля, що можуть створювати їх надпровідні магніти (5 та 7 Тл), тому можна розглянути принцип дії та можливості на прикладі одного з них.

СКВІД-магнітометр MPMS-5XL призначений для вимірювання магнітного моменту зразків з лінійними розмірами менше 5 мм в діапазоні температур 1,9–400 К та в магнітних полях до  $\pm 5$  Тл з диференціальною чутливістю  $\leq 10^{-8}$  ему ( $10^{-11}$  А·м<sup>2</sup>) при  $H < 0,25$  Тл та  $\leq 2 \cdot 10^{-7}$  ему ( $2 \cdot 10^{-10}$  А·м<sup>2</sup>) при  $H > 0,25$  Тл. Діапазон вимірювань величини магнітного моменту зразка становить  $\pm 5$  ему ( $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  А·м<sup>2</sup>) [168,169]. Основними складовими магнітометра є вимірювальна система, система прецизійного переміщення зразка та системи управління температурою та магнітним полем. Узгодженою роботою цих систем керує спеціалізоване програмне забезпечення “MPMS MultiVu” [168]. Ця програма надає можливість працювати з засобами контролю, управління та діагностики приладу. Також вона дозволяє запрограмувати та автоматично виконувати послідовність зміни температури та/або магнітного поля і проведення вимірів без постійної участі дослідника.



Вимірювальна система побудована на базі СКВІД-сенсора, який через гальванічну розв'язку з'єднаний з симетричним, добре збалансованим градіометром другого порядку. СКВІД-сенсор розташований в капсулі із ніобію для екранування від зовнішніх електронних шумів. Градіометр другого порядку являє собою дві пари паралельних котушок із надпровідного дроту, які з'єднані назустріч одна одній (Рис. 2.4, а). Такий градіометр вимірює другу просторову похідну індукції магнітного поля вздовж своєї осі та є нечутливим до однорідного поля. Дистанція між крайніми котушками дорівнює 30,4 мм, а їх діаметр – 20,2 мм. База градіометру складає 15,2 мм. Градіометр розташований в центрі надпровідного магніту в зоні високої однорідності поля (відхилення менше 0,01% на відстані  $\pm 20$  мм від центру градіометру). Процес вимірювання магнітного моменту зразка полягає в реєстрації відгуку СКВІД-сенсора ( $V$ ) при русі зразка через градіометр вздовж його осі та подальшій апроксимації отриманої залежності  $V(z)$  (Рис. 2.4, б) функцією, в яку входить в якості параметру величина магнітного моменту зразка.

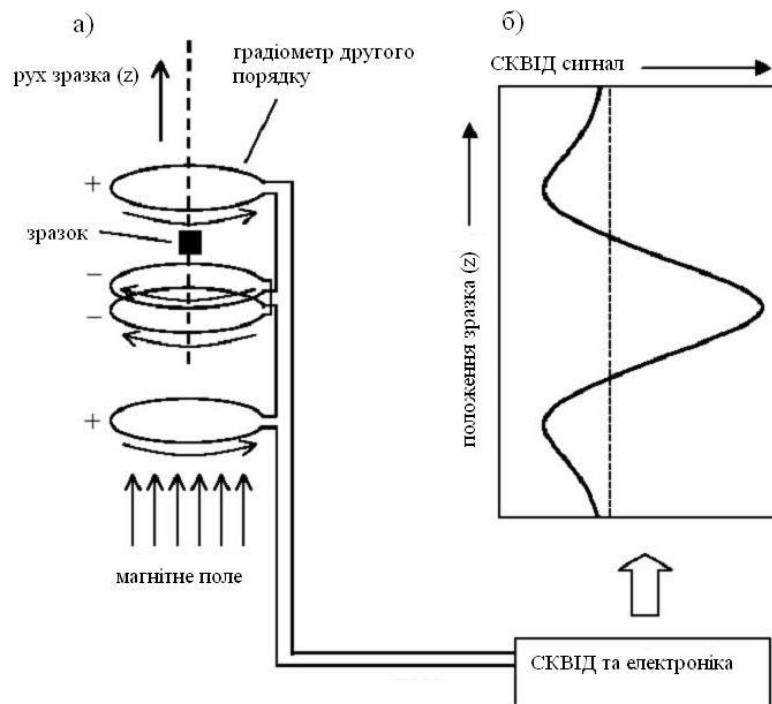


Рис. 2.4. Схематичне зображення детектуючої системи СКВІД-магнітометра в процесі вимірювання (а) та відгук СКВІД-сенсора як функція положення зразка (б) [169].

Система прецизійного переміщення зразка дозволяє з високою точністю (3 мкм) дискретно переміщувати зразок у вказаному інтервалі за допомогою крокового двигуна. Зазвичай для отримання найбільш точних результатів використовують наступні параметри руху зразка: 32 точки на діапазоні від  $-20$  мм до  $+20$  мм відносно центра градіометра. В якості утримувача зразка використовуються довгі однорідні трубки із немагнітного матеріалу. Зразок в таких трубках розташовується ближче до центру для зменшення додаткового сигналу від країв.

Система управління магнітним полем дозволяє встановлювати поля менші за  $0,5$  Тл з точністю  $0,01$  мТл та поля більші за  $0,5$  Тл (до  $5$  або  $7$  Тл в залежності від марки магнітометра) з точність  $0,1$  мТл. Залишкове поле через захоплення потоку надпровідником при виключеному магніті є меншим за  $0,5$  мТл.

Система управління температурою дозволяє з високою точністю контролювати температуру зразка та її зміну в діапазоні  $1,9$ – $400$  К. Ця система дозволяє змінювати температуру зі швидкістю від  $0,001$  К/хв до  $10$  К/хв та стабілізувати її з точністю  $\pm 0,5\%$ .

Для отримання температурної залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  зразка вимірювалась температурна залежність намагніченості  $M(H)$  зразка у відносно невеликому полі (зазвичай від  $5$  мТл до  $0,1$  Тл), яка потім ділилась на величину поля та кількість речовини зразка.

### **2.3. Релаксаційна методика дослідження теплоємності. Вимірювання теплоємності за допомогою приладу PPMS-9T.**

Експериментальне дослідження питомої теплоємності зразків проводилось за допомогою установки PPMS-9T (виробництво фірми «Quantum Design», США) у відділі фізики магнетизму Інституту фізики ПАН, м. Варшава, Польща. Це устаткування дозволяє вимірювати питому теплоємність відносно малих зразків в температурному діапазоні  $1,9$ – $400$  К та в магнітних полях до  $9$  Тл з похибкою не більше  $3\%$  [170].

В приладі PPMS-9T для вимірювання теплоємності зразків застосовується релаксаційна методика [171-176]. Суть цієї методики полягає в тому, що температура зразка, пов'язаного з тепловою ванною (Рис. 2.5, а), при нагріванні на  $\Delta T$  та подальшому охолодженні змінюється за експоненціальним законом  $(1 - e^{-t/\tau})$  та  $e^{-t/\tau}$ , відповідно (Рис. 2.5, б). Постійна часу  $\tau$  залежить від теплоємності зразка та теплопровідності контакту з тепловою ванною. Тепловий баланс системи «зразок – платформа – тепла ванна» описується двома пов'язаними диференціальними рівняннями [170,172,174]:

$$\begin{aligned} C_{\text{pl}} \frac{dT_{\text{pl}}}{dt} &= P(t) - K_1(T_{\text{pl}}(t) - T_0) + K_2(T_s(t) - T_{\text{pl}}(t)), \\ C_s \frac{dT_s}{dt} &= -K_2(T_s(t) - T_{\text{pl}}(t)), \end{aligned} \quad (2.1)$$

де  $C_{\text{pl}}$  – сумарна теплоємність платформи, датчика температури, нагрівача та термопасти,  $C_s$  – теплоємність зразка,  $T_{\text{pl}}(t)$  та  $T_s(t)$  – температури платформи та зразка, відповідно, як функція часу,  $K_1$  – коефіцієнт теплопровідності чотирьох пар тонких дротів, які пов'язують платформу з термостатом (відомий та порівняно невеликий),  $K_2$  – коефіцієнт теплопровідності термопасти, яка забезпечує механічну фіксацію та добрий тепловий контакт зразка з платформою калориметра. Виміри проводяться у високому вакуумі ( $10^{-5}$  торр), тому теплообмін через залишковий газ є нехтовно малим. В загальному випадку розв'язок системи рівнянь (2.1) має наступний вигляд [172,174]:

$$T_{\text{pl}}(t) - T_0 = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (2.2)$$

а вираз для теплоємності зразка є таким:

$$C_s = K_1 \frac{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}{A_1 + A_2} - C_{\text{pl}}, \quad (2.3)$$

$\tau_1$  та  $\tau_2$  – постійні часу, що характеризують теплообмін між платформою калориметра і термостатом (тепловою ванною) та між зразком та платформою калориметра, відповідно. Величини коефіцієнту теплопровідності  $K_1$  та теплопровідності платформи  $C_{\text{pl}}$  відомі із попередньої калібрації. Значення параметрів  $A_1$ ,  $A_2$  та  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  визначаються із апроксимації експериментально отриманої залежності  $T_{\text{pl}}(t)$  виразом (2.2). Сума  $A_1 + A_2$  є ніщо інше, як величина  $\Delta T$

на яку змінилась температура платформи зі зразком під час нагрівання. Величина  $\Delta T$  має бути достатньо малою, щоб можна було знехтувати температурними залежностями теплоємностей  $C_{pl}$  і  $C_s$  та коефіцієнтів теплопровідності  $K_1$  і  $K_2$ . Звичайно в експерименті величину  $\Delta T$  вибирають згідно рівняння  $\Delta T = 0,02T_0$  але не більше ніж 2 К при  $T_0 > 100$  К.

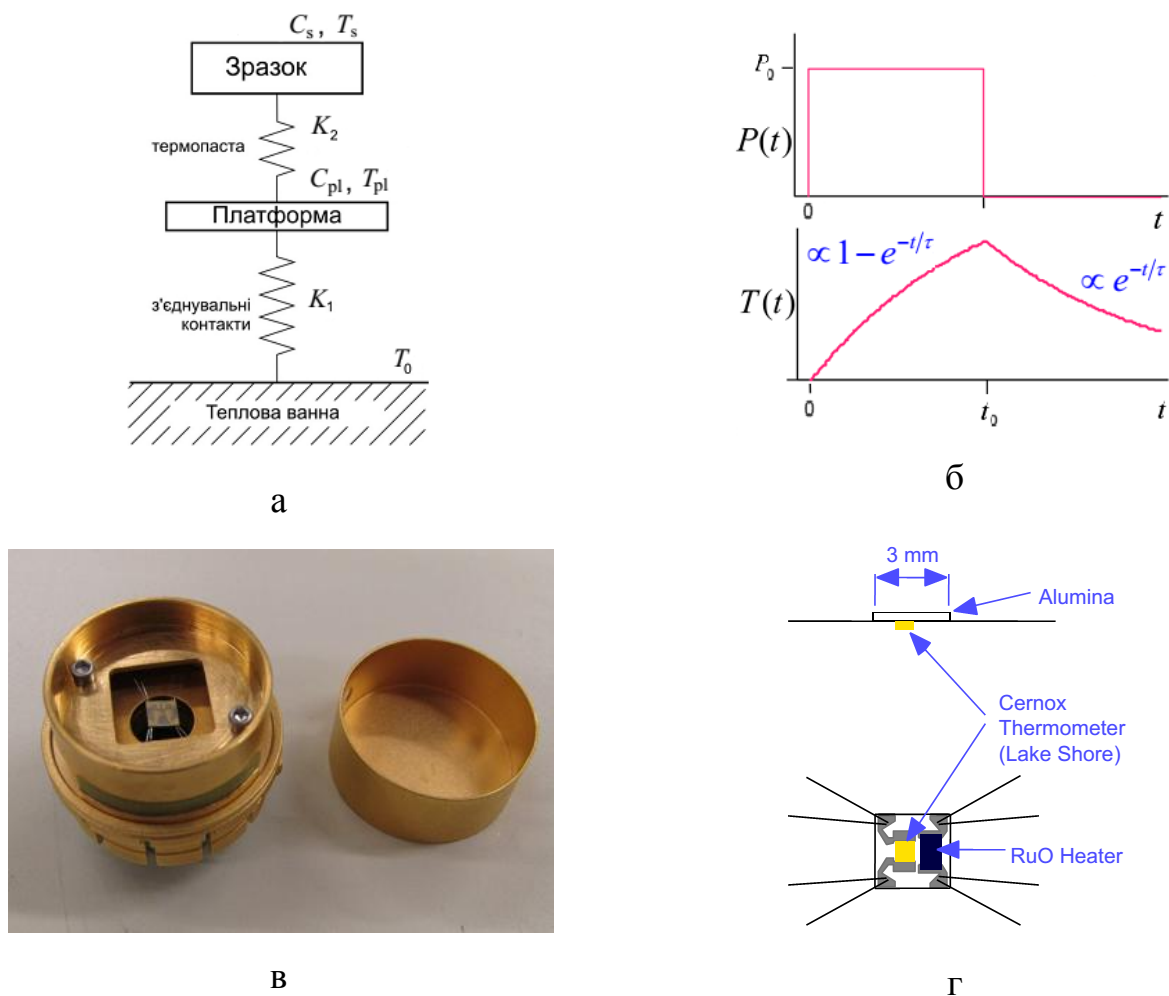


Рис. 2.5. а – Схематичне зображення калориметра, що використовує релаксаційну методику [177]. б – Залежність температури зразка від часу при проведенні виміру (нагрівання в період часу від 0 до  $t_0$  та подальше охолодження). в – Калориметр з тепловим екраном, що використовується в PPMS-9T. г – Схематичне зображення платформи калориметра із оксиду алюмінію з датчиком температури та нагрівачем [170].

Якщо тепловий зв'язок зразка з платформою калориметра дуже добрий ( $K_2 \gg K_1$ ), а сам зразок відносно невеликий та його власний коефіцієнт теплопровідності не дуже малий, то  $T_{pl} \cong T_s$ , а система диференціальних рівнянь

(2.1) перетворюється на одне рівняння, розв'язком якого є одна експоненціальна функція (одна постійна часу  $\tau$ ). В цьому випадку вираз для теплоємності зразка має наступний вигляд:

$$C_s = K_1\tau - C_{pl}. \quad (2.4)$$

Програмне забезпечення PPMS оцінює співвідношення між  $K_1$  та  $K_2$  та обирає два- $\tau$  модель чи спрощену модель з одним  $\tau$  для апроксимації залежності  $T_{pl}(t)$ .

Штатний калориметр, що використовується в приладі PPMS-9T показаний на рисунку 2.5, в. Корпус калориметру виконаний із міді та покритий захисною плівкою золота, яка запобігає окисленню міді. Платформа калориметру (Рис. 2.5, г) підвішена на чотирьох парах дротів, які, крім суто механічної ролі, служать в якості електричних контактів для термометра та нагрівача, а також відповідають за контрольований теплообмін між платформою та корпусом (тепловою ванною) калориметра. В якості термопасти для фіксування зразка на платформі та забезпечення доброго теплового контакту «зразок – платформа» зазвичай використовується вакуумне мастило Apiezon N.

Установка дозволяє проводити детальні виміри теплоємності зразка поблизу фазових перетворень за допомогою опції “Тепловий імпульс”. Ця опція також використовує релаксаційну методику вимірів теплоємності, але при цьому платформа зі зразком нагрівається на значно більшу величину  $\Delta T$  (від 0,5 К до 20 К). Початкову температуру та  $\Delta T$  обирають таким чином, щоб ФП повністю потрапив в цей діапазон, як при нагріванні так і при охолодженні (Рис. 2.6, а). Отримана залежність  $T_{pl}(t)$  апроксимується програмним забезпеченням враховуючи, що параметри  $C_{pl}$ ,  $C_s$ ,  $K_1$  та  $K_2$  залежать від температури та отримується температурна залежність  $C_s(T)$  для нагріву та охолодження. Типовий результат аналізу зображено на рисунку 2.6, б. В якості прикладу використано результати для теплоємності сполуки  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> із роботи [177].

Система управління температурою дозволяє змінювати температуру зі швидкістю від 0,01 К/хв до 10 К/хв, встановлювати її з точністю  $\pm 0,5\%$  та підтримувати стабільність не гірше ніж  $\pm 0,2\%$  для  $T \leq 10$  К та  $\pm 0,02\%$  для  $T > 10$  К. Система управління магнітним полем дозволяє встановлювати поля

менші за 0,95 Тл з точністю 0,015 мТл та поля більші за 0,95 Тл (до 9 Тл) з точністю 0,15 мТл. Залишкове поле через захоплення потоку надпровідником при вимкненому магніті є меншим за 1,5 мТл [170].

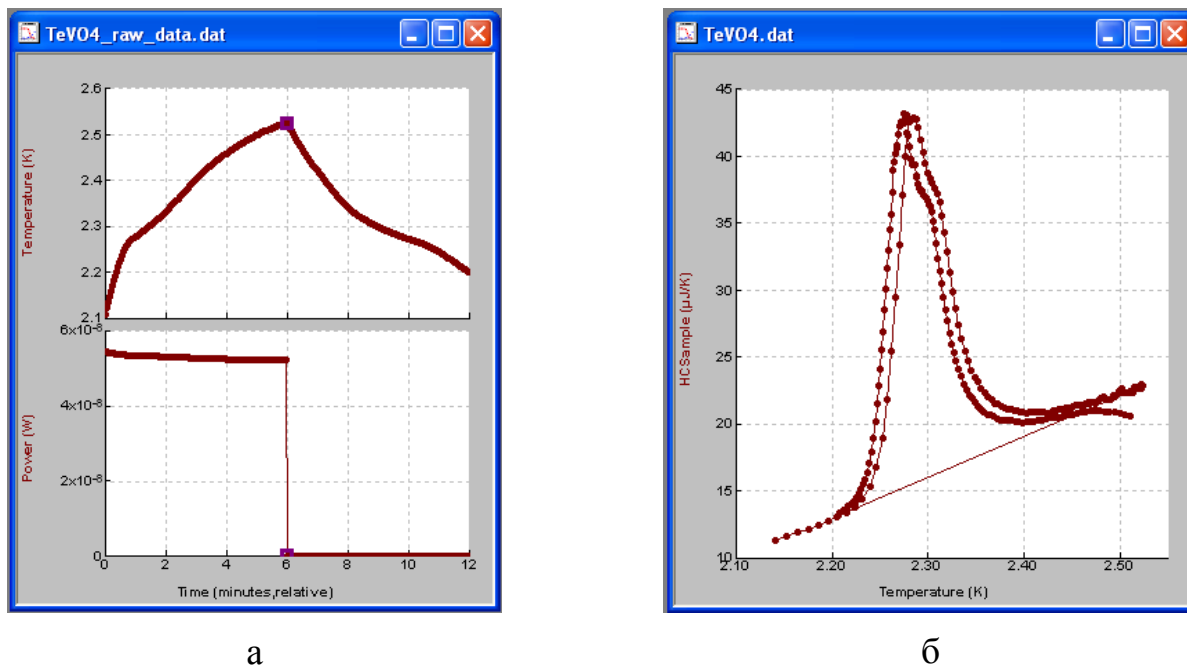


Рис. 2.6. а – Часові залежності потужності, що підводиться до платформи зі зразком  $\beta\text{-TeVO}_4$ , та її температури (видно злам залежності  $T_{pl}(t)$  при температурі ФП). б – Розрахована з  $T_{pl}(t)$  теплоємність  $\beta\text{-TeVO}_4$  (помітний температурний гістерезис ФП) [177].

Із отриманих температурних залежностей питомої теплоємності  $C_p(T)$  була визначена магнітна складова теплоємності для кожного зразка за процедурою, викладеною в Додатку Г.

## 2.4. Метод радіоспектроскопії.

Для проведення експериментальних досліджень резонансного поглинання зразком НВЧ випромінювання в діапазоні частот 12–143 ГГц було використано комплекс спектрометрів прямого підсилення відбивного типу з розгорткою квазістаціонарного магнітного поля до 7,5 Тл при незмінній частоті НВЧ випромінювання. Перший варіант цього експериментального обладнання було побудовано ще у 1980х роках у відділі радіо- та інфрачервоної спектроскопії ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАН України [178,179]. З тих пір було проведено

декілька етапів модернізації, що привело до підвищення чутливості установки, розширення діапазону доступних частот, покращення контролю температури та магнітного поля, розширення діапазону стаціонарного магнітного поля.

Спектрометри відрізняються простою та надійною конструкцією, що дозволяє легко та впевнено перестроюватись в певному діапазоні частот, регулювати зв'язок з НВЧ трактом та змінювати і стабілізувати температуру досліджуваного зразка. У всьому діапазоні частот та магнітних полів (до 7,5 Тл) застосовувались резонатори високої добротності ( $Q=1000$ ). На низьких частотах ( $< 18$  ГГц) використовувались прямокутні резонатори, тоді як на високих (20–143 ГГц) – циліндричні. Резонатори виготовлялись із нейзільберу та покривались срібним напиленням. Пристроями для перестройки частоти резонаторів слугували поршні із діелектричного матеріалу покриті шаром срібла. В якості розв'язуючого пристрою тракту використовувався Т-міст. Резонатори прикріплювались до хвилеводів за допомогою фланців, через які проходили тягелі для перестройки резонатора та повороту зразка відносно напрямку магнітного поля. Ці тягелі, через вакуумне ущільнення, виводились на кришку кріостату. Більша частина хвилевідного тракту, тягелі, електричні дроти від датчику температури та нагрівача монтувались всередину вакуумованої тонкостінної трубки із нержавіючої сталі. Нижня частина хвилеводу з резонатором, датчиком температури та нагрівачем закривались вакуумованим стаканом зі шліфом, який щільно насаджувався на відповідну частину, закріплену на трубці. Конструкція кріостату та вставок з резонатором дозволяла швидко змінювати зразки або монтувати НВЧ тракт для іншого піддіапазону частот при залитому рідким гелієм кріостаті. Досліджуваний зразок розташовувався на діелектричному утримувачі всередині резонатора. Похибка орієнтації зразка складала менше  $0,5^\circ$ . На утримувачі також розташовувалась невелика кількість сполуки 2,2'-діфеніл-1-пікрілгідразил, яка є еталоном з величиною  $g$ -фактора  $g = 2,0036$ .

Як джерело НВЧ випромінювання в діапазоні 12–142 ГГц використовувались генератори високочастотних сигналів: Г4-109, Г4-108, Г4-141, Г4-142, РГ4-14, Г4-161.

Відгук резонатора зі зразком в діапазоні частот нижче 50 ГГц детектувався за допомогою кремнієвих діодів Д-407, Д-601А, а в високочастотній області (> 50 ГГц) використовувались детекторні головки виготовлені в ІРЕ ім. О.Я. Усикова НАН України. У разі необхідності застосовувалось синхронне детектування та підсилення сигналу. Реєстрація сигналу, пропорційного поглинанню зразком НВЧ випромінювання, в залежності від магнітного поля відбувалась за допомогою самопису та комп'ютеру (через АЦП перетворювач). Величина магнітного поля вимірювалась датчиком Холла ПХЭ 602817Б, який розташовано в центрі надпровідного магніту приблизно на одному рівні зі зразком. Чутливість датчика складала 109 мкВ/мТл. Швидкість розгортки магнітного поля можна змінювати в діапазоні 5–80 мТл/с. Температура контролювалась арсенід-галієвим датчиком з точністю не гірше ніж 0,2 К. Конструкції кріостата та вставок дозволяли змінювати температуру зразка в межах від 4,2 К до 77 К.

## **2.5. Вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості та електричної поляризації в імпульсному магнітному полі.**

Установки для вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості та електричної поляризації були розроблені та виготовлені В.М. Хрустальовим та В.М. Савицьким у відділі оптичних та магнітних властивостей твердих тіл ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАН України. Детальний опис цього експериментального устаткування викладено в роботах [180-182]. В цьому підрозділі наведена тільки найбільш важлива для розуміння роботи згаданого вище обладнання інформація.

### **2.5.1. Одержання імпульсного магнітного поля до 30 Тл.**

Принципова схема установки для отримання імпульсного магнітного поля наведена на рисунку 2.7. Методика генерації полягає в розряді батареї конденсаторів через соленоїд. Накопичувальна батарея конденсаторів С1-С160 (160 з'єднаних паралельно масляних конденсаторів К41И-7/100) загальною



ємністю 16 мФ заряджається через трансформатор Т1 та діодний міст VD1. Напряга на батареї контролюється за допомогою вольтметра (на схемі не показано).

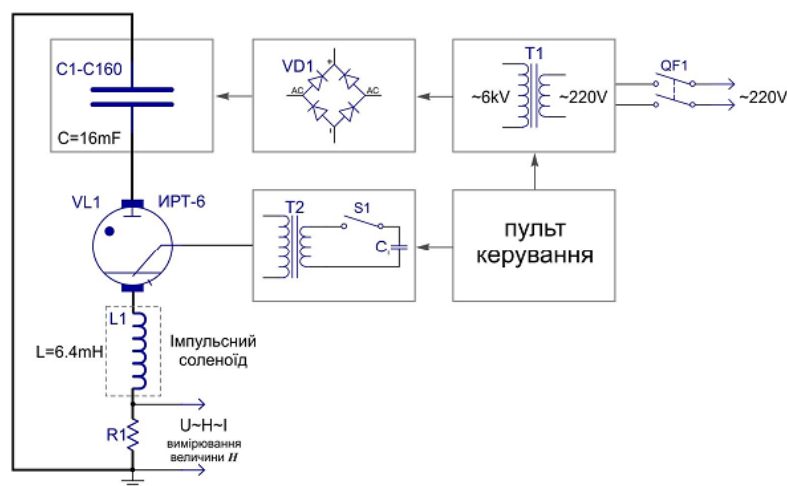


Рис. 2.7. Блок-схема установки для отримання імпульсного магнітного поля [182].

Високовольтним комутатором в даній установці є ігнітронний розрядник ИРТ-6, принцип дії якого базується на створенні дугового розряду в парах ртуті. Блок підпалу ( $C_i$ ,  $S1$ ,  $T2$ ) генерує короткий імпульс високої напруги, який подається на електрод підпалювача та ініціює розряд батареї конденсаторів. Заряд конденсаторів та подальший їх розряд через соленоїд контролюється оператором у ручному режимі з пульта керування.

Імпульсний соленоїд являє собою багат шарову котушку з індуктивністю  $L = 6,4$  мГн. Така величина індуктивності соленоїду разом з величиною ємності батареї конденсаторів дозволяє вирахувати тривалість імпульсу магнітного поля (близько 0,032 с). Обмотка соленоїда складається із 750 витків мідної шини з поперечним перерізом  $1,1 \times 2,4$  мм<sup>2</sup>. Для збільшення механічної міцності соленоїд має зовнішній бандаж із нержавіючої сталі. Внутрішній діаметр (діаметр робочого отвору) соленоїда складає 26 мм. Неоднорідність магнітного поля на відстані  $\pm 5$  мм від центру соленоїду не перевищувала 0,25%. Величина магнітного поля в імпульсі вимірювалась за допомогою малоіндуктивного резистора  $R1$  (Рис. 2.7). Калібрування соленоїда проводилось шляхом детектування спін-флоп переходу в

кристалі  $\text{MnF}_2$  (9,24 Тл при 4,2 К). Під час проведення експериментів соленоїд охолоджувався рідким азотом [182].

### **2.5.2. Методика вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості.**

Для вимірів диференційної магнітної сприйнятливості  $dM/dH(H)$  зразка  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  використовувалась індукційна методика, яка ґрунтується на законі електромагнітної індукції Фарадея. Зміна магнітного потоку при перемагнічуванні зразка наводить ЕРС у системі реєстрації, яка являє собою дві котушки, увімкнені зустрічно. Таке з'єднання котушок дозволяє компенсувати ЕРС, індуквану імпульсом магнітного поля за відсутності зразка. Якщо в вимірювальній котушці розмістити зразок, то, при його намагнічуванні, компенсація схеми порушується, а наведена ЕРС буде пропорційна похідній по часу від намагніченості зразка. Котушки намотувались на каркаси з органічного скла різного діаметру та розміщувались коаксіально. При цьому котушка реєстрації була розташована всередині компенсуючої котушки, що забезпечувало рівень компенсації не гірше ніж  $10^{-4}$ . Експерименти проводились при температурі рідкого гелію.

Реєстрація даних проводилась чотириканальним цифровим осцилографом Nicolet 4094. Для подальшої обробки дані передавали на комп'ютер через послідовний інтерфейс RS-232 [182].

### **2.5.3. Методика вимірювання індукованої магнітним полем електричної поляризації.**

Електричний потенціал, що виникає на поверхні зразка в зовнішньому магнітному полі, вимірювався електрометром, який було зібрано на базі операційного підсилювача CA3140EZ. Електрометр за допомогою коаксіального кабелю підключався до електроду на природній грані зразка, яка є перпендикулярною до осі  $a$  кристалу. Електрод виготовлявся за допомогою струмопровідної пасти. Таким чином вимірювалась електрична поляризація вздовж осі  $a$  при орієнтації магнітного поля:  $H||a$  для  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  та  $H||c$  для

$\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Для отримання на виході електрометра неспотвореної залежності  $P(H)$  необхідно, щоб постійна часу системи «електрод – коаксіальний кабель – електрометр» була значно більша за тривалість імпульсу магнітного поля (див. пункт 2.5.1). Відношення постійної часу схеми до тривалості імпульсу складає більше ніж  $10^4$ , отже зазначена умова задовольняється. Після електрометра сигнал поступав на вхід цифрового осцилографа, а потім передавався на комп'ютер. Тестові дослідження магнітоелектричного ефекту в кристалі  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  підтвердили працездатність обладнання та дозволили перевірити його калібрування. Виміри проводили при температурах від 1,6 К до 4,2 К [182].

## РОЗДІЛ 3

### ОСОБЛИВОСТІ АНТИФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ В КРИСТАЛІ $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$

В даному розділі приведені результати досліджень антиферромагнітного резонансу в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  в діапазоні частот 12–143 ГГц при температурі 4,2 К в магнітних полях до 7,5 Тл та їх аналіз за допомогою моделі для двопідграткового антиферромагнетика з анізотропією типу «легка вісь».

#### 3.1. Частотно-польові залежності мод АФМР для $H||c$ та $H\perp c$ .

На рисунку 3.1, а показано серію спектрів поглинання НВЧ випромінювання монокристалом  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  в діапазоні частот 12–143 ГГц при температурі 4,2 К та орієнтації зовнішнього магнітного поля  $H||c$  [1,8]. Оскільки при такій орієнтації поля в зразку відбувається спін-переорієнтаційний ФП в полі  $H_{\text{SR}} = 4,54$  Тл ( $T = 4,2$  К), позначений на рисунку вертикальною пунктирною лінією, слушним буде розглядати взаємодію зразка з НВЧ випромінюванням окремо в кожній магнітній фазі (в полях нижче та вище  $H_{\text{SR}}$ ).

В магнітних полях  $H < H_{\text{SR}}$  знайдено дві моди АФМР  $\nu_1$  та  $\nu_2$ , які виходять із однієї енергетичної щілини  $\Delta = 134,3 \pm 0,5$  ГГц, величина якої співпадає у межах похибки з даними роботи [125], в якій досліджувались температурні залежності щілини в спектрі спінових хвиль для деяких фероборатів. Резонансне поле моди  $\nu_2$  зменшується зі збільшенням частоти випромінювання, тоді як резонансне поле моди  $\nu_1$  збільшується. Мода  $\nu_1$  спостерігається в невеликому частотному інтервалі 134,3–143 ГГц через експериментальні обмеження. З іншого боку, пом'якшення моди  $\nu_2$  зареєстровано в широкому інтервалі полів від 0 Тл до  $H_{\text{SR}}$ , вище якого ця мода не спостерігається. Необхідно відзначити, що частота резонансу  $\nu_2$  в полі  $H_{\text{SR}}$  ще не дорівнює нулю і складає біля 12 ГГц.

В магнітних полях  $H > H_{\text{SR}}$  спостерігається нова мода  $\nu_{\text{hf}}$ , резонансне поле якої зростає зі збільшенням магнітного поля (Рис. 3.1, а). Ця мода існує лише для частот більших за 65 ГГц. Мода  $\nu_{\text{hf}}$  може бути аналогом спін-флоп моди, яка

характерна для двохпідграткового антиферромагнетика з анізотропією типу легка вісь у спін-флоп фазі [183]. В полі спін-переорієнтаційного ФП на всіх спектрах спостерігається різке підвищення фонового сигналу, яке пов'язане зі стрибкоподібною зміною намагніченості зразка [99].

Для орієнтації зовнішнього магнітного поля  $H \perp c$  в досліджуваному інтервалі частот (12–143 ГГц) та полів (0–7,5 Тл) була знайдена лише одна резонансна мода  $\nu_{\perp}$ , яка спостерігається для частот вищих за величину енергетичної щільності (134,3 ГГц). Резонансне поле цієї моди зростає з підвищенням частоти НВЧ випромінювання (Рис. 3.1, б). Вузька та слабоінтенсивна лінія поглинання, позначена на спектрах ДФПГ, є сигналом від еталонного зразка 2,2'-діфеніл-1-пікрілгідрозіла з  $g$ -фактором  $g = 2,0036$ .

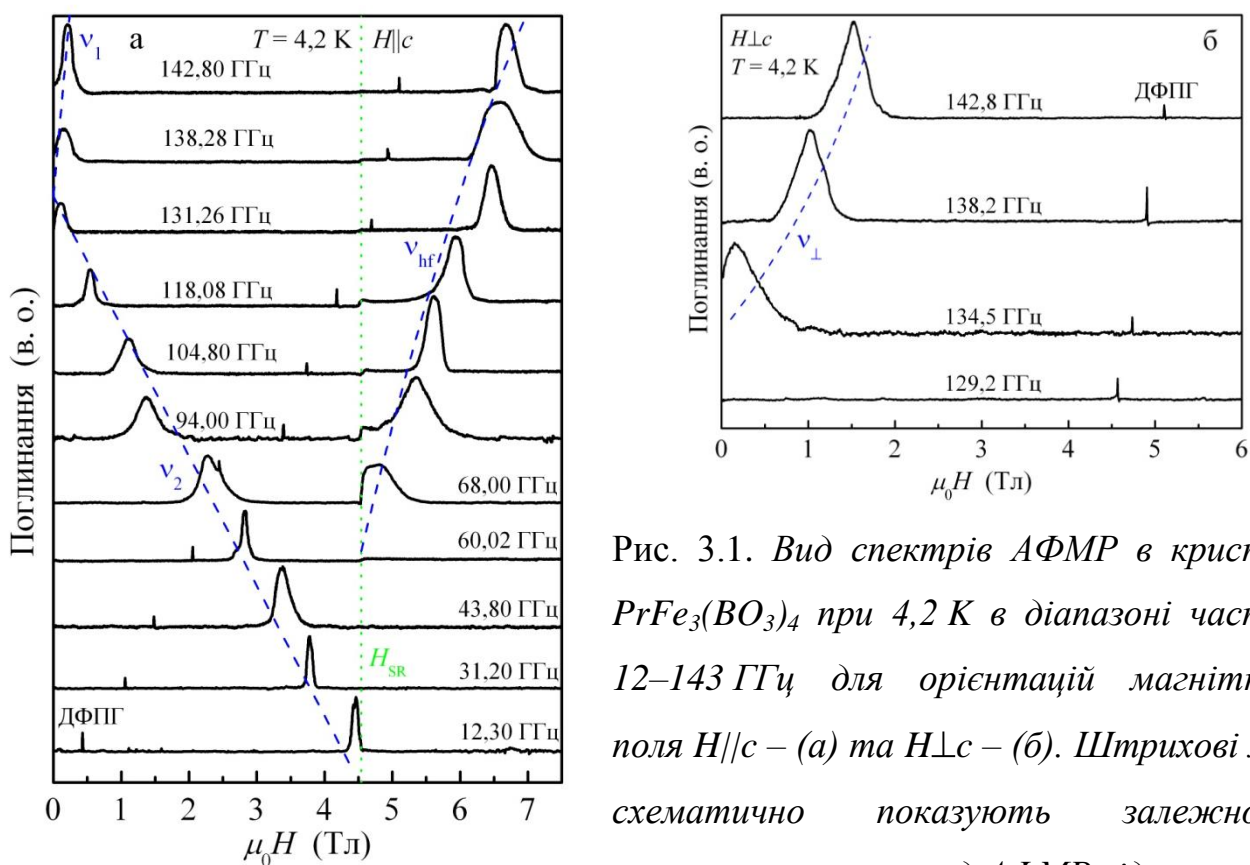


Рис. 3.1. Вид спектрів АФМР в кристалі  $PrFe_3(BO_3)_4$  при 4,2 К в діапазоні частот 12–143 ГГц для орієнтацій магнітного поля  $H \parallel c$  – (а) та  $H \perp c$  – (б). Штрихові лінії схематично показують залежності резонансного поля мод АФМР від частоти.

Вертикальною пунктирною лінією позначено поле фазового переходу  $H_{SR}$ . Вузька лінія поглинання являє собою сигнал від еталона  $g$ -фактора – 2,2'-діфеніл-1-пікрілгідрозіла (ДФПГ).

Використовуючи експериментальні дані описані вище можна побудувати частотно-польову залежність мод АФМР в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  при температурі 4,2 К (Рис. 3.2). Символами (●) та (○) показано дані для орієнтацій магнітного поля відносно осей кристалу  $H//c$  та  $H\perp c$ , відповідно.

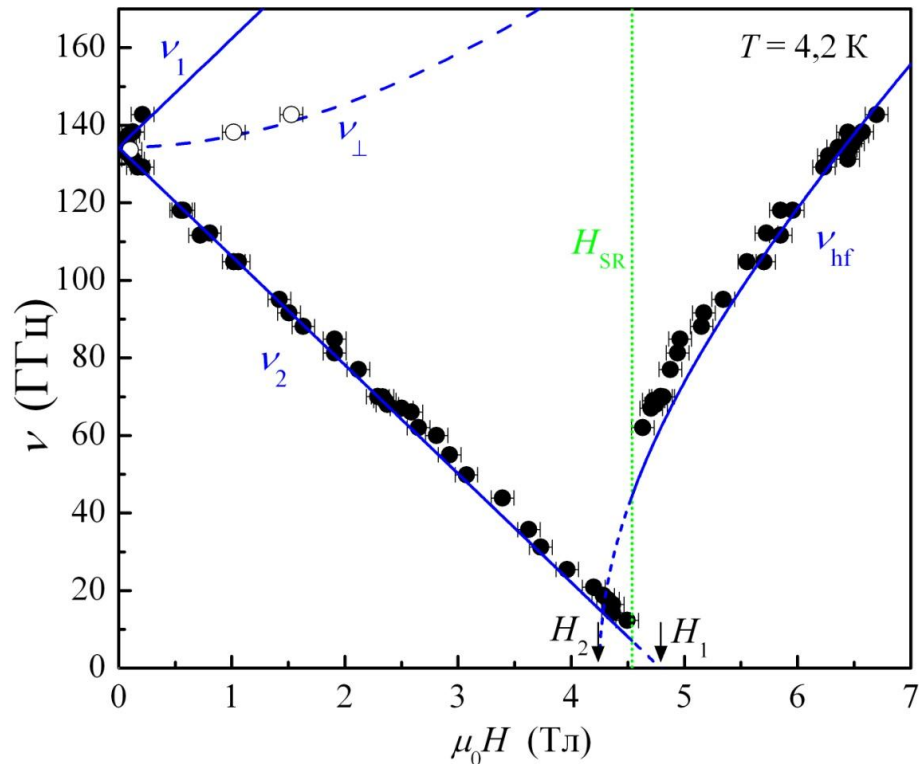


Рис. 3.2. Частотно-польова залежність мод АФМР в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  при температурі 4,2 К для  $H//c$  (●) та  $H\perp c$  (○). Суцільні ( $H//c$ ) та штрихова ( $H\perp c$ ) лінії – результати розрахунку за допомогою моделі для двопідграткового антиферромагнетика з анізотропією типу «легка вісь». Поле переходу  $H_{SR}$  позначено вертикальною пунктирною лінією.

Попередні дослідження резонансних властивостей РЗ фероборатів показують [121-125], що вплив РЗ підсистеми на резонансні властивості полягає в появі додаткового внеску в одновісну магнітну анізотропію кристалу в межах моделі для двопідграткового антиферромагнетика з одновісною анізотропією (для деяких фероборатів необхідно брати до уваги анізотропію в базисній площині перпендикулярній осі  $c$ ) та не впливає на ефективний  $g$ -фактор, який співпадає з

суто спіновим  $g$ -фактором іонів  $\text{Fe}^{3+}$ . Таким чином для опису резонансних властивостей  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  можна використовувати модель для колінарного двопідграткового антиферромагнетика з ЛВ анізотропією. Для орієнтації магнітного поля вздовж легкої вісі ця модель передбачає дві резонансні моди в полях до спін-флоп переходу та дві моди в полях, більших за поле переходу [183]:

$$H < H_{\text{SR}} \quad \frac{\nu_{1,2}}{\gamma} = \sqrt{(2H_{\text{E}} + H_{\text{A}})H_{\text{A}}} \pm H, \quad (3.1)$$

$$H > H_{\text{SR}} \quad \frac{\nu_{\text{hf}}}{\gamma} = \sqrt{\frac{2H_{\text{E}}(2H_{\text{E}} + H_{\text{A}})}{(2H_{\text{E}} - H_{\text{A}})^2} H^2 - 2H_{\text{E}}H_{\text{A}}}, \quad \text{та} \quad \nu_0 = 0. \quad (3.2)$$

Для орієнтації зовнішнього магнітного поля перпендикулярно до легкої вісі передбачається існування двох резонансних мод, частоти яких описуються наступними рівняннями:

$$\frac{\nu_{\perp}}{\gamma} = \sqrt{(2H_{\text{E}} + H_{\text{A}})H_{\text{A}} + \frac{2H_{\text{E}} - H_{\text{A}}}{2H_{\text{E}} + H_{\text{A}}} H^2}, \quad (3.3)$$

$$\frac{\nu_{\text{E}}}{\gamma} = \sqrt{(2H_{\text{E}} + H_{\text{A}})H_{\text{A}} - \frac{H_{\text{A}}}{2H_{\text{E}} + H_{\text{A}}} H^2}. \quad (3.4)$$

У виразах (3.1)–(3.4) використано наступні позначення:  $2H_{\text{E}}$  – ефективне обмінне поле ( $2H_{\text{E}} \approx 120$  Тл у випадку  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [116]),  $H_{\text{A}}$  – ефективне поле магнітної анізотропії,  $H$  – зовнішнє магнітне поле,  $\gamma = g\mu_{\text{B}}/h$  – гіромагнітне відношення для електрона ( $g$  – ефективний  $g$ -фактор іона  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\mu_{\text{B}}$  – магнетон Бора,  $h$  – постійна Планка).

Експериментальні дані для резонансних мод  $\nu_1$  та  $\nu_2$  монокристала  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  добре описуються виразом (3.1) з параметрами  $H_{\text{A}} = 0,19 \pm 0,01$  Тл та  $\gamma = 27,9 \pm 0,3$  ГГц/Тл (див. Рис. 3.2). Така величина гіромагнітного відношення відповідає величині  $g$ -фактора  $g = 2,00 \pm 0,02$ , що цілком слушно для іона  $\text{Fe}^{3+}$  з суто спіновим основним станом ( ${}^6S_{5/2}$ ). Видно, що для досліджуваного кристала виконується співвідношення  $H_{\text{E}} \gg H_{\text{A}}$ . В цьому випадку модель передбачає, що резонансна частота моди  $\nu_2$  стає рівною нулю в полі спін-флоп переходу [183]. Розрахункова лінія для моди  $\nu_2$  перетинає вісь абсцис в полі  $H_1 = 4,8$  Тл, яке помітно більше за  $H_{\text{SR}} = 4,54$  Тл.

Резонансна мода  $\nu_{hf}$ , що з'являється після спін-реорієнтаційного переходу повинна описуватись виразом (3.2) з тими самими величинами параметрів  $2H_E$ ,  $H_A$  та  $\gamma$ , як і для мод  $\nu_1$  та  $\nu_2$ . Однак для  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  частотно-польову залежність резонансної моди  $\nu_{hf}$  можна описати за допомогою виразу (3.2) тільки припустивши, що величина ефективного поля анізотропії змінюється при спін-переорієнтаційному переході. Експериментальні дані для моди  $\nu_{hf}$  найкращим чином описуються виразом (3.2) з параметрами  $H_A = 0,15 \pm 0,01$  Тл та  $\gamma = 28,0 \pm 0,3$  ГГц/Тл (Рис. 3.2). В цьому випадку теорія передбачає, що резонансна частота моди  $\nu_{hf}$  має дорівнювати нулю в магнітному полі величиною  $H_2 = 4,25$  Тл, яке помітно менше за  $H_{SR}$  та  $H_1$ . Видно, що величина гіромагнітного відношення  $i$ , як наслідок, величина  $g$ -фактора дорівнює у межах похибки величині, отриманій при аналізі мод  $\nu_1$  та  $\nu_2$ . При цьому величина ефективного поля анізотропії після спін-переорієнтаційного ФП менше на чверть по відношенню до відповідної величини до переходу.

Резонансна мода  $\nu_{\perp}$ , яка спостерігається для орієнтації зовнішнього магнітного поля  $H \perp c$ , задовільно описується виразом (3.3) з такими самими величинами параметрів  $H_A$  та  $\gamma$ , як і для резонансних мод  $\nu_1$  та  $\nu_2$  (штрихова лінія на Рис. 3.2). Резонансну моду  $\nu_E$  для  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  не вдалося виявити із-за технічних обмежень експериментального обладнання. У випадку, коли дослідження магнітного резонансу відбуваються за допомогою розгортки магнітного поля при незмінній частоті НВЧ випромінювання, ця мода впевнено реєструється тільки в магнітних полях величина яких зіставна з величиною обмінного поля антиферромагнетика, що у випадку  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в кілька разів перевищує можливості надпровідного соленоїда установки.

Зміна ефективного поля анізотропії під час спін-флоп переходу хоча, начебто, і не заборонена, але не спостерігається для таких представників «класичних» легковісних антиферромагнетиків як  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та ін. [183]. У випадку ж більш складних, двокомпонентних у магнітному сенсі сполук, таких як РЗ фероборати, може відбуватися навіть зміна знаку одновісної анізотропії в наслідок спін-переорієнтаційного переходу (фероборати з Gd та Ho) [92,101,121].



Фізичні механізми, відповідальні за таку поведінку наразі є не до кінця зрозумілими. З феноменологічної точки зору анізотропію РЗ фероборатів представляють у вигляді суми анізотропій залізної та рідкісноземельної підсистем. Внесок в анізотропію від РЗ підсистеми залежить від власної одноіонної анізотропії РЗ іону, величини обмінної взаємодії між магнітними підсистемами та від величини магнітного моменту РЗ іону. В фероборатах з Nd, Sm, Er та Tm внесок від РЗ підсистеми підсилює ЛП анізотропію залізної підсистеми [94,104,109,120,124], тоді як для сполук з Gd, Ho, Pr, Dy та Tb внески в анізотропію від РЗ та залізної підсистем конкурують і є порівнянними за величиною для гадолінієвого та гольмієвого фероборатів [92,101,121,122,], а для празеодимового, диспрозієвого і тербієвого фероборатів внесок від рідкісноземельної підсистеми домінує та нав'язує ЛВ антиферромагнітний стан при  $T < T_N$  [99,100,108,116,125]. Серед трьох останніх сполук празеодимовий фероборат демонструє найменшу магнітну анізотропію, яка пов'язана з синглетним магнетизмом підсистеми іонів  $\text{Pr}^{3+}$ . Внесок в ефективне поле анізотропії РЗ фероборатів з боку залізної підсистеми при 4,2 К складає  $H_A^{\text{Fe}} \approx -0,14$  Тл (знак мінус вказує на тип анізотропії «легка площина») [122] та вважається, що він не залежить від магнітного поля та не змінюється при спін-переорієнтаційних фазових перетвореннях. Це дає змогу оцінити внесок 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. Видно, що відносне зменшення внеску  $H_A^{\text{Pr}}$  під час ФП складає приблизно 12% та є близьким до відповідної величини для  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [122]. Цей факт може вказувати на єдину природу зменшення внеску від РЗ підсистеми в ефективне поле анізотропії вказаних сполук. Відомо, що для РЗ фероборатів при спін-переорієнтаційних переходах спостерігається стрибок магнітострикції [44,99,156] і може з'являтися внесок в константу магнітної анізотропії, пов'язаний з цим. Також зміна  $H_A^{\text{Pr}}$  при переході може бути обумовлена різкою зміною величини та напрямку локального магнітного поля на іоні  $\text{Pr}^{3+}$  під час переходу [184]. Наявність анізотропної Fe-Pr

обмінної взаємодії в празеодимовому феробораті [116] також може впливати на поведінку магнітної анізотропії кристалу [184]. Кількісний аналіз впливу кожного з перерахованих механізмів, що можуть призводити до зміни константи ефективної анізотропії, наразі представляється проблематичною задачею.

### 3.2. Особливості спектру АФМР в похилому магнітному полі.

Результати теоретичного розгляду магнітних властивостей  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , проведеного в роботі [107], вказують на те, що спін-переорієнтаційний ФП із колінеарної антиферромагнітної фази в кутову є переходом другого роду з плавним поворотом вектора антиферромагнетизму від осі  $c$  до базисної площини  $(ab)$  кристалу. З цією точкою зору в деякій мірі корелює відсутність помітного гістерезису поля переходу [99]. Відомо, що наявність гістерезису поля переходу однозначно вказує на те, що фазовий перехід є переходом першого роду, у той час як відсутність гістерезису ще не означає, що перехід є ФП другого роду. У попередньому підрозділі було показано, що резонансні властивості празеодимового фероборату добре описуються за допомогою моделі для двопідграткового антиферромагнетика з анізотропією типу «легка вісь». При орієнтації поля вздовж осі анізотропії в таких антиферромагнетиках спостерігається спін-флоп перехід. Поки кут між напрямком магнітного поля та віссю анізотропії не досягне критичного значення  $\psi_{\text{cr}}$ , цей перехід існує і є ФП першого роду та полягає у тому, що вектор антиферромагнетизму стрибком змінює свою орієнтацію відносно осі анізотропії. Величина критичного кута пропорційна відношенню поля ефективної анізотропії до обмінного поля та досягає, у більшості випадків, величин  $\sim 0,1^\circ$  [185] (для  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$   $\psi_{\text{cr}} \approx 0,22^\circ$ ). Якщо  $\psi > \psi_{\text{cr}}$  фазовий перехід вже не спостерігається, а вектор антиферромагнетизму плавно розвертається від легкої осі під дією зовнішнього магнітного поля. При цьому відбувається помітна трансформація частотно-польової залежності мод АФМР (Рис. 3.3, а) [183]. Моді  $\nu_1$  та  $\nu_2$  відхиляються від лінійної залежності при наближенні до поля переходу. Мода  $\nu_0$  набуває скінченного значення та стає залежною від поля, а моди  $\nu_1$  та  $\nu_{\text{hf}}$  безперервно переходять одна в одну. При

цьому в спектрах АФМР в околі поля переходу у певному інтервалі частот, який залежить від  $\psi$ , з'являється додаткова лінія поглинання, яку часто називають орієнтаційним резонансом. Саме поява орієнтаційного резонансу при вимірах на частотах поблизу енергетичної щілини і є ознакою того, що поле відхилено від легкої осі на кут більший за критичний і спін-флоп вже не спостерігається.

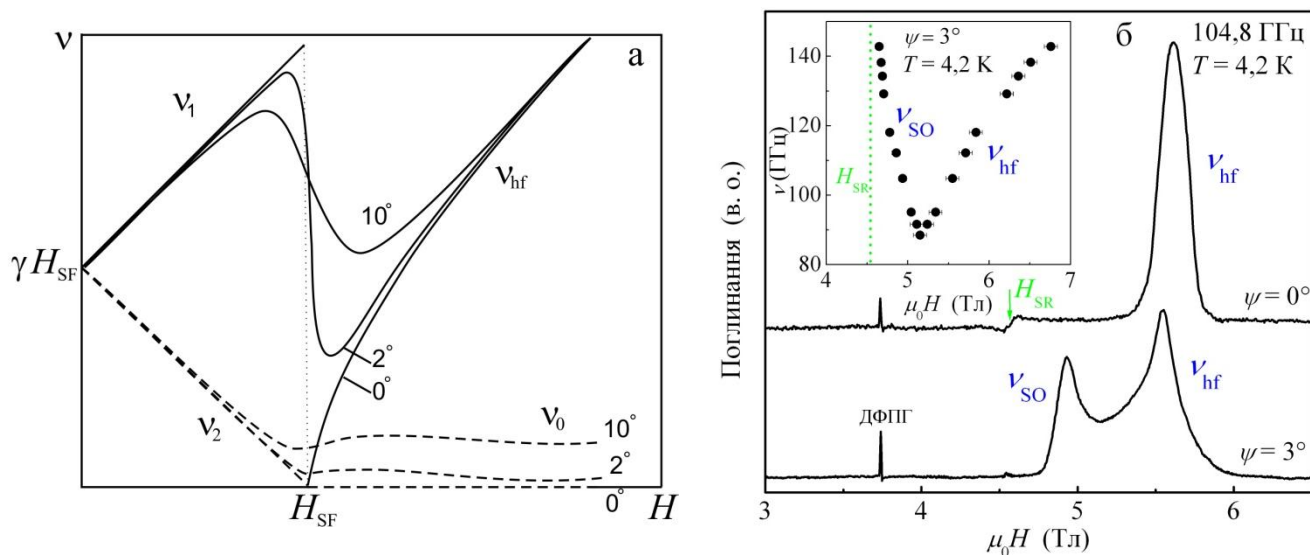


Рис. 3.3. а – Трансформація частотно-польової залежності мод АФМР легковісного антиферромагнетика при відхиленні магнітного поля від осі анізотропії. Кут нахилу ( $\psi$ ) показано біля відповідної лінії [183]. б – Фрагменти спектрів АФМР в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 4,2 К на частоті 104,8 ГГц в магнітному полі вздовж ( $\psi \approx 0^\circ$ ) та під кутом ( $\psi = 3^\circ$ ) до осі с. На вставці показано фрагмент частотно-польової залежності  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  у похилому ( $\psi \approx 3^\circ$ ) магнітному полі.

На рисунку 3.3, б показані спектри АФМР в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  отримані на частоті 104,8 ГГц при температурі 4,2 К в полях 3–6,5 Тл для двох орієнтацій: зовнішнє магнітне поле  $H$  точно співпадає з віссю  $c$  кристалу ( $\psi \approx 0^\circ$ ;  $H||c$ ); поле відхилено від осі  $c$  на кут  $\psi \approx 3^\circ$ . Для орієнтації магнітного поля  $H||c$  на спектрі спостерігається відгук резонатора зі зразком на стрибок намагніченості зразка при спін-переорієнтаційному ФП ( $H_{\text{SR}}$ ) та лінія поглинання  $\nu_{\text{hf}}$  в полях

більших за  $H_{SR}$ . Для  $\psi \approx 3^\circ$  на спектрах з'являється додаткова лінія поглинання  $\nu_{so}$  в полі більшому за  $H_{SR}$ , але меншому за резонансне поле лінії  $\nu_{hf}$ , при цьому зникає особливість в полі  $H_{SR}$ . На вставці (Рис. 3.3, б) показано фрагмент частотно-польової залежності АФМР в  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , отриманий у похилому магнітному полі. Видно, що експериментальні дані якісно співпадають з теоретично передбаченою поведінкою мод АФМР для антиферромагнетика з анізотропією типу «легка вісь» при відхиленні поля від осі анізотропії. Лінія  $\nu_{so}$  не пов'язана з появою якоїсь нової моди АФМР, а є наслідком безперервного переходу моди  $\nu_1$  в  $\nu_{hf}$  при плавному повороті вектора антиферромагнетизму в зовнішньому магнітному полі, яке відхилене від осі анізотропії на кут  $\psi > \psi_{cr}$ .

Проведені дослідження АФМР в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  дають підстави вважати, що при точній орієнтації магнітного поля вздовж осі  $c$  кристалу спін-переорієнтаційний перехід, що відбувається в полі  $H_{SR} = 4,54$  Тл (при 4,2 К), є переходом першого роду.

### Висновки

1. Побудована частотно-польова залежність мод АФМР в монокристалі  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  при температурі 4,2 К для  $H \parallel c$  та  $H \perp c$ , яка добре описується за допомогою моделі для двопідграткового антиферромагнетика з одновісною анізотропією типу «легка вісь» у межах припущення, що під час спін-переорієнтаційного переходу змінюється ефективне поле анізотропії.
2. Встановлено, що при точній орієнтації магнітного поля вздовж осі  $c$  кристалу, спін-переорієнтаційний перехід типу «спін-флоп» в  $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$  є переходом першого роду.
3. Визначено величини енергетичної щілини ( $134,3 \pm 0,5$  ГГц) у спектрі спінових хвиль, ефективного  $g$ -фактора ( $2,00 \pm 0,02$ ) та ефективного поля анізотропії до ( $0,19 \pm 0,01$  Тл) та після ( $0,15 \pm 0,01$  Тл) спін-переорієнтаційного переходу в кристалі.

4. Оцінено внесок в ефективне поле анізотропії кристалу  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  з боку празеодимової підсистеми:  $H_A^{\text{Pr}} \approx 0,33$  Тл при  $H < H_{\text{SR}}$  та  $H_A^{\text{Pr}} \approx 0,29$  Тл при  $H > H_{\text{SR}}$ .

## РОЗДІЛ 4

### МАГНІТНІ ТА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$

В розділі викладено результати дослідження магнітних та теплових властивостей двофазного кристалу  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Аналіз експериментальних даних проведено з урахуванням особливостей розташування іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в структурі, які утворюють взаємодіючі ланцюжки.

#### 4.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ кристала $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

Структурні дослідження полікристалічного зразка  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  показали, що він є структурно двофазним ( $R32 + C2/c$ ). При цьому відносна кількість ромбоєдричної та моноклінної фаз складає 40% та 60%, відповідно. Орієнтація зовнішнього поля визначалася відносно осей ромбоєдричної структури, які однозначно пов'язані з натуральною формою кристалів. Додавання символу «\*» до позначення осі ( $c^*$ ) вказує на двофазність кристала.

На рис. 4.1, а показано температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  виміряні для двох орієнтацій магнітного поля  $H||c^*$  та  $H\perp c^*$  величиною 0,1 Тл в температурному діапазоні 2–300 К [3,13]. При охолодженні кристала від кімнатної температури до 20 К величина магнітної сприйнятливості монотонно зростає від 0,017 до 0,1 см<sup>3</sup>/моль. При цьому спостерігається збіг кривих для  $H||c^*$  та  $H\perp c^*$ , що підтверджує ізотропію  $g$ -фактора іона  $\text{Cr}^{3+}$ . При температурах  $T < 20$  К з'являються кількісні відмінності сприйнятливостей для вказаних орієнтацій поля (див. вставку на Рис. 4.1, а), а при  $T < T_{N1} = 8,8$  К спостерігаються вже якісні відмінності, які підсилюються нижче  $T_{N2} = 6,2$  К. При цих температурах відбувається антиферромагнітне упорядкування, незалежно у кожній з двох структурних модифікацій, що узгоджується з даними для двофазного кристала  $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [159]. Більш явно особливості, пов'язані з магнітним упорядкуванням кристала, видно на температурних залежностях похідних  $d\chi/dT(T)$  (Рис. 4.1, б). Поведінка магнітної сприйнятливості  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в

магнітоупорядкованому стані якісно подібна  $\chi(T)$  кристалу  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T < T_N$  [103], що вказує на магнітну анізотропію типу «легка площина» в кристалі  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Обидві залежності  $\chi(T)$  демонструють широкий максимум при температурі близько 16 К, що є характерною рисою низьковимірних магнетиків.

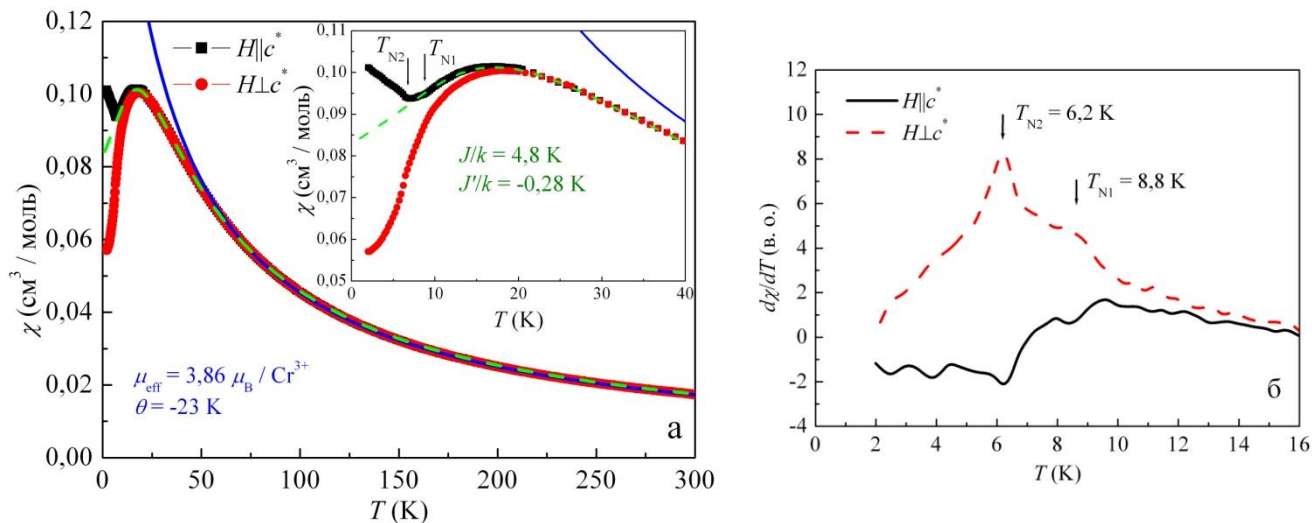


Рис. 4.1. *a* – Температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  кристала  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  для двох орієнтацій магнітного поля  $H||c^*$  та  $H\perp c^*$  величиною 0,1 Тл (символи). Суцільна лінія – апроксимація експериментальних даних законом Кюрі-Вейса. Штрихова лінія – апроксимація за допомогою одновимірної моделі (див. текст). На вставці показана низькотемпературна частина залежностей  $\chi(T)$ . *б* – Температурні залежності похідних  $d\chi/dT(T)$  для  $H||c^*$  та  $H\perp c^*$  при низьких температурах.

При температурах  $T > 60$  К для температурної залежності сприйнятливості виконується закон Кюрі-Вейса (суцільна лінія на Рис. 4.1, а) з наступними параметрами: парамагнітна температура Кюрі  $\theta = -23 \pm 1$  К, ефективний магнітний момент на формульну одиницю  $\mu = 6,69 \mu_B$  (згідно виразу  $\mu^2 = 3g^2S(S+1)\mu_B^2$ ), що відповідає ефективному моменту  $3,86 \mu_B$  на іон  $\text{Cr}^{3+}$  та дорівнює теоретично розрахованій величині для  $S = 3/2$  і  $g = 2$ . Виходячи зі знаку парамагнітної температури Кюрі можна зробити висновок, що домінуюча обмінна взаємодія між іонами  $\text{Cr}^{3+}$ , взаємодія в ланцюжках, є антиферромагнітною. Слід зазначити, що отримана для кристала  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  парамагнітна температура Кюрі  $\theta = -23$  К

збігається за знаком і має величину близьку до значень цього параметра для деяких інших представників РЗ хромових боратів:  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\theta = -26$  К) [157] і  $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\theta = -21,9$  К) [160].

І в ромбоєдричній, і в моноклінній структурних модифікаціях РЗ хромоборатів іони  $\text{Cr}^{3+}$  формують ланцюжки, топологія яких дещо відрізняється (див. Рис. 1.3). Тому, для опису магнітних властивостей досліджуваного зразка, було використано вираз для магнітної сприйнятливості гейзенбергівського спінового ланцюжка  $\chi_{1D}(T)$  з ізотропною обмінною взаємодією  $J$  в ланцюжку (1.5) [162], враховуючи міжланцюжкову обмінну взаємодію та нехтуючи при цьому різницею відповідних (внутрішньо- та міжланцюжкових) констант обмінної взаємодії у двох фазах:

$$\chi(T) = \frac{3\chi_{1D}(T)}{1 + \frac{2z'J'\chi_{1D}(T)}{N_A\mu_B^2g^2}}, \quad (4.1)$$

де  $N_A$  – число Авогадро,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $g$  – величини  $g$ -фактора іона  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $J'$  – константа міжланцюжкової обмінної взаємодії між іонами хрому,  $z'$  – кількість сусідніх ланцюжків (у випадку РЗ хромоборатів  $z' = 6$ ) з якими відбувається міжланцюжкова обмінна взаємодія. Вирази (1.5) та (4.1) записані таким чином, що позитивне значення константи обмінної взаємодії відповідає антиферомагнітній взаємодії, а негативне – феромагнітній. Зазначений підхід дозволив описати температурну залежність магнітної сприйнятливості вище 15 К при наступних значеннях параметрів:  $J/k = +4,8 \pm 0,2$  К,  $J'/k = -0,28 \pm 0,05$  К. Розрахункова крива зображена штриховою лінією на Рис. 4.1, а. Отримані значення констант Cr-Cr обмінних взаємодій узгоджуються з даними для РЗ хромових боратів з Nd [157] та Sm [159]. Модуль міжланцюжкової обмінної взаємодії також можна оцінити за допомогою виразу, який було отримано в роботі [186]:

$$|2J'| = \frac{T_N}{1,28z' \sqrt{\ln \frac{5,8 \cdot 2J}{T_N}}} \quad (4.2)$$

Підставивши у вираз (4.2) значення  $J/k$  (4,8 К) та  $T_N$  (6,2 К або 8,8 К) були отримані значення  $|J'/k|$  0,3 К та 0,4 К, відповідно, які узгоджуються зі значенням,



отриманим при аналізі магнітної сприйнятливості кристала. Таким чином, ґрунтуючись на результатах проведеного аналізу можна стверджувати, що хромовий борат  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , в деякій мірі, можна віднести до класу низьковимірних магнетиків і може бути представлений як система ланцюжків іонів  $\text{Cr}^{3+}$  з антиферромагнітною внутрішньоланцюжковою та ферромагнітною міжланцюжковою обмінними взаємодіями. Звісно отримані величини  $J/k$  та  $J'/k$  є ефективними та взагалі то не можуть бути приписані одній структурі. Однак дані із літератури для  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  [157],  $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$  [160],  $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$  [159] та результати досліджень хромоборатів з Gd, Tb та Dy, що будуть викладені у подальших розділах, дають підстави вважати, що для кожної структурної модифікації ( $R32$  та  $C2/c$ ) знаки згаданих вище взаємодій не змінюються, але їх величини дещо відрізняються, що і призводить до різної величини температури Нееля для ромбоєдричної ( $T_{N1} = 8,8$  К) та моноклінної ( $T_{N2} = 6,2$  К) фаз.

Структурні дослідження сімейства  $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$  (див. Додаток В та роботи [64,160]) показують, що координати атомів та параметри ґратки для обох структурних модифікацій слабо змінюються в ряду R. Цей результат є доволі закономірним оскільки структурний мотив у більшій мірі обумовлюється ланцюжками октаєдрів  $\text{CrO}_6$  та сіткою жорстких  $\text{BO}_3$  груп. Як наслідок, Cr-Cr відстані в ланцюжках та між ланцюжками також слабо залежать від R (не більше ніж 1,5%), що повинно проявлятися в стабільності величин внутрішньо- та міжланцюжкової обмінних взаємодій та температур Нееля для кожної структурної модифікації.

#### 4.2. Польові залежності намагніченості кристала $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ .

На рисунку 4.2 представлені польові залежності намагніченості  $M(H)$  кристала  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , отримані при температурі 2 К для орієнтацій магнітного поля вздовж осей ромбоєдричної фази (позначені  $H||c^*$  і  $H||a^*$ ) та перпендикулярно площині  $ac$  ромбоєдричної фази ( $H||b^*$ ). На залежностях  $M(H)$  для  $H||a^*$  і  $H||b^*$  спостерігаються дві особливості у вигляді стрибків в полях  $H_1 = 2,4$  Тл та  $H_2 = 5,6$  Тл, що зазвичай є проявом спін-переорієнтаційних переходів. Для цих

двох орієнтацій поля залежності  $M(H)$  практично співпадають не тільки при температурі 2 К, а і при 5 К та 7,5 К (залежності  $M(H)$  для  $H||b^*$  не приведено в роботі), тому в подальшому розглядаються польові залежності намагніченості лише для двох орієнтацій поля ( $H||c^*$  та  $H||a^*$ ). Для  $H||c^*$  помітних особливостей на  $M(H)$  не спостерігається. При підвищенні температури до 7,5 К залежність  $M(H)$  для  $H||c^*$  практично не змінюється (Рис. 4.3, а).

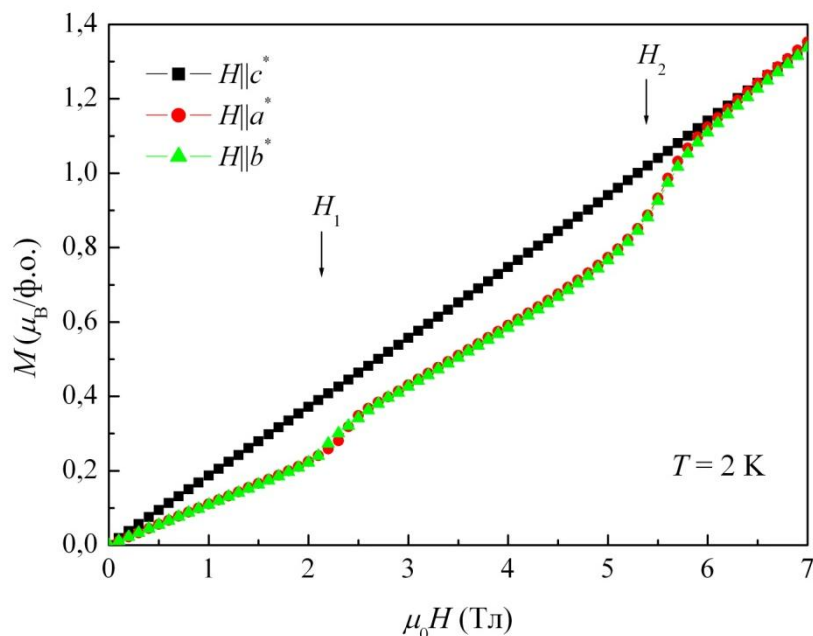


Рис. 4.2. Польові залежності намагніченості  $M(H)$  кристала  $LaCr_3(VO_3)_4$  при температурі 2 К для трьох орієнтацій магнітного поля в кристалі.

Як вже згадувалось вище, для  $H||a^*$  на залежностях  $M(H)$  спостерігаються дві особливості у вигляді стрибків, які по різному трансформуються з підвищенням температури (Рис. 4.3, б,в). При нагріванні стрибки розмиваються та зміщуються по полю. При цьому поле першої особливості  $H_1$  зменшується, в той час як поле другої  $H_2$  зростає. Перша особливість відсутня на залежностях  $M(H)$  та  $dM/dH(H)$  при температурі  $7,5\text{ К} > T_{N2}$ . Таким чином можна стверджувати, що ця особливість є проявом спин-переорієнтаційного переходу саме в фазі з  $T_{N2} = 6,2\text{ К}$ . Друга особливість спостерігається і при 7,5 К, що дає підґрунтя вважати її проявом магнітного переходу в фазі з  $T_{N1} = 8,8\text{ К}$ . Використовуючи літературні дані щодо магнітних властивостей кристала  $EuCr_3(VO_3)_4$  зі слабомагнітним РЗ іоном та ромбоєдричною структурою ( $T_N = 9,8\text{ К}$ ) [160] для якого спостерігається індукований магнітним полем фазовий перехід ( $H_{SR} = 4,7\text{ Тл}$ ) при  $T = 1,9\text{ К}$ , можна

дійти висновку, що ромбоєдрична фаза лантанового хромоборату упорядковується при  $T_{N1} = 8,8$  К та для неї характерний спін-переорієнтаційний фазовий перехід в полі  $H_2$ . В моноклінній фазі  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  антиферромагнітне упорядкування настає при  $T_{N2} = 6,2$  К, а індукований магнітним полем ФП відбувається в полі  $H_1$ .

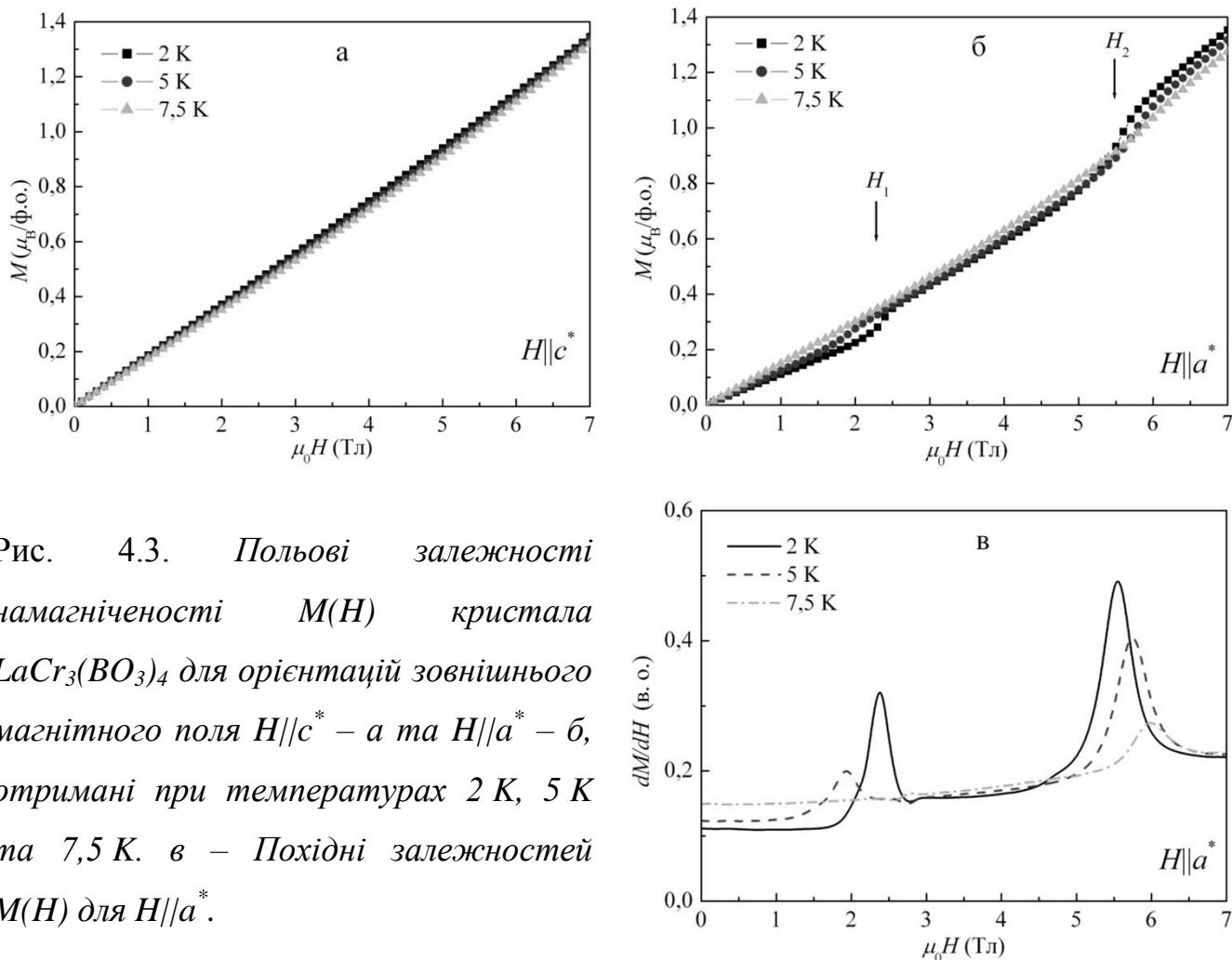


Рис. 4.3. Польові залежності намагніченості  $M(H)$  кристала  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  для орієнтацій зовнішнього магнітного поля  $H||c^*$  – а та  $H||a^*$  – б, отримані при температурах 2 К, 5 К та 7,5 К. в – Похідні залежностей  $M(H)$  для  $H||a^*$ .

Звісно, двофазність зразка заважає проведенню детального аналізу магнітних властивостей  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Наразі важко однозначно встановити механізми, які стоять за появою особливостей на залежностях  $M(H)$ . Стрибки намагніченості в полях  $H_1$  та  $H_2$  пов'язані зі спін-переорієнтаційними переходами в кожній із фаз. З одного боку, проводячи паралелі з властивостями РЗ фероборатів, можна припустити, що перехід в ромбоєдричній фазі ( $H_2$ ) являє собою спін-флоп перехід в одному з трьох доменів, якщо легка вісь співпадає з віссю симетрії другого порядку, що, деякою мірою, підтверджується аксіальною симетрією залежностей

$M(H)$ . З іншого боку відносно велике значення  $H_2$  вимагає існування значної магнітної анізотропії, яка не притаманна майже ізотропному іону  $\text{Cr}^{3+}$ . Питання щодо природи цього переходу ( $H_2$ ) буде розглядатися також в наступних розділах з урахуванням експериментальних даних, отриманих для хромоборатів з Gd, Tb та Dy.

### 4.3. Теплоємність кристала $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Температурна залежність питомої теплоємності  $C(T)$  кристала  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  в діапазоні температур 2–300 К представлена символами на Рис. 4.4, а. Дві  $\lambda$ -аномалії на  $C(T)$  при  $T_{N1} = 8,8$  К та  $T_{N2} = 6,2$  К підтверджують настання магнітного упорядкування в кожній структурній фазі. Гратковий внесок (лінія на Рис. 4.4, а) у теплоємність кристалу було розраховано за допомогою алгоритму, описаному в Додатку Г, що дозволило визначити магнітний внесок  $C_{\text{mag}}(T)$  в

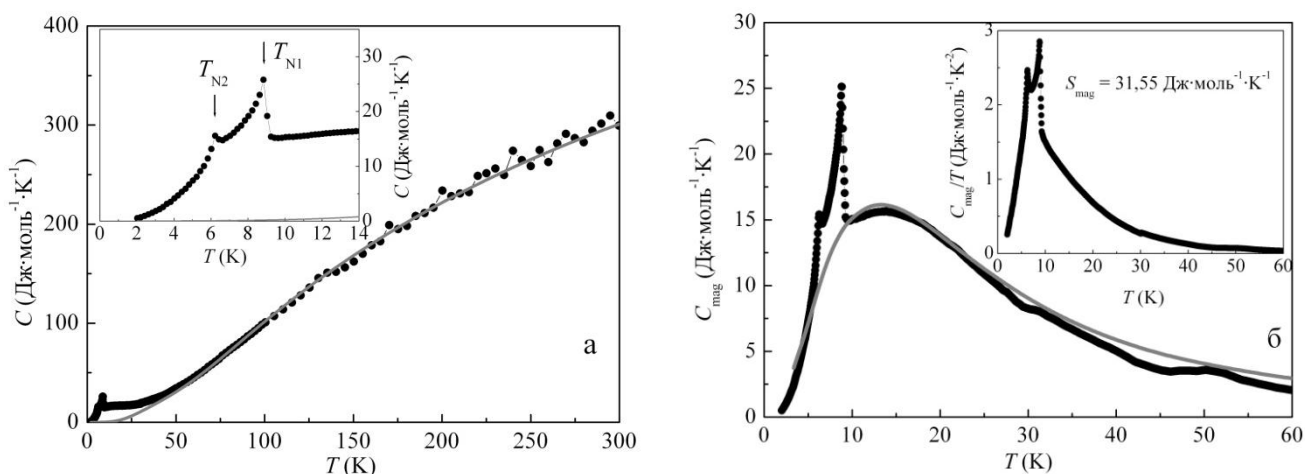


Рис. 4.4. а – Температурна залежність питомої теплоємності  $C(T)$  кристала  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  зображена символами. Лінія – гратковий внесок в питому теплоємність кристала. На вкладці представлена низькотемпературна ділянка залежності  $C(T)$ . б – Внесок в теплоємність від магнітної підсистеми  $C_{\text{mag}}(T)$  показано символами. Лінія – магнітна теплоємність гейзенберґівського ланцюжка спінів  $S=3/2$  з антиферромагнітною внутрішньоланцюжковою обмінною взаємодією величиною  $J/k = 4,8$  К [187]. На вставці показано залежність  $C_{\text{mag}}/T(T)$ .

теплоємність  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  (Рис. 4.4, б). Видно, що спін-спінові кореляції спостерігаються при температурах набагато більших за  $T_{N1}$ , а вигляд залежності  $C_{\text{mag}}(T)$  при  $T > T_{N1}$  подібний до температурної залежності магнітної теплоємності низьковимірних магнетиків – широкий несиметричний максимум [164].

Використовуючи результати роботи [187], де розглядалась теплоємність гейзенбергівських ланцюжків спінів різної величини з феромагнітною та антиферомагнітною взаємодією (для  $S = 3/2$  див. Додаток Д), була побудована залежність  $C_{\text{mag}}(T)$  для гейзенбергівського ланцюжка спінів  $S = 3/2$  з антиферомагнітною обмінною взаємодією величиною  $J/k = 4,8$  К (лінія на Рис. 4.4, б). Теоретична залежність  $C_{\text{mag}}(T)$  добре узгоджується з експериментальними даними для кристала  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , навіть без урахування міжланцюжкової взаємодії, що підтверджує низьку розмірність магнітної системи.

Величина магнітного внеску в ентропію  $S_{\text{mag}}$  визначається за допомогою інтегрування залежності  $C_{\text{mag}}(T)/T$  (вставка на Рис. 4.4, б) та складає  $31,55$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> у випадку  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Також магнітну ентропію  $n$  молей ізотропних або слабо анізотропних магнітних іонів з повним моментом  $j$  можна розрахувати за формулою:

$$S_{\text{mag}} = nR \ln(2j + 1), \quad (4.3)$$

де  $R = kN_A = 8,314$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> – універсальна газова стала,  $n$  – кількість магнітних іонів в формульній одиниці. У випадку 3d перехідних іонів, замість  $j$  необхідно підставляти спіновий момент  $S$  оскільки орбітальний момент у більшості випадків «заморожений» в полі лігандів. Розрахунок згідно (4.3) дає величину  $34,58$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, яка добре узгоджується з величиною, отриманою із експериментальних даних, що вказує на відсутності магнітних переходів при температурах нижче 2 К та є ознакою акуратності та якості проведеного аналізу температурної залежності теплоємності кристала  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

## Висновки

1. Із структурних досліджень виявлено, що кристал  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  складається з двох політипних модифікацій: моноклінної ( $C2/c$ ) та ромбоєдричної ( $R32$ ). Було визначено що, кількісна частка моноклінної фази складає 60%, а ромбоєдричної – 40%.
2. Магнітна сприйнятливість  $\chi(T)$  кристала  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при  $T > 60$  К ізотропна та описується законом Кюрі-Вейса з  $\theta = -23 \pm 1$  К та ефективним магнітним моментом  $3,86 \mu_B$  на іон  $\text{Cr}^{3+}$ , що відповідає величинам  $S = 3/2$  та  $g = 2$ .
3. Визначено температури Нееля ромбоєдричної ( $T_{N1} = 8,8$  К) та моноклінної ( $T_{N2} = 6,2$  К) структурних модифікацій  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .
4. Розраховано ефективні величини внутрішньоланцюжкової  $J/k = +4,8 \pm 0,2$  К та міжланцюжкової  $J'/k = -0,28 \pm 0,05$  К Cr-Cr обмінних взаємодій для двофазного кристала  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .
5. Виявлено магнітні фазові перетворення в магнітовпорядкованому стані для моноклінної ( $H_1 = 2,4$  Тл при 2 К) та ромбоєдричної фаз ( $H_2 = 5,6$  Тл при 2 К) для  $H \perp c^*$ . Поля цих переходів залежать від температури.
6. Вид, отриманої із експериментальних даних, температурної залежності магнітної теплоємності  $C_{\text{mag}}(T)$  кристала  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  вказує на існування короткодійчих спин-спінових кореляцій до температур значно більших за  $T_N$ , та підтверджує низьку розмірність магнітної системи та величину обмінної взаємодії в ланцюжках хрому. Розраховано магнітну ентропію кристала  $S_{\text{mag}} = 31,55$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

## РОЗДІЛ 5

### МАГНІТНІ, РЕЗОНАНСНІ, ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ В МОНОКРИСТАЛІ $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$

В розділі представлено результати багатобічних досліджень монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  з акцентом на його магнітних властивостях. Викладено аналіз експериментальних даних, що проводився з залученням моделей, які враховують низьку розмірність магнітної системи кристала, та з урахуванням літературних даних щодо особливостей обмінної взаємодії в сполуках з іоном  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### 5.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

На Рис. 5.1 представлені температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , виміряні в магнітному полі величиною 0,1 Тл для орієнтацій  $H||c$  та  $H\perp c$  [2,7]. При охолодженні кристала від кімнатної температури до 10 К величина магнітної сприйнятливості кристала монотонно зростає від 0,05 до 1,45  $\text{см}^3/\text{моль}$ . При цьому спостерігається збіг залежностей  $\chi(T)$  для  $H||c$  та  $H\perp c$ . В низькотемпературній області на  $\chi(T)$  виявлено аномалії у вигляді зламу ( $H||c$ ) та стрибку величини сприйнятливості ( $H\perp c$ ) при температурі 7 К (позначено стрілкою на Рис. 5.1), які є проявом антиферромагнітного упорядкування при  $T_N = 7,0 \pm 0.3$  К. Відсутність різкого зростання сприйнятливості та/або спонтанної намагніченості при переході у магнітовпорядкований стан свідчить, що  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  упорядковується саме антиферромагнітно.

При  $T > 30$  К для магнітної сприйнятливості  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  виконується закон Кюрі-Вейса. При цьому величина парамагнітної температури Кюрі становить  $\theta = +7 \pm 1$  К, а величина ефективного магнітного моменту дорівнює  $\mu = 10,6 \pm 0,1 \mu_B$ . 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  $S_{\text{Cr}} = 3/2$ ,  $S_{\text{Gd}} = 7/2$ ,  $g_{\text{Cr}} = g_{\text{Gd}} = 2$  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 ( $\text{NdCr}_3(\text{VO}_3)_4 - \theta = -26 \text{ K}$  [157],  $\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4 - \theta = -21,9 \text{ K}$  [160] та  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4 - \theta = -23 \text{ K}$  [3]). В попередньому розділі відмічалось, що немає структурних передумов для суттєвої зміни констант обмінної взаємодії між іонами  $\text{Cr}^{3+}$  в сімействі  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Цілком обґрунтовано можна припустити, що така зміна величини  $\theta$  обумовлена в більшій мірі Cr-Gd взаємодією та вказує на феромагнітний характер цієї взаємодії. Порядок величини  $J_{\text{Cr-Gd}}$  можна оцінити за допомогою виразу:

$$\Delta\theta = -\frac{2zJ_{\text{Cr-Gd}}\mu^2}{3kg^2\mu_B^2} = 30\text{K}, \quad (5.1)$$

де  $\Delta\theta$  – різниця  $\theta$  для  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  та  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ ,  $z = 6$  – кількість Cr-Gd взаємодій для одного іона  $\text{Gd}^{3+}$  (враховуються лише найближчих сусідів),  $\mu$  – експериментальне значення ефективного магнітного моменту,  $g = 2$  – ефективний  $g$ -фактор. Оцінка дає феромагнітну взаємодію величиною  $J_{\text{Cr-Gd}}/k \approx -0,3 \text{ K}$ .

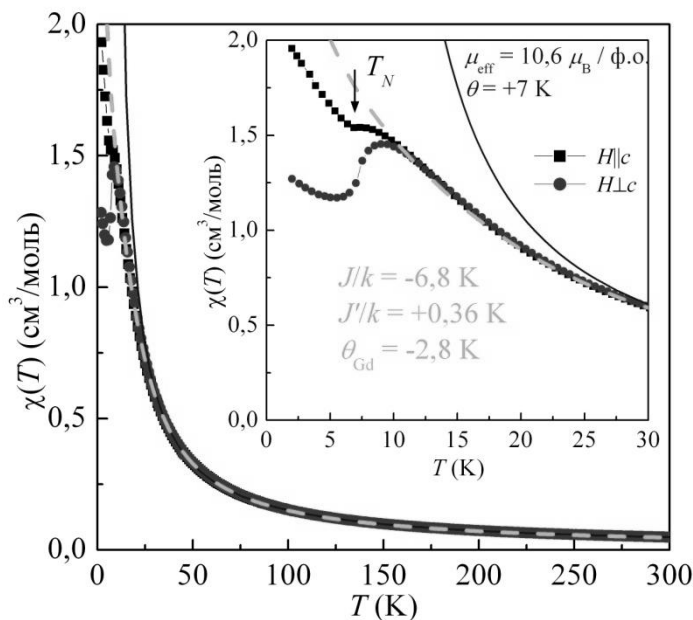


Рис. 5.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в магнітному полі  $0,1 \text{ Тл}$  для  $H||c$  та  $H\perp c$  показані символами. Суцільна лінія – закон Кюри-Вейса з вказаними на рисунку та в тексті параметрами. Штрихова лінія - магнітна сприйнятливість, що розрахована за допомогою моделі для взаємодіючих спінових ланцюжків з урахуванням Cr-Gd взаємодії (див. текст).



Для більш докладного опису експериментальних даних для  $\chi(T)$  було використано наступний вираз:

$$\chi(T) = \frac{3\chi_{1D}(T)}{1 + \frac{2z'J'\chi_{1D}(T)}{N_A\mu_B^2g_{Cr}^2}} + \frac{N_A\mu_B^2g_{Gd}^2S_{Gd}(S_{Gd}+1)}{3k(T-\theta_{Gd})}, \quad (5.2)$$

де перший доданок дорівнює виразу (4.1) та враховує внесок в сприйнятливість від взаємодіючих ланцюжків іонів  $Cr^{3+}$  (функція  $\chi_{1D}(T)$  визначається виразом (1.5)), а другий доданок – закон Кюрі-Вейса, за допомогою якого враховується внесок від Gd підсистеми. Параметр  $\theta_{Gd}$  покликаний врахувати Cr-Gd взаємодію, оскільки взаємодією в Gd підсистемі можна знехтувати (див. підрозділ 1.1). Такий підхід є цілком виправданим у випадку, коли  $J_{Cr-Gd} \rightarrow 0$  ( $\theta_{Gd} \rightarrow 0$ ) та/або ефективний магнітний момент рідкісноземельного іона не надто великий у порівнянні з моментом трьох іонів  $Cr^{3+}$ . У випадку ж  $GdCr_3(VO_3)_4$  такий підхід, скоріш за все, може дати лише грубу оцінку констант внутрішньо- і міжланцюжкової обмінних взаємодій між іонами  $Cr^{3+}$  та знак Cr-Gd взаємодії. Найкращий опис експериментальних даних для  $\chi(T)$  за допомогою виразу (5.2) було отримано для наступного набору параметрів:  $J/k = -6,8$  К (ФМ),  $J'/k = 0,35$  К (АФМ),  $\theta_{Gd} = -2,8$  К (АФМ). Видно, що  $J/k$  суттєво відрізняється від результатів для  $NdCr_3(VO_3)_4$  (4 К) [157],  $EuCr_3(VO_3)_4$  (4,6 К) [160],  $SmCr_3(VO_3)_4$  (2,8 К) [159] та  $LaCr_3(VO_3)_4$  (4,8 К) (див. підрозділ 4.1). Більш того, від'ємне значення  $\theta_{Gd}$  не узгоджується з висновком, що  $J_{Cr-Gd}$  має бути феромагнітним. В роботі [188] на прикладі сімейства  $MCrS_2$  ( $M = Li, Cu, Au, Ag, Na, K$ ) було показано, що Cr-Cr обмінна взаємодія може змінювати знак з антиферомагнітного на феромагнітний зі збільшенням відстані між іонами хрому. Використовуючи літературні дані [189-207] щодо величини обмінної взаємодії ( $J/k$ ) між іонами  $Cr^{3+}$  в октаедричному кисневому оточенні у випадку, коли октаедри мають спільне ребро, було побудовано залежність величини  $J/k$  від відстані  $d_{Cr-Cr}$  між іонами хрому (деталі див. у Додатку Е). Проведений аналіз дає змогу стверджувати, що для РЗ хромоборатів з ромбодричною структурою ( $3,07 \text{ \AA} < d_{Cr-Cr} < 3,10 \text{ \AA}$ ) константа внутрішньоланцюжкової обмінної взаємодії має бути антиферомагнітною з величиною у діапазоні 0,5–5 К. Обмеживши  $J/k$  в діапазоні 0,5–5 К, було

отримано задовільний опис  $\chi(T)$  за допомогою виразу (5.2) з наступним набором параметрів:  $J/k = 4,3$  К,  $J'/k = -2,8$  К,  $\theta_{\text{Gd}} = 2,7$  К (штрихова лінія на Рис. 5.2) [6]. На рисунку 5.2 показано температурну залежність добутку  $\chi(T)T$  та її апроксимації, що не змінює сутності, але дозволяє більш докладно представити співвідношення між експериментальними даними та їх апроксимаціями. В цьому випадку  $J/k$  узгоджується з результатами для РЗ хромоборатів з Nd, Eu, Sm та La та підтверджується аналізом температурної залежності магнітного внеску  $C_{\text{mag}}(T)$  в теплоємність кристала (див. підрозділ 5.4). Міжланцюжкова взаємодія є феромагнітною, як і у випадку  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  (див. підрозділ 4.1) та  $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [159], але у декілька разів більша за величиною, що пов'язано з обмеженнями використаного підходу.

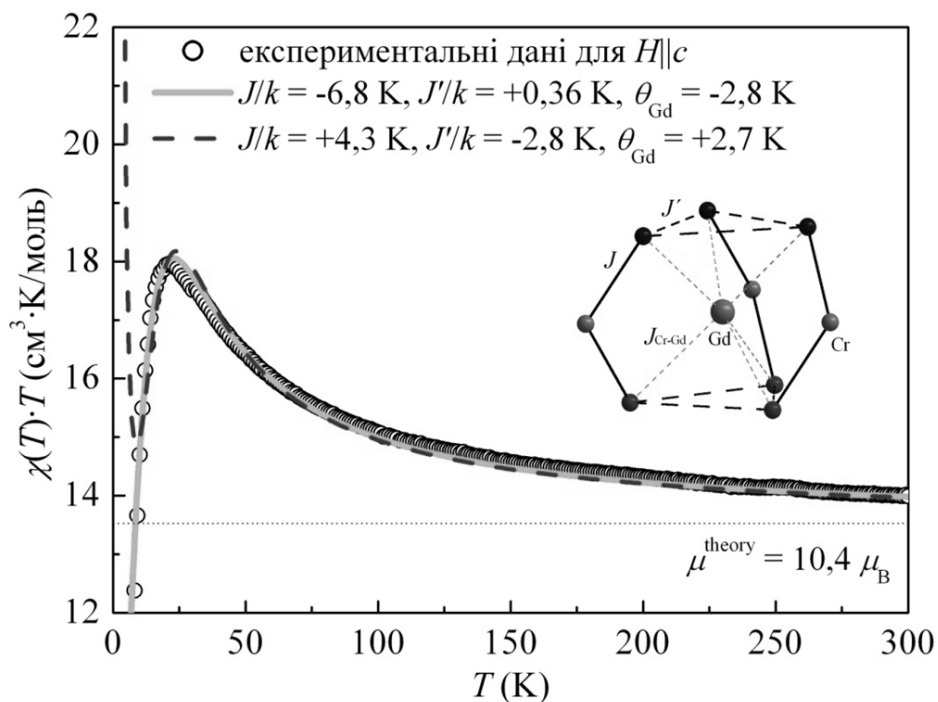


Рис. 5.2. Температурна залежність добутку  $\chi(T)T$  для монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $H||c$ . Лініями показані результати апроксимації з вказаними наборами параметрів. На вставці показано фрагмент структури (тільки магнітні іони) з позначенням обмінних взаємодій.

Оцінка модуля  $J'/k$  за допомогою (4.2) дає величину 0,33 К, що узгоджується з результатами для хромоборатів з La (0,3 К) та Sm (0,75 К). Однак необхідно зауважити, що у випадку  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  ця оцінка, скоріш за все, є деякою комбінацією реальної міжланцюжкової Cr-Cr та Cr-Gd взаємодій. Беручи до уваги

все вищезгадане, для  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  можна записати  $J'/k = -0,5 \pm 0,2$  К. Знак  $\theta_{\text{Gd}}$  вказує на феромагнітну Cr-Gd взаємодію, а порядок величини  $J_{\text{Cr-Gd}}$  можна оцінити за допомогою результатів роботи [208], де вивчалась залежність  $J_{\text{Cr-Gd}}$  від кута Cr-F-Gd обмінних шляхів в металоорганічних комплексах. В цій роботі було показано, що у випадку, коли кут Cr-F-Gd є меншим за  $140^\circ$ , константа взаємодії  $J_{\text{Cr-Gd}}$  є феромагнітною. Вважається, що при цьому стає домінуючим внесок в обмінну взаємодію, пов'язаний з переносом заряду з напівзавповнених 3d ( $t_{2g}$ ) орбіталей іона  $\text{Cr}^{3+}$  на вільні 5d орбіталі  $\text{Gd}^{3+}$ , за рахунок прямого перекриття цих орбіталей [209]. У випадку  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  кут Cr-O-Gd складає  $119,6^\circ$ , для якого величина  $J_{\text{Cr-Gd}}$  попадає в діапазон від  $-0,15$  К до  $-0,35$  К, що узгоджується з оцінкою, зробленою згідно (5.1) та підтверджується результатами для низки інших металоорганічних комплексів [210-212]. Таким чином, можна вважати, що для гадолінієвого хромоборату  $J_{\text{Cr-Gd}} \sim -0,1$  К.

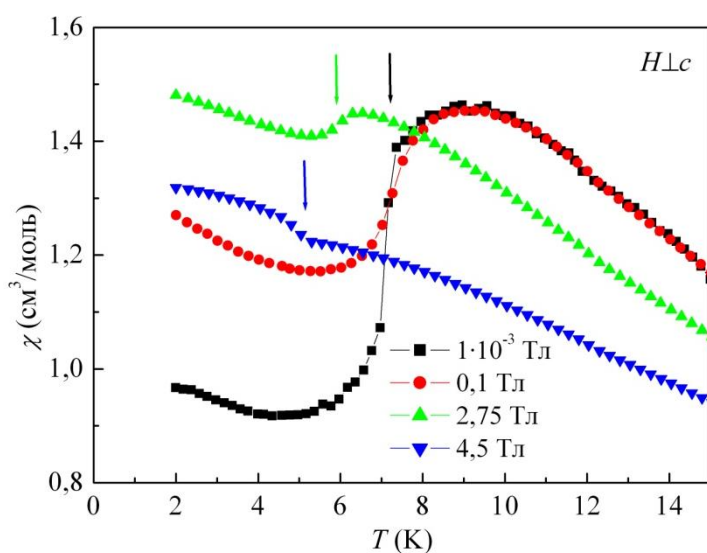


Рис. 5.3. Низькотемпературна частина температурної залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  для  $H_{\perp c}$  величиною:  $1 \cdot 10^{-3}$  Тл; 0,1 Тл; 2,75 Тл та 4,5 Тл.

На рисунку 5.3 представлено температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  для  $H_{\perp c}$ , виміряні в різних магнітних полях. Залежності  $\chi(T)$ , що отримані в слабких магнітних полях ( $1 \cdot 10^{-3}$  та 0,1 Тл), добре збігаються у парамагнітній області (Рис. 5.3). Також на цих залежностях спостерігається різке зменшення сприйнятливості при антиферомагнітному упорядкуванні біля 7 К. З подальшим зменшенням температури сприйнятливість помірно зростає. Температурна залежність магнітної сприйнятливості, виміряна в полі 2,75 Тл, якісно подібна до  $\chi(T)$ , отриманих в слабких магнітних полях, але

кількісно відрізняється від них, навіть у парамагнітному стані. Особливість на  $\chi(T)$ , що є проявом атиферомагнітного упорядкування, розмивається та зміщується в бік низьких температур (5,8 К) з підвищенням поля до 2,75 Тл. При  $H = 4,5$  Тл упорядкування відбувається при 5,1 К та проявляється на  $\chi(T)$  у вигляді зростання величини магнітної сприйнятливості. Якісна відмінність особливостей, що супроводжують АФМ упорядкування, на  $\chi(T)$  при 2,75 та 4,5 Тл є ознакою фазового перетворення, яке відбувається в деякому полі із зазначеного вище діапазону. Також необхідно відзначити сильну залежність температури магнітного упорядкування від величини зовнішнього магнітного поля.

## 5.2. Польові залежності намагніченості при $T < T_N$ .

На рисунку 5.4, а показано польові залежності намагніченості  $M(H)$  монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , виміряні при температурах 2, 4, 5 та 6 К для орієнтації магнітного поля перепендикулярно до осі  $c$  [6,7,10]. Усі згадані залежності є нелінійними в магнітних молях до 5 Тл, що пов'язано з внеском в намагніченість від гадолінієвої підсистеми. Залежності  $M(H)$ , виміряні при 2 та 4 К, характеризуються наявністю стрибка намагніченості в полі  $H_{\text{SR}} = 4,2$  Тл, який є проявом спін-переорієнтаційного фазового перетворення та узгоджується з висновками аналізу температурних залежностей  $\chi(T)$ , виміряних в сильних магнітних полях. Ефективне обмінне поле кристала 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. На залежностях  $M(H)$  для 5 та 6 Тл не видно явних особливостей за виключенням нелінійності. Для проведення більш детального аналізу було побудовано похідні (Рис 5.4, б), зображених на рисунку 5.4, а, залежностей  $M(H)$ . Для усіх похідних характерна особливість у вигляді широкого максимуму в полі близько 0,5 Тл, яка, скоріш за все, пов'язана з трансформацією антиферомагнітної доменної структури під дією магнітного поля. Крім цього на залежностях  $dM/dH(H)$  для 2 та 4 К спостерігається також вузький максимум в полі  $H_{\text{SR}}$ , яке не залежить від температури. На кривій  $dM/dH(H)$  для 5 К видно дві додаткові

особливості в полях 3,5 та 4,7 Тл (Рис. 5.4, б), в той час як на похідній для 6 К спостерігається лише одна в полі 2,8 Тл. Як видно із аналізу залежностей  $M(H)$ , спін-переорієнтаційний перехід  $H_{SR}$  існує до певної критичної температури (4–5 К), після чого перетворюється на два переходи іншої природи.

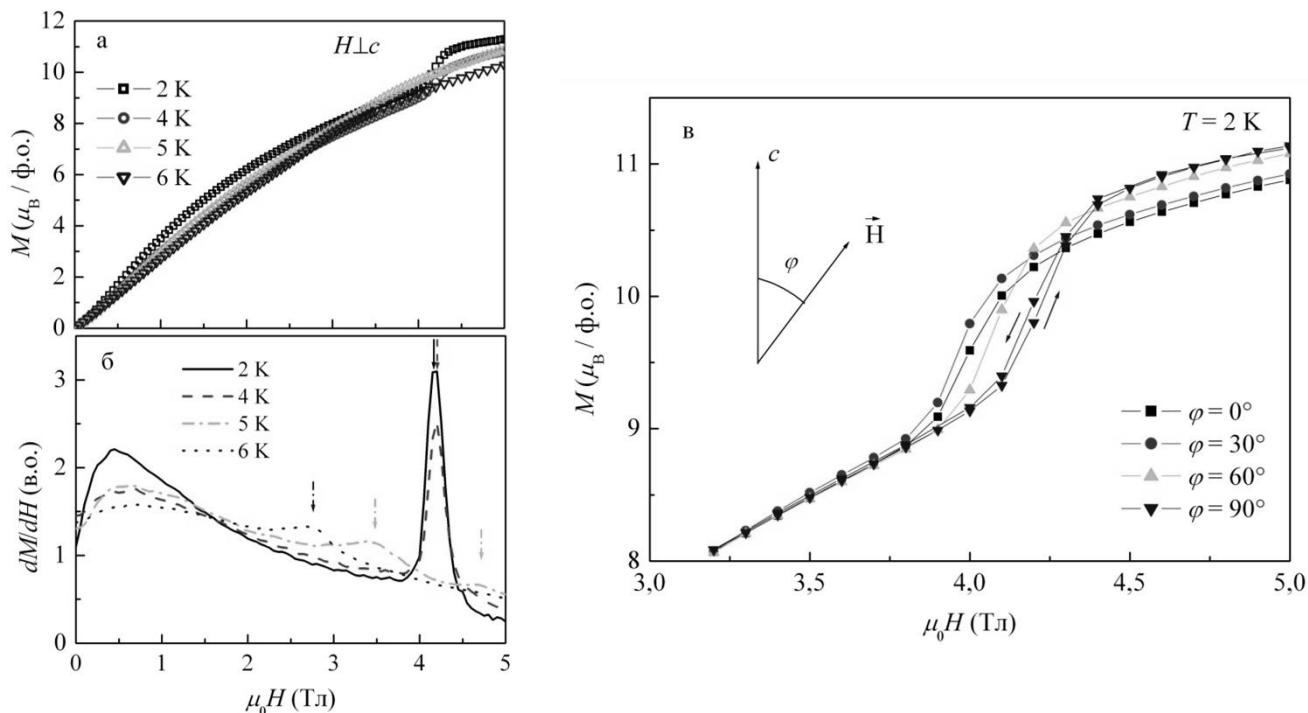


Рис. 5.4. а – Польові залежності намагніченості  $M(H)$  монокристала  $GdCr_3(VO_3)_4$  при 2, 4, 5 та 6 К для  $H \perp c$ . б – Похідні  $dM/dH(H)$ , показаних на (а) залежностей. в – Залежності  $M(H)$  в околі спін-переорієнтаційного фазового переходу при 2 К для різних орієнтацій магнітного поля відносно осі  $c$ .

Спін-переорієнтаційний перехід існує для всіх напрямків зовнішнього магнітного поля відносно осей кристала (Рис. 5.4, в). При цьому поле переходу  $H_{SR}$  змінюється у вузькому інтервалі від 3,9 Тл для  $\varphi = 30^\circ$  ( $\varphi$  – кут між віссю  $c$  та напрямком магнітного поля) до 4,2 Тл для  $\varphi = 90^\circ$ . Гістерезис  $M(H)$  при переході вказує на те, що він є переходом першого роду. Залежності  $M(H)$  є ізотропними до спін-переорієнтаційного переходу, а в полях  $H > H_{SR}$  спостерігається невелика розбіжність між  $M(H)$ , виміряними для різних  $\varphi$ . Існування переходу для всіх напрямків в кристалі неможливо пояснити, враховуючи лише одновісну магнітну анізотропію. Слід зазначити, що спін-орієнтаційний перехід, індукований магнітним полем, або його ознаки спостерігаються і для інших представників

сімейства РЗ хромоборатів з ромбоєдричною структурою: біля 3 Тл для  $\text{NdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [157], 4,7 Тл для  $\text{EuCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [160], 5,6 Тл для  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  [13]. Можна вважати, що перехід в діапазоні полів 3–6 Тл є характерною особливістю всього сімейства РЗ хромоборатів.

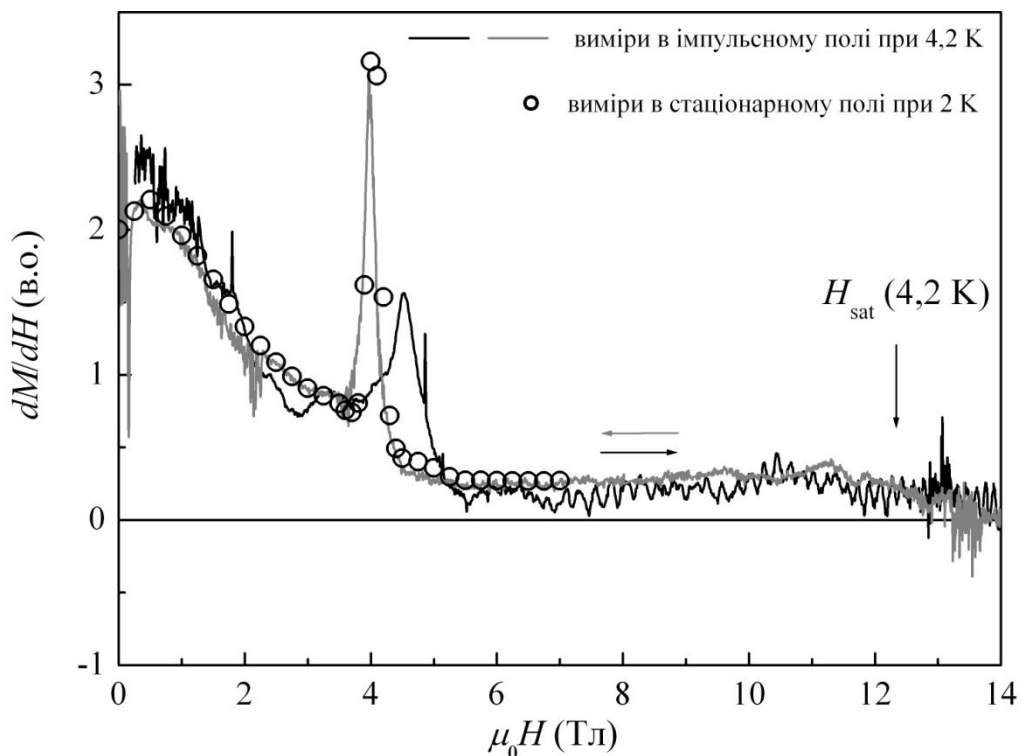


Рис. 5.5. Диференціальні магнітні сприйнятливості  $dM/dH(H)$  для неорієнтованого кристалу  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , виміряні в імпульсному магнітному полі (лінії) при 4,2 К та в стаціонарному полі (символи) при 2 К. Вертикальною стрілкою позначено поле насичення при 4,2 К.

Результати магнітних досліджень неорієнтованого кристалу  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в імпульсному полі до 15 Тл при 4,2 К показано на рисунку 5.5 кривими. Для співставлення символами показано результати магнітних досліджень в стаціонарному полі до 7 Тл при 2 К. Таке співставлення є цілком виправданим, оскільки залежності  $dM/dH(H)$  при 2 та 4 К практично не відрізняються в діапазоні 2–5 Тл (див. Рис. 5.4, б). Результати експерименту в імпульсному полі демонструють значно більший, у порівнянні з вимірами в стаціонарному полі, гістерезис поля переходу (4–4,5 Тл), що пов'язано, скоріш за все, зі швидкою зміною магнітного поля. Диференціальна магнітна сприйнятливість  $dM/dH(H)$  практично не змінюється в діапазоні полів 6–11 Тл, а при подальшому збільшенні

поля величина  $dM/dH$  починає зменшуватися та досягає нуля в полі 13,5 Тл. Поле насичення  $H_{\text{sat}} = 12,3$  Тл при 4,2 К було приписано середині діапазона, де зменшується  $dM/dH(H)$  від постійного значення до нуля.

### 5.3. АФМР в монокристалі $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при 4,2 К.

На рисунку 5.6 показано серію спектрів поглинання НВЧ випромінювання монокристалом  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при температурі 4,2 К та орієнтаціях зовнішнього магнітного поля  $H||c$  та  $H\perp c$  [6,9,10]. Для кожної орієнтації магнітного поля спостерігається лише одна резонансна лінія. Для  $H||c$  виявлено щілину в спектрі спінових хвиль  $\Delta = 25,5 \pm 0,5$  ГГц. Використовуючи експериментальні дані була побудована частотно-польова залежність мод АФМР в монокристалі  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при 4,2 К (Рис. 5.7). Для аналізу резонансних властивостей кристалу було використано модель для двопідграткового антиферромагнетика з анізотропією типу «легка площина». Ця модель передбачає існування двох мод АФМР для обох напрямків магнітного поля в кристалі: в легкій площині ( $H\perp c$ ) та перпендикулярно до неї ( $H||c$ ). Польові залежності резонансних частот описуються наступними виразами:

$$H||c \quad \frac{\nu_{||}}{\gamma} = \sqrt{2H_E |H_A| + \frac{2H_E(2H_E - |H_A|)}{(2H_E - |H_A|)^2} H^2}, \quad \text{та} \quad \nu_0 = 0, \quad (5.3)$$

$$H\perp c \quad \frac{\nu_{\perp}}{\gamma} = H \sqrt{1 + \frac{|H_A|}{2H_E}}, \quad (5.4)$$

$$\frac{\nu_E}{\gamma} = \sqrt{2H_E |H_A| - \frac{|H_A|}{2H_E} H^2}, \quad (5.5)$$

де  $2H_E$  – ефективне обмінне поле ( $2H_E \approx 17$  Тл),  $H_A$  – ефективне поле магнітної анізотропії,  $H$  – зовнішнє магнітне поле,  $\gamma = g\mu_B/h$  – гіромагнітне відношення для електрона. В діапазоні магнітних полів  $H < H_{\text{SR}}$  експериментальні дані для  $H||c$  та  $H\perp c$  добре описуються виразами (5.3) та (5.4), відповідно, з наступними параметрами:  $|H_A| = 0,05 \pm 0,01$  Тл та  $\gamma = 27,9 \pm 0,3$  ГГц/Тл (лінії на Рис. 5.7). Така величина гіромагнітного відношення відповідає величині  $g$ -фактора  $g = 2,00 \pm 0,02$ ,

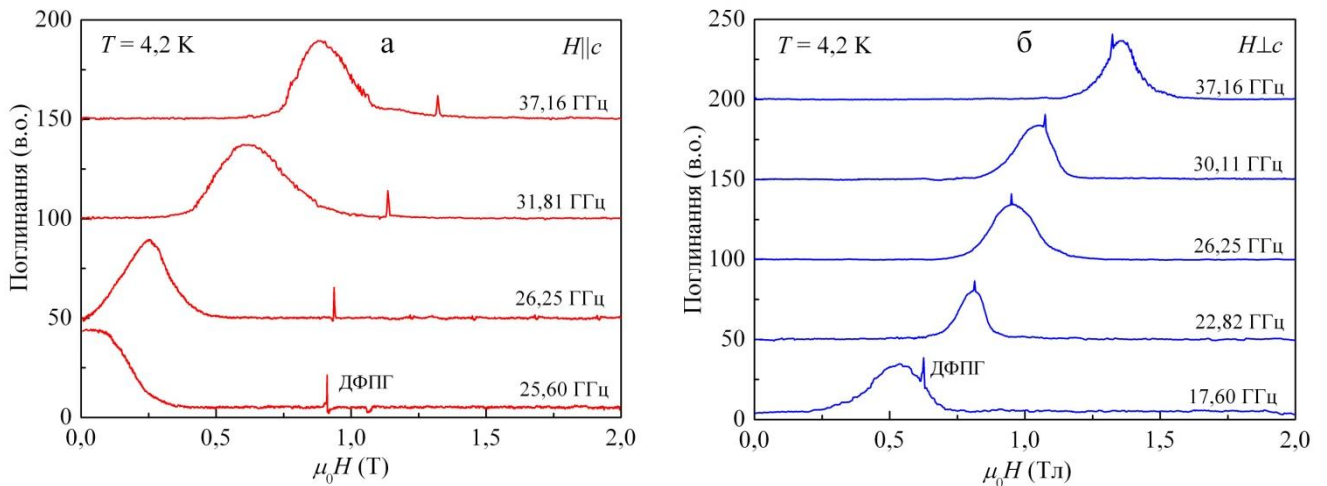


Рис. 5.6. Вид спектрів АФМР в кристалі  $GdCr_3(VO_3)_4$  при 4,2 К для орієнтацій магнітного поля  $H||c$  – а;  $H\perp c$  – б. Вузька лінія на спектрах є сигналом від еталонного зразка (ДФПГ).

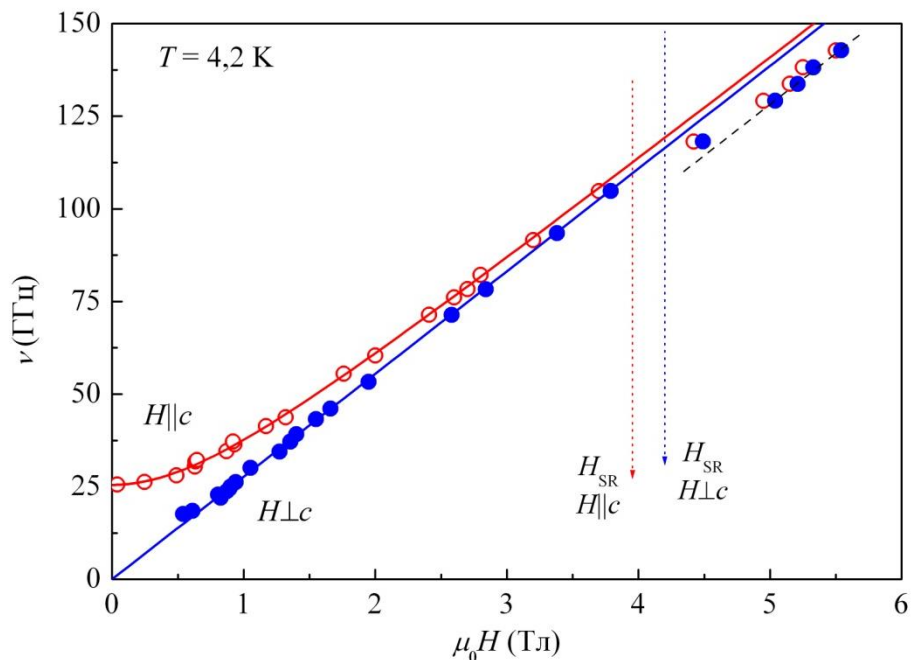


Рис. 5.7. Частотно-польова залежність мод АФМР в  $GdCr_3(VO_3)_4$  при 4,2 К для  $H||c$  – (○);  $H\perp c$  – (●). Суцільна лінії – результати розрахунку (див. текст).

що цілком слушно для іона  $Cr^{3+}$ . Вказані моди АФМР зберігаються при  $H > H_{SR}$ , але при цьому вони зміщуються по полю. Причини такої поведінки наразі не з'ясовані. Моду  $\nu_E$ , яка описується виразом (5.5), не було виявлено в експерименті. Слід також відзначити, що після спін-переорієнтаційного переходу не з'являється жодної нової резонансної моди. Не було виявлено також ознак додаткової анізотропії в легкій площині.



#### 5.4. Теплоємність $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

Температурна залежність питомої теплоємності  $C(T)$  монокристалу  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в діапазоні температур 2–300 К представлена на Рис. 5.8, а. Наявність  $\lambda$ -аномалії на  $C(T)$  при  $T_N = 7,15$  К підтверджує настання магнітного упорядкування. Присутність лише одної  $\lambda$ -аномалії на температурній залежності теплоємності вказує на структурну однофазність зразка. Магнітний внесок  $C_{\text{mag}}(T)$  в теплоємність кристалу (Рис. 5.8, б) було розраховано згідно процедури, яка описана в Додатку Г. Як і у випадку  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , для  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  спостерігається ненульовий внесок в теплоємність від магнітної підсистеми для температур, набагато більших за  $T_N$ . Така поведінка характерна для низьковимірних магнетиків [164]. Для порівняння на рисунку 5.8, б показано температурні залежності теплоємності гейзенбергівського ланцюжка спінів  $S = 3/2$  для ФМ внутрішньоланцюжкової обмінної взаємодії  $J/k = -7$  К (штрихова лінія на Рис. 5.8,б) та АФМ внутрішньоланцюжкової обмінної взаємодії  $J/k = 4$  К (штрихпунктирна лінія на Рис. 5.8, б). Видно, що теплоємність АФМ ланцюжка краще підходить для опису магнітного внеску в теплоємність  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $T > 15$  К, що підтверджує результати аналізу магнітної сприйнятливості. Розбіжність вище 30 К пов'язана, скоріш за все, з невеликою похибкою при розрахунку ґраткового внеску в теплоємність. Звичайно в експериментальну залежність  $C_{\text{mag}}(T)$ , окрім теплоємності ланцюжків хрому, входить внесок від гадолінієвої підсистеми, який не так просто врахувати, що і заважає проведенню більш детального аналізу залежності  $C_{\text{mag}}(T)$ .

На температурній залежності  $C_{\text{mag}}(T)/T$  (вставка на Рис.5.8, б) спостерігається зростання величини  $C_{\text{mag}}/T$  при зменшенні температури нижче 3 К, яке може бути пов'язано з аномалією Шотткі або з магнітним фазовим переходом при температурі нижче 2 К. Магнітний внесок в ентропію  $S_{\text{mag}}$  кристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  можна визначити зінтегрувавши залежність  $C_{\text{mag}}(T)/T$  ( $S_{\text{mag}} = 43,24$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>). Очікувану величину ентропії магнітної системи для цього кристалу можна розрахувати за допомогою виразу:

$$S_{\text{mag}} = 3R \ln(2S_{\text{Cr}} + 1) + R \ln(2S_{\text{Gd}} + 1). \quad (5.6)$$

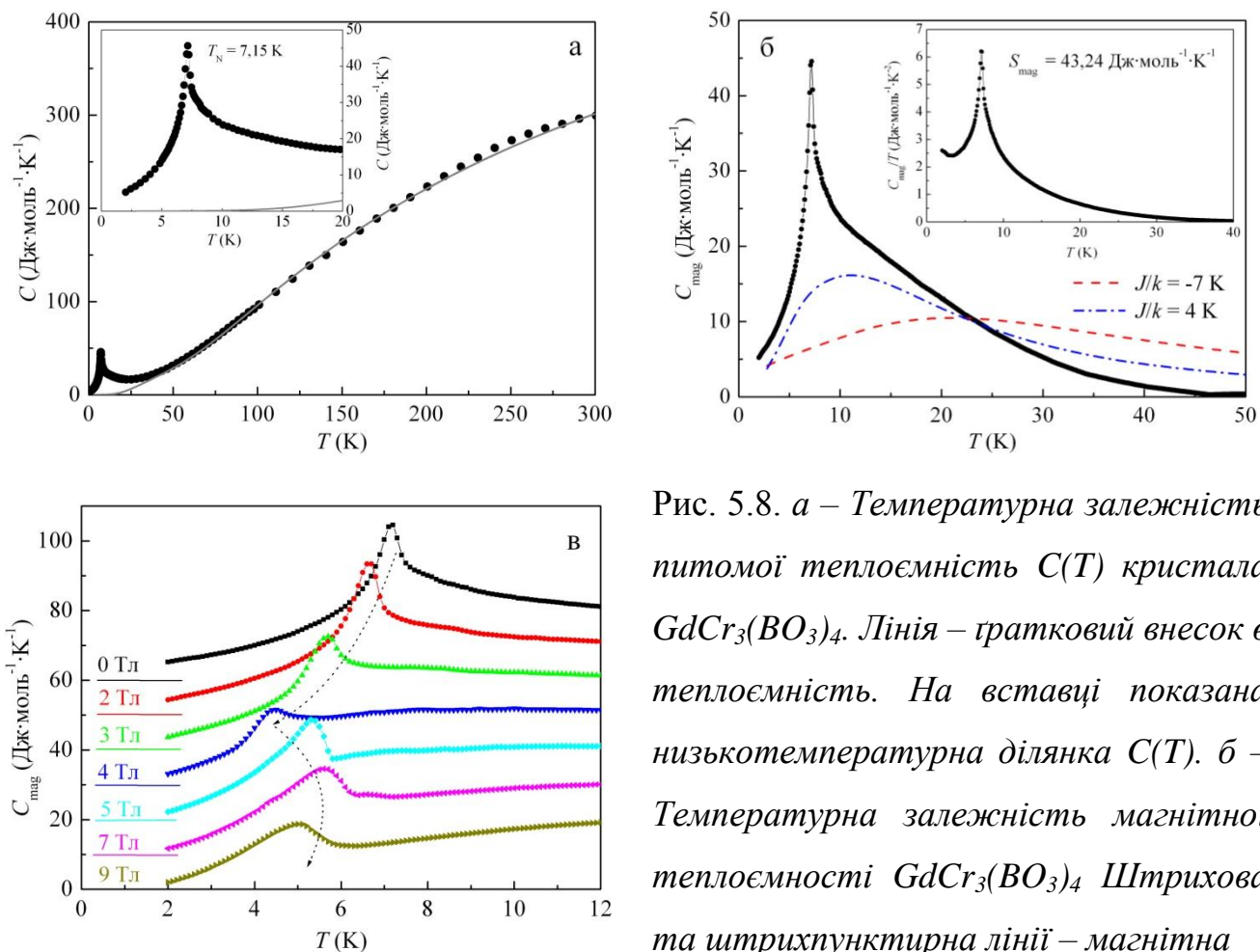


Рис. 5.8. а – Температурна залежність питомої теплоємності  $C(T)$  кристала  $GdCr_3(BO_3)_4$ . Лінія – ґратковий внесок в теплоємність. На вставці показана низькотемпературна ділянка  $C(T)$ . б – Температурна залежність магнітної теплоємності  $GdCr_3(BO_3)_4$ . Штрихова та штрихпунктирна лінії – магнітна

теплоємність гейзенберґівського ланцюжка спінів  $S = 3/2$  з внутрішньоланцюжковою взаємодією  $J/k = -7$  К та  $J/k = 4$  К, відповідно. На вставці показана температурна залежність  $C_{mag}(T)/T$ . в – Температурні залежності  $C_{mag}(T)$  отримані в магнітному полі  $H \perp c$ . Горизонтальні лінії – нульовий рівень для кожної залежності  $C_{mag}(T)$ . Пунктирні стрілки схематично показують зміну температури магнітного упорядкування  $GdCr_3(BO_3)_4$  зі збільшенням магнітного поля.

Використавши  $R = kN_A = 8,314$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $S_{Cr} = 3/2$  та  $S_{Gd} = 7/2$  було отримано величину ентропії  $S_{mag} = 51,87$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ . Отримана з експериментальних даних величина ентропії на 17% менша за теоретичну оцінку, що пов'язано, по-перше, з відсутністю інформації щодо  $C_{mag}(T)$  нижче 2 К та, по-друге, з невеликою похибкою при розрахунку ґраткового внеску в теплоємність, внаслідок чого залежність  $C_{mag}(T)$  вище 30 К є дещо заниженою.

Температурні залежності теплоємності монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  були виміряні також в магнітних полях до 9 Тл для  $H||c$  та  $H||a$ . З'ясувалось, що  $C(T)$  залежать від орієнтації магнітного поля, але суттєво залежать від величини поля (Рис. 5.8, в). Температура антиферромагнітного упорядкування сильно та немонотонно залежить від магнітного поля, досягаючи локального мінімуму (4,45 К) при  $H \approx H_{\text{SR}}$ .

### 5.5. Магнітоелектричний ефект в $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

На рисунку 5.9 показано польові залежності повздовжнього магнітоелектричного ефекту  $\Delta P_a(H_a)$  в кристалі  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при 4,2 К в імпульсному магнітному полі різної амплітуди, спрямованого вздовж осі  $a$  кристалу [6]. Спостерігається хороша повторюваність експериментальних даних. Отримані експериментальні дані щодо електричної поляризації в кристалі  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  є порівнянними за порядком величини з величиною поляризації, що спостерігається в  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $\sim 10$  мкКл/м<sup>2</sup>)[43].

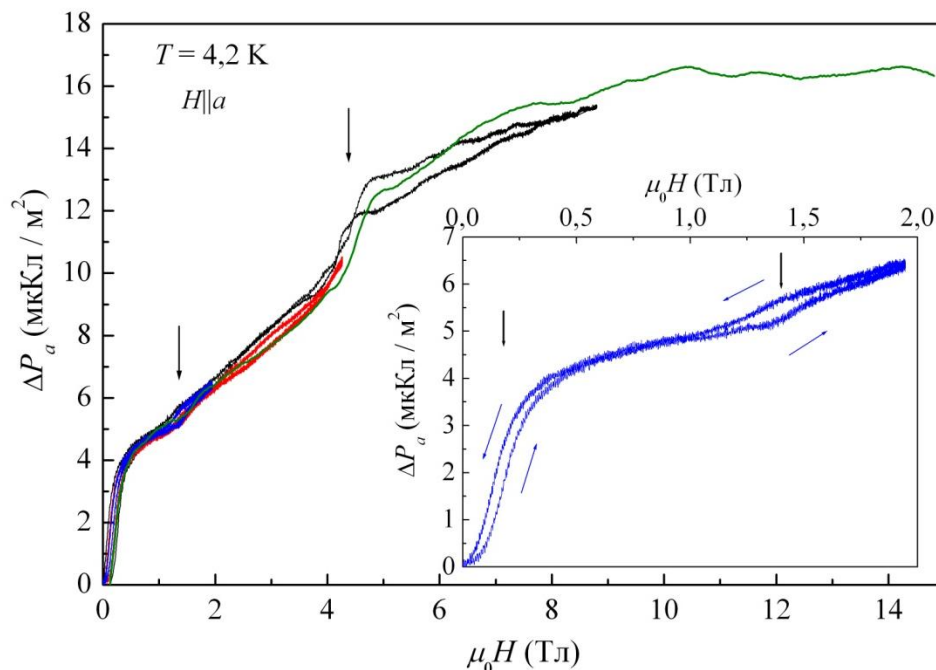


Рис. 5.9. Польові залежності повздовжнього магнітоелектричного ефекту  $\Delta P_a(H_a)$  в  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при 4,2 К для  $H||a$ , виміряні в імпульсному магнітному полі різної амплітуди.

На залежностях  $\Delta P_a(H_a)$  можна виділити чотири особливості (Рис. 5.9). Перша особливість полягає в нелінійності залежності  $\Delta P_a(H_a)$  та наявності гістерезису в полях менше 0,5 Тл, яка, скоріш за все, пов'язана з трансформацією доменної структури. Ця особливість корелює з поведінкою  $M(H)$  кристала. Друга особливість проявляється як зміна нахилу  $\Delta P_a(H_a)$  з появою гістерезису в полі 1,4 Тл та не має відповідної особливості на намагніченості. Третя має вигляд стрибку величини поляризації в полі 4,4 Тл та є проявом спін-переорієнтаційного переходу. Поляризація досягає насичення (четверта особливість) в полі приблизно 11 Тл, яке є дещо меншим за поле насичення, визначене із магнітних вимірів  $H_{\text{sat}} = 12,3$  Тл. В діапазонах полів 1,4–4,0 Тл та 4,5–10 Тл електрична поляризація майже лінійно залежить від зовнішнього магнітного поля, щоправда, з різним нахилом в кожному діапазоні. Ненульове значення електричної поляризації в насиченому парамагнітному стані вказує на відсутність центра симетрії в кристалі та підтверджує ромбоєдричну структуру ( $R32$ ). Моноклінна фаза ( $C2/c$ ) належить до точкової групи  $2/m$ , яка має центр симетрії. Більш того, відсутність помітного зменшення  $\Delta P_a(H_a)$  при  $H_{\text{sat}}$  вказує на те, що лінійний магнітоелектричний ефект або зовсім відсутній, або має малу величину. У випадку РЗ фероборатів лінійний магнітоелектричний ефект заборонений, оскільки магнітна точкова група містить у собі операцію обернення часу як окремий елемент симетрії [79-84]. Для гадолінієвого хромоборату наразі невідома магнітна точкова симетрія, тому не можна напевно стверджувати, що в ньому заборонено лінійний магнітоелектричний ефект.

### 5.6. Магнітна $H$ – $T$ фазова діаграма.

Використовуючи усі експериментальні дані, що були описані в попередніх підрозділах, було побудовано магнітну  $H$ – $T$  фазову діаграму монокристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  (Рис. 5.10). Магнітні властивості гадолінієвого хромобората майже ізотропні, тому фазова діаграма також є ізотропною. Температура антиферомагнітного упорядкування сильно та немонотонно залежить від

величини зовнішнього магнітного поля, досягаючи локального мінімуму при температурі 4,45 К в магнітному полі  $H \approx H_{SR}$  (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  $GdCr_3(VO_3)_4$  в магнітоупорядкованому стані реалізується анізотропія типу «легка площина».

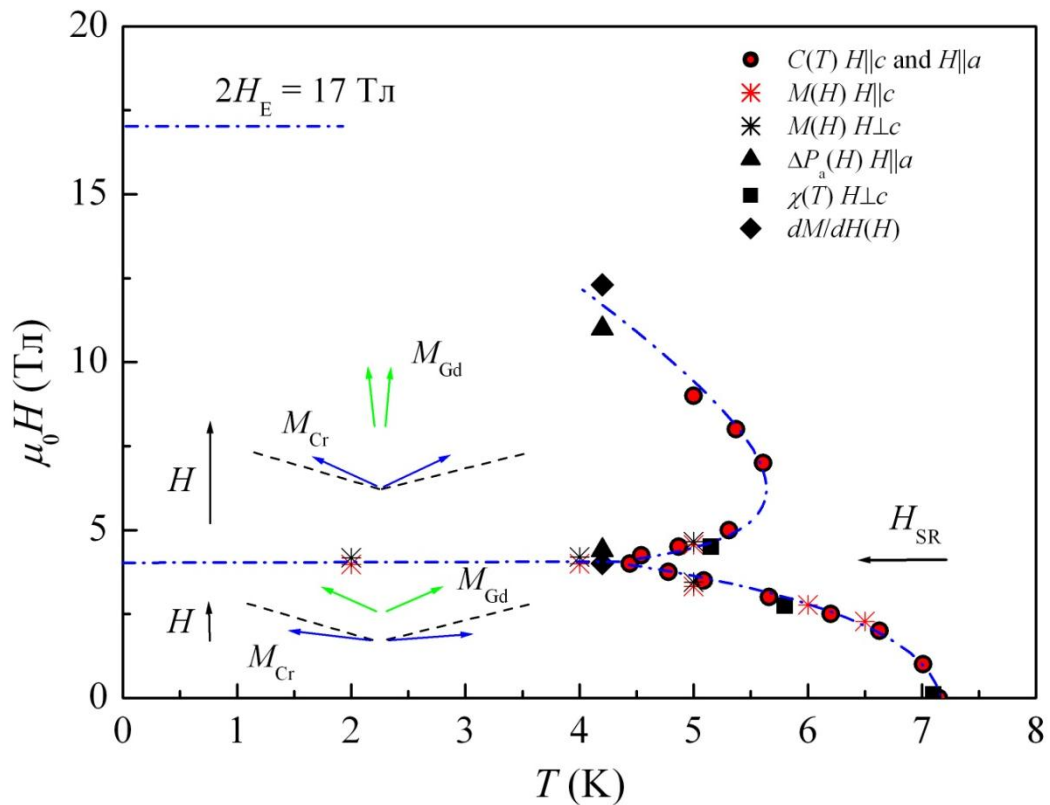


Рис. 5.10. Магнітна  $H$ - $T$  фазова діаграма  $GdCr_3(VO_3)_4$ . Фазові границі показані штрихпунктирними лініями (проведені від руки). Показано спінові конфігурації для двох магнітних фаз.

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 підсистеми іонів хрому, оскільки подібний перехід також спостерігається для ромбоєдричних хромоборатів з немагнітним

(La<sup>3+</sup>) та слабомагнітним (Eu<sup>3+</sup>) РЗ іонами. У випадку полікристалічного EuCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> фазовий перехід відбувається при 4,7 Тл [160]. Для LaCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> перехід у вигляді стрибка намагніченості спостерігається для  $H \perp c$  в полі 5,6 Тл. Вплив РЗ підсистеми у випадку GdCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> очевидно полягає в появі додаткового внеску в анізотропію та зменшенні величини  $H_{SR}$  за рахунок Cr-Gd обмінної взаємодії. На рисунку 5.10 також схематично показані спінові конфігурації до та після ФП. Штрихові лінії відіграють роль енергетичного бар'єру, який пов'язаний з присутністю в енергії анізотропії членів вищого за другий (одновісна анізотропія) порядок.

### Висновки

1. Визначено, що при  $T > 30$  К температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристала GdCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> добре описується законом Кюрі-Вейса з парамагнітною температурою Кюрі  $\theta = +7$  К та ефективним магнітним моментом  $\mu = 10,6 \mu_B/\text{ф.о.}$ , що відповідає наступним значенням спіна та  $g$ -фактора іонів Cr<sup>3+</sup> та Gd<sup>3+</sup> ( $S_{Cr} = 3/2$ ,  $S_{Gd} = 7/2$ ,  $g_{Cr} = g_{Gd} = 2,00$ ).
2. Аналіз температурних залежностей магнітної сприйнятливості та магнітного внеску в теплоємність GdCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в парамагнітному стані дав змогу визначити константи внутрішньо- та міжланцюжкової Cr-Cr обмінних взаємодій ( $J/k = 4 \pm 1$  К,  $J'/k = -0,5 \pm 0,2$  К) та оцінити знак та порядок величини константи Cr-Gd обмінної взаємодії ( $J_{Cr-Gd}/k \sim -0,1$  К).
3. Визначено, що в монокристалі GdCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> відбувається антиферомагнітне упорядкування при  $T_N = 7,15 \pm 0,05$  К.
4. Аналіз польових залежностей намагніченості GdCr<sub>3</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в магнітоупорядкованому стані виявив індукований магнітним полем спін-переорієнтаційний перехід, який існує для всіх орієнтацій поля в кристалі. Поле переходу  $H_{SR}$  слабо залежить від орієнтації поля відносно осей кристалу (від 3,9 до 4,2 Тл). Оцінено ефективне обмінне поле  $2H_E = 17$  Тл та поле насичення  $H_{sat} = 12,3$  Тл при 4,2 К.

5. Аналіз експериментальних даних з антиферромагнітного резонансу в  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при 4,2 К показав, що для кристала в упорядкованому стані характерна магнітна анізотропія типу «легка площина». Оцінено модуль ефективного поля анізотропії  $|H_A| = 0,05$  Тл.
6. В кристалі при температурі 4,2 К спостережено повздовжній магнітоелектричний ефект для  $H||a$ , який корелює з поведінкою намагніченості.
7. Використовуючи експериментальні дані з магнітної сприйнятливості, намагніченості, теплоємності, АФМР та магнітоелектричного ефекту було побудовано магнітну  $H$ – $T$  фазову діаграму кристала  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

## РОЗДІЛ 6

### МАГНІТНІ ТА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ, МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ В КРИСТАЛАХ $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ ТА $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$

В розділі представлено результати дослідження магнітних властивостей кристалів РЗ хромоборатів з сильноанізотропними магнітними іонами  $\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{Dy}^{3+}$ . Викладено аналіз експериментальних даних. Обговорюється вплив іонів  $\text{Tb}^{3+}$  та  $\text{Dy}^{3+}$  на магнітні властивості кристалів  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  та  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Результати порівнюються з даними для РЗ фероборатів.

#### 6.1. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

На рисунку 6.1, а показано температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в діапазоні температур 2–300 К виміряні в магнітному полі 0,1 Тл для орієнтацій  $H||c$  та  $H\perp c$  [5, 11]. Спостерігається сильна анізотропія магнітної сприйнятливості завдяки присутності в кристалі ізінгівського магнітного іона  $\text{Tb}^{3+}$  (при 10 К  $\chi_{||}/\chi_{\perp} \approx 23$ ). Внесок в магнітну сприйнятливість від тербієвої підсистеми домінує для  $H||c$ . На залежності  $\chi(T)$  для  $H||c$  спостерігається дві особливості: зміна нахилу кривої при температурі 8,8 К та різке зменшення величини магнітної сприйнятливості при охолодженні нижче 5 К. Перша особливість є проявом антиферромагнітного упорядкування, яке настає при  $T_N = 8,8$  К. Друга особливість пов'язана зі спонтанним спін-переорієнтаційним перетворенням, що відбувається в кристалі при охолодженні нижче  $T_{SR} = 5$  К ( $H = 0,1$  Тл). Подібна поведінка магнітної сприйнятливості вздовж осі  $c$  спостерігається для кристалів  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [92,93,121] та  $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [80], в яких, при охолодженні нижче 9 К та 5 К відповідно, відбувається спін-переорієнтаційний ФП із антиферромагнітного стану з анізотропією типу «легка площина» (вектор антиферромагнетизму лежить в площині  $ab$ ) в АФМ стан з легковісною анізотропією (вектор антиферромагнетизму лежить вздовж  $c$ ). Цілком слушним є припущення, що у випадку  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$



відбувається такий самий спін-переорієнтаційний ФП. Підсистема іонів тербію при  $T \leq T_N$  намагається нав'язати одновісну анізотропію підсистемі іонів хрому за рахунок Cr-Tb обмінної взаємодії, але, на відміну від  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ , в якому ЛВ антиферромагнітний стан з'являється відразу при  $T_N$ , в кристалі  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  такий стан приходить на зміну ЛП антиферромагнітному стану при температурі значно меншій за  $T_N$  та існує в полях  $H||c$  тільки до 0,5 Тл (Рис. 6.1, б). За відсутності зовнішнього магнітного поля температура переходу дорівнює  $T_{SR} = 5,15$  К. При

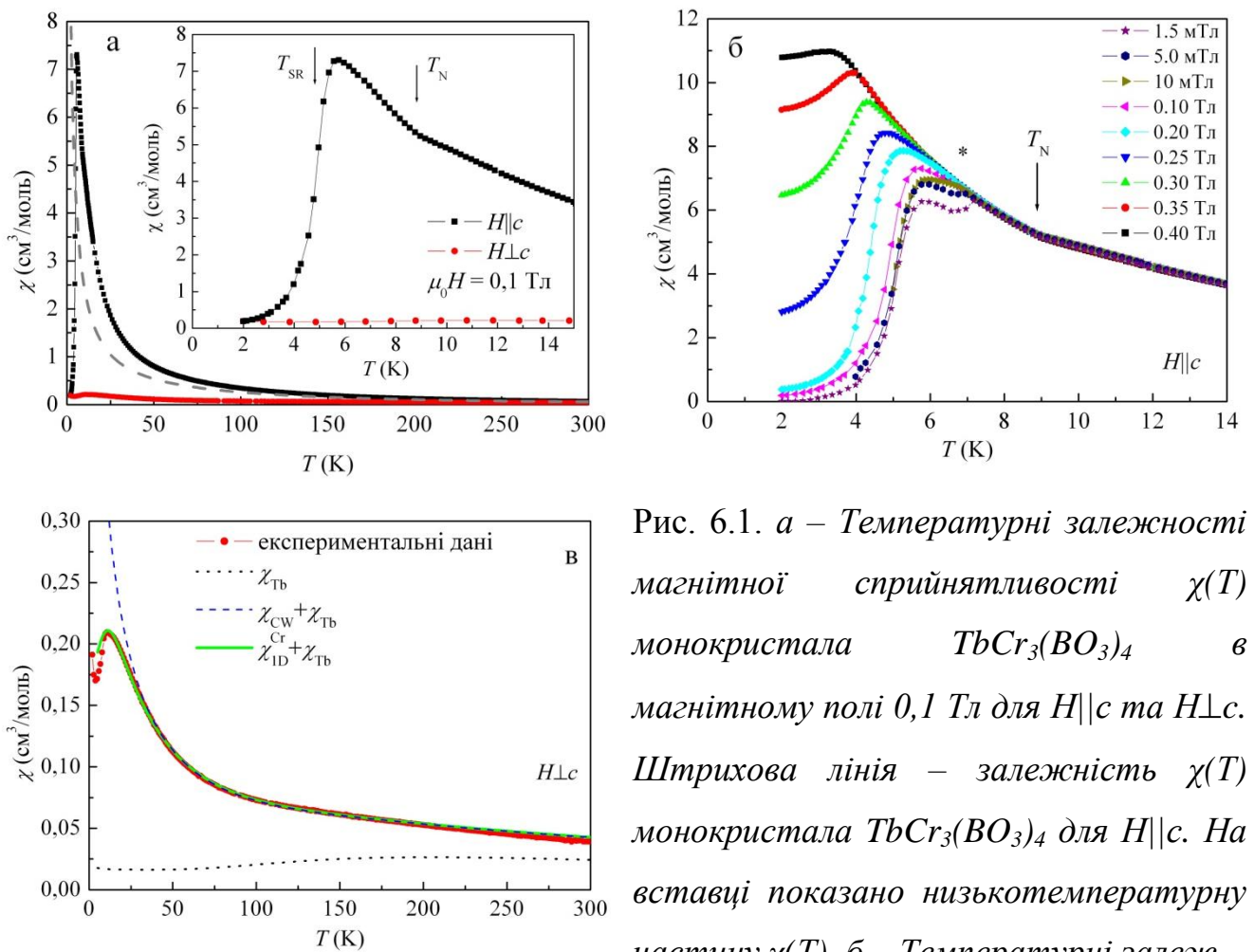


Рис. 6.1. а – Температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в магнітному полі 0,1 Тл для  $H||c$  та  $H\perp c$ . Штрихова лінія – залежність  $\chi(T)$  монокристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $H||c$ . На вставці показано низькотемпературну частину  $\chi(T)$ . б – Температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , виміряні в магнітному полі величиною від 1,5 мТл до 0,4 Тл та орієнтацією  $H||c$ . в – Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  для  $H\perp c$  (показана символами). Пунктирна лінія – магнітна сприйнятливість  $\chi_{\text{Tb}}(T)$  кристала  $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $H\perp c$ . Штрихова та суцільна лінії – результати розрахунків магнітної сприйнятливості за допомогою виразів (6.1) та (6.2) відповідно.

ноті магнітної сприйнятливості  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , виміряні в магнітному полі величиною від 1,5 мТл до 0,4 Тл та орієнтацією  $H||c$ . в – Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  для  $H\perp c$  (показана символами). Пунктирна лінія – магнітна сприйнятливість  $\chi_{\text{Tb}}(T)$  кристала  $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $H\perp c$ . Штрихова та суцільна лінії – результати розрахунків магнітної сприйнятливості за допомогою виразів (6.1) та (6.2) відповідно.

прикладанні магнітного поля вздовж осі  $c$  кристалу температура переходу зменшується. На температурних залежностях магнітної сприйнятливості  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  виміряних в магнітних полях до 20 мТл ( $H||c$ ) спостерігається додаткова особливість у вигляді мінімуму або зміни нахилу  $\chi(T)$  при температурі біля 7 К (позначено символом «\*» на Рис. 6.1, б). Ця особливість вказує на складний характер фазового перетворення у слабких магнітних полях (0–20 мТл).

Аналіз температурної залежності магнітної сприйнятливості  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при  $T > T_N$  проводився для  $\chi(T)$ , виміряної в магнітному полі  $H \perp c$ , оскільки при такій орієнтації внесок в сприйнятливість від тербієвої підсистеми мінімальний (Рис. 6.1, в). У грубому наближенні Cr-Tb взаємодією в цьому випадку можна знехтувати та розглядати магнітну сприйнятливість кристалу як суму внесків від двох невзаємодіючих підсистем, використавши при цьому дані для магнітної сприйнятливості ізоструктурного кристалу  $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $H \perp c$  (пунктирна лінія на Рис. 6.1, в) як внесок в загальну сприйнятливість  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  від тербієвої підсистеми  $\chi_{\text{Tb}}(T)$ . Внесок від підсистеми іонів хрому можна врахувати за допомогою закону Кюрі-Вейса:

$$\chi(T) = \frac{3N_A \mu_B^2 g_{\text{Cr}}^2 S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}} + 1)}{3k(T - \theta_{\text{Cr}})} + \chi_{\text{Tb}}(T) \quad (6.1)$$

Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  кристалу  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $H \perp c$  добре описуються виразом (6.1) в діапазоні температур 30–220 К з наступними параметрами:  $S_{\text{Cr}} = 3/2$ ,  $g_{\text{Cr}} = 2$  ( $\mu = \sqrt{g_{\text{Cr}}^2 S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}} + 1)} \mu_B = 3,87 \mu_B / \text{Cr}^{3+}$ ) та парамагнітною температурою Кюрі  $\theta = -8$  К (штрихова лінія на Рис. 6.1, в). Розбіжність між розрахунком та експериментальними даними при  $T > 220$  К скоріш за все пов'язана з невеликою похибкою при врахуванні сигналу від утримувача зразка та/або з тим, що реальний внесок в магнітну сприйнятливість кристала від  $\text{Tb}^{3+}$  підсистеми дещо відрізняється від того, що використовується при розрахунку.

Для більш докладного аналізу магнітної сприйнятливості монокристалу  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  було використано наступний вираз:

$$\chi(T) = \frac{3\chi_{\text{ID}}(T)}{1 + \frac{2z'J'\chi_{\text{ID}}(T)}{N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}^2 g_{\text{Cr}}^2}} + \chi_{\text{Tb}}(T), \quad (6.2)$$

тут перший доданок в точності дорівнює виразу (4.1), який було використано для аналізу магнітної сприйнятливості  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , а функція  $\chi_{\text{ID}}(T)$  визначається виразом (1.5). Найкращу апроксимацію експериментальних даних для магнітної сприйнятливості тербієвого хромоборату за допомогою виразу (6.2) було отримано для антиферромагнітної внутрішньоланцюжкової обмінної взаємодії величиною  $J/k = 3,2 \pm 0,3$  К та ферромагнітної міжланцюжкової обмінної взаємодії  $J'/k = -0,7 \pm 0,1$  К (суцільна лінія на Рис 6.1, в). Оцінка модуля міжланцюжкової взаємодії за допомогою виразу (4.2), використовуючи  $T_{\text{N}} = 8,8$  К та  $J/k = 3,2$  К, дала значення  $|J'/k| = 0,5$  К, що не на багато відрізняється від отриманого в результаті апроксимації. Порівняння залежностей  $\chi(T)$  для кристалів  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  та  $\text{TbAl}_3(\text{VO}_3)_4$  вздовж осі  $c$  (Рис. 6.1, а) вказує на ферромагнітний характер константи Cr-Tb обмінної взаємодії, що підтверджується даними для металоорганічних комплексів [209-213], що містять 3d та 4f перехідні метали.

## 6.2. Намагніченість $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ при $T < T_{\text{N}}$ .

На рисунку 6.2, а 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  $T \leq 5$  К спостерігається спін-переорієнтаційний перехід в полі  $H_{\text{SR}}$ , яке змінюється від 0,34 до 0,13 Тл при збільшенні температури від 2 до 5 К. Цей перехід є аналогом індукованого магнітним полем ФП, що спостерігається для  $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [79, 95, 108] та  $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [100] (див. Рис. 1.7 та 1.8). Після переходу тербієва підсистема є повністю намагніченою вздовж осі  $c$ , а підсистема іонів  $\text{Cr}^{3+}$  утворює кутову магнітну фазу, яка схожа на спін-флоп фазу класичного двопідграткового антиферромагнетика.

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 кристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$   $2H_{\text{E}} \approx 17-18$  Тл.

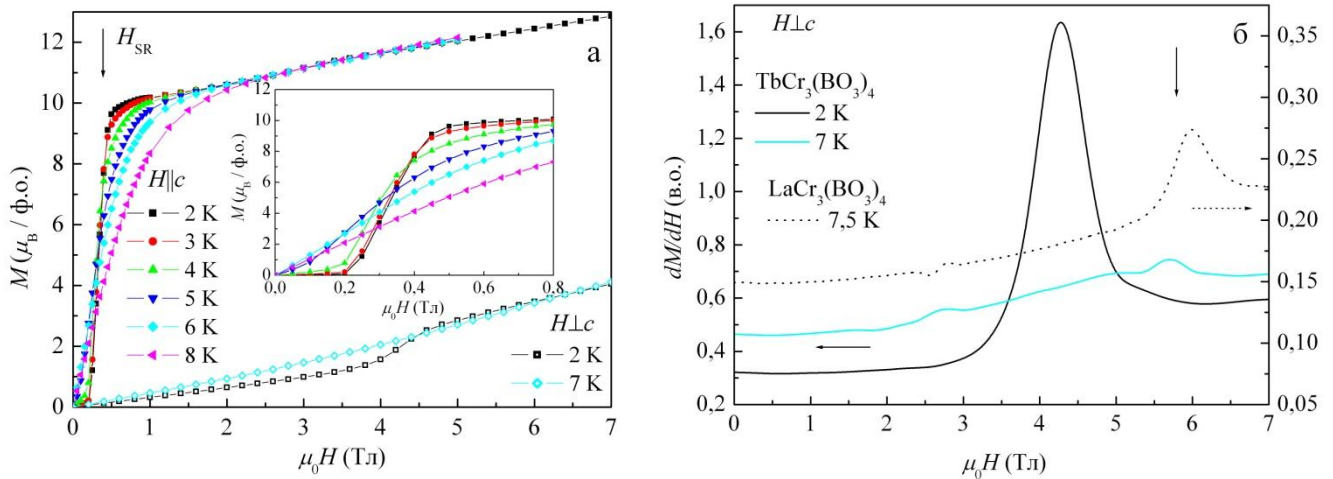


Рис. 6.2. а – Польові залежності намагніченості  $M(H)$  монокристала  $TbCr_3(BO_3)_4$  при 2, 3, 4, 5, 6 та 8 К для  $H \parallel c$  і при 2 та 7 К для  $H \perp c$ . На вставці показано низькопольову ділянку залежностей  $M(H)$  для  $H \parallel c$ . б – Похідні залежностей  $M(H)$ , виміряних при 2 та 7 К для  $H \perp c$ . Для порівняння пунктирною лінією показана похідна залежності  $M(H)$  кристала  $LaCr_3(BO_3)_4$ , виміряна при 7,5 К для  $H \perp c$ .\*

На залежності  $M(H)$  кристалі  $TbCr_3(BO_3)_4$  для  $H \perp c$  при  $T = 2$  К спостерігається ФП в полі 4,2 Тл із ЛВ антиферомагнітного стану в кутовий стан (Рис. 6.2, а,б). Можна вважати, що орієнтація підґраток Тб практично не змінюється при цьому, а підсистема Сг перебудовується в кутову фазу. Дещо схожий перехід спостерігається для  $GdFe_3(BO_3)_4$  [92] та  $HoFe_3(BO_3)_4$  [101] при  $H \perp c$  та  $T < T_{SR}$  та полягає в переорієнтації магнітних моментів РЗ та Fe підсистем від осі  $c$  в площину  $ab$  кристалу. У випадку ж тербієвого хромоборату моменти іонів  $Cr^{3+}$  після переходу розташовуються під кутом і до  $c$  і до площини  $ab$  завдяки впливу сильноанізотропної підсистеми Тб. На залежності  $M(H)$  виміряній при 7 К для  $H \perp c$  перехід в полі 4,2 Тл вже не спостерігається. Він існує лише для діапазону температур  $T < T_{SR}$ . Натомість, похідна цієї залежності якісно повторює поведінку залежності  $dM/dH(H)$  кристала  $LaCr_3(BO_3)_4$  для відповідних температури та орієнтації магнітного поля (див. Рис. 6.2, б). Поблизу поля 6 Тл і для  $LaCr_3(BO_3)_4$ , і для  $TbCr_3(BO_3)_4$  видно особливість пов'язану з фазовим перетворенням в обох кристалах. Дійсно, можна припустити, що при температурі 7 К та орієнтації магнітного поля  $H \perp c$  вплив тербієвої підсистеми на підсистему

іонів хрому в  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  є слабким, тому поле фазового переходу майже співпадає з полем фазового переходу в  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  з ромбоедричною структурою.

### 6.3. Теплоємність $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

На рисунку 6.3, а показана температурна залежність питомої теплоємності  $C(T)$  монокристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в температурному діапазоні 2–300 К [5,11].  $\lambda$ -аномалія при  $T_N = 8,8$  К підтверджує настання магнітного упорядкування в кристалі. Особливість на  $C(T)$  при  $T_{SR} = 5,15$  К є проявом спонтанного спінопереорієнтаційного переходу, який обговорювався при аналізі магнітних властивостей кристалу.

Магнітний внесок в теплоємність  $C_{\text{mag}}(T)$  кристалу за відсутності зовнішнього магнітного поля показано на рисунку 6.3, б. При  $T > T_N$  залежність  $C_{\text{mag}}(T)$  добре співпадає з теплоємністю гейзенбергівського ланцюжка спінів  $S = 3/2$  [187] з АФМ взаємодією в ланцюжку величиною  $J/k = 3,2$  К, яку було визначено з аналізу магнітної сприйнятливості  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

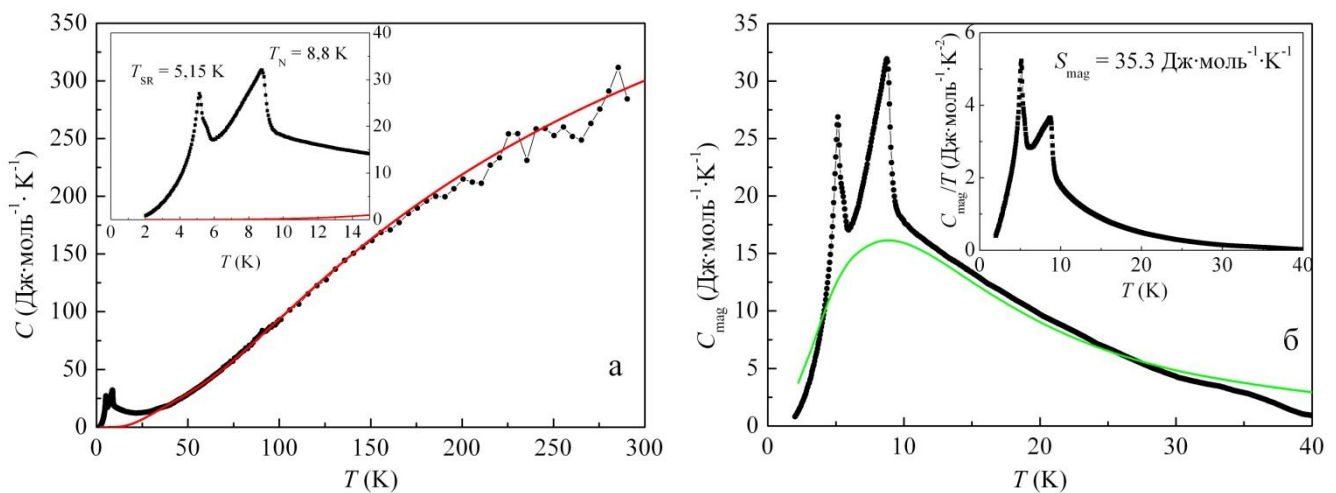


Рис. 6.3. а – Температурна залежність питомої теплоємності  $C(T)$  монокристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Лінія – гратковий внесок в теплоємність. На вставці показана низькотемпературна ділянка  $C(T)$ . б – Температурна залежність магнітного внеску в теплоємність  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Лінія – магнітна теплоємність гейзенбергівського ланцюжка спінів  $S = 3/2$  з внутрішньоланцюжковою взаємодією  $J/k = 3,2$  К. На вставці показана температурна залежність  $C_{\text{mag}}(T)/T$ .

Внесок в ентропію кристалу  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  від двох магнітних підсистем, визначений з експериментальних даних, дорівнює  $35,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , що не на багато менше за теоретичну оцінку по формулі:

$$S_{\text{mag}} = 3R \ln(2S_{\text{Cr}} + 1) + R \ln(2j_{\text{Tb}} + 1) = 40,34 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \quad (6.3)$$

де для  $j_{\text{Tb}}$  необхідно взяти значення  $1/2$  замість величини повного механічного моменту для іона  $\text{Tb}^{3+}$ , оскільки цей іон в кристалічному полі є сильноанізотропним (можливі лише дві величини повного моменту  $\pm 6$ ).

Вплив зовнішнього магнітного поля, спрямованого вздовж осі  $c$ , на

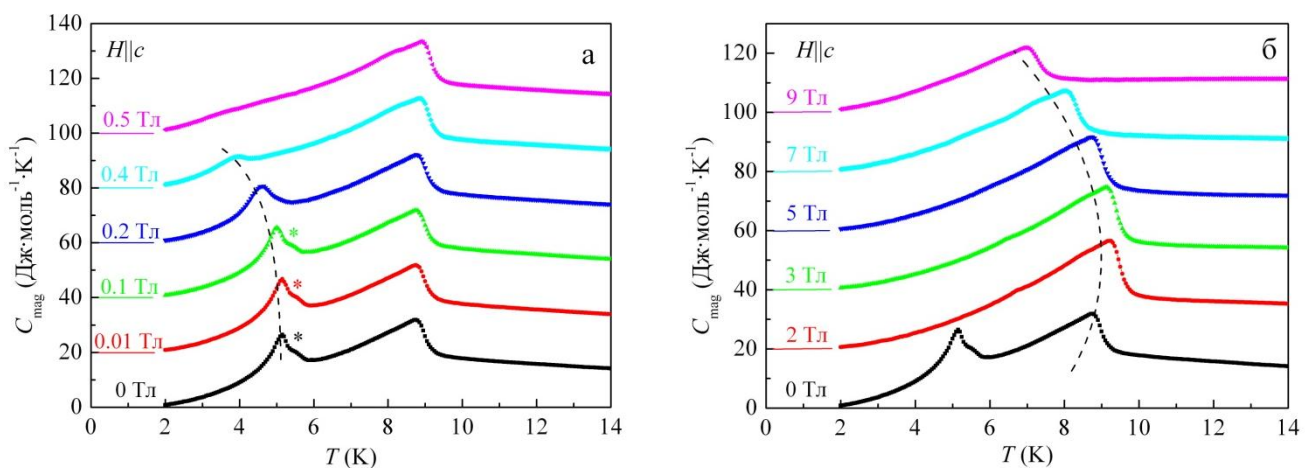


Рис. 6.4. Температурні залежності  $C_{\text{mag}}(T)$  кристалу  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , отримані в магнітному полі  $H||c$  (а – в полі до  $0,5 \text{ Тл}$ ; б – в полі до  $9 \text{ Тл}$ ). Горизонтальні лінії – нульовий рівень для кожної залежності  $C_{\text{mag}}(T)$ . Штрихові лінії схематично показують зміну температурного положення особливостей на  $C_{\text{mag}}(T)$  зі збільшенням магнітного поля.

температури магнітного упорядкування та спін-переорієнтаційного фазового перетворення наочно видно на Рис. 6.4. Особливість, яка супроводжує спін-переорієнтаційний перехід є подвійною в полях до  $0,1 \text{ Тл}$ . З подальшим зростанням магнітного поля додаткова особливість, позначена на Рис. 6.4, а символом «\*», зникає. Це корелює з поведінкою магнітної сприйнятливості кристала в слабких полях та вказує на складний характер переходу чи на існування додаткової магнітної фази в дуже вузькому температурному інтервалі вище  $T_{\text{SR}}$  в слабких магнітних полях. Температура переходу  $T_{\text{SR}}$  зменшується зі

зростанням магнітного поля. В полі 0,5 Тл цей перехід вже не спостерігається на залежностях  $C_{\text{mag}}(T)$ . Температура магнітного упорядкування немонотонно залежить від величини зовнішнього магнітного поля, збільшуючись від 8,8 К до 9,3 К зі збільшенням магнітного поля від 0 до 2 Тл та зменшуючись при подальшому зростанні поля (Рис. 6.4, б).

#### 6.4. Магнітоелектричний ефект в $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

Результати дослідження магнітоелектричного ефекту в кристалі  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при  $T = 4,2$  К представлені на рисунку 6.5. На цьому рисунку зображена залежність електричної поляризації вздовж осі  $a$  кристала від магнітного поля, що прикладалось вздовж осі  $c$ . Поки зразок перебуває у ЛВ антиферромагнітному стані ( $H < 0,35$  Тл) поляризація відсутня, як і передбачається теорією (див. пункт 1.2.2), оскільки вектор антиферромагнетизму є колінеарним з віссю  $c$  кристалу.

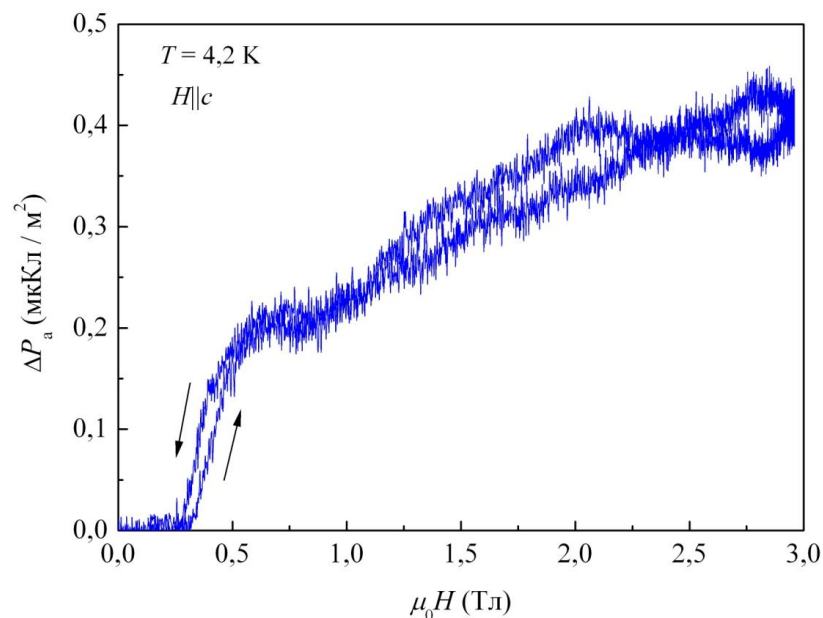


Рис. 6.5. Польова залежність електричної поляризації вздовж осі  $a$   $\Delta P_a(H_c)$  в  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при 4,2 К для  $H||c$ , виміряна в імпульсному магнітному полі.

В результаті спін-переорієнтаційного ФП з'являються компоненти вектора антиферромагнетизму в площині  $ab$  кристалу і, як наслідок, виникає електрична поляризація. Величина магнітоелектричного ефекту значно менше ніж спостерігається для  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , що пов'язано з відсутністю внеску в поляризацію від РЗ підсистеми через ізінгівську природу іону  $\text{Tb}^{3+}$  [53].

### 6.5. Магнітна $H$ – $T$ фазова діаграма $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

Використовуючи результати досліджень магнітної сприйнятливості, намагніченості, теплоємності та магнітоелектричного ефекту в монокристалі  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , було побудовано магнітну  $H$ – $T$  фазову діаграму вказаного кристала для  $H||c$  (Рис. 6.6) [11]. В області  $T < 5,15$  К та  $H < 0,5$  Тл в кристалі реалізується легковісна антиферомагнітна структура, яка схематично представлена на

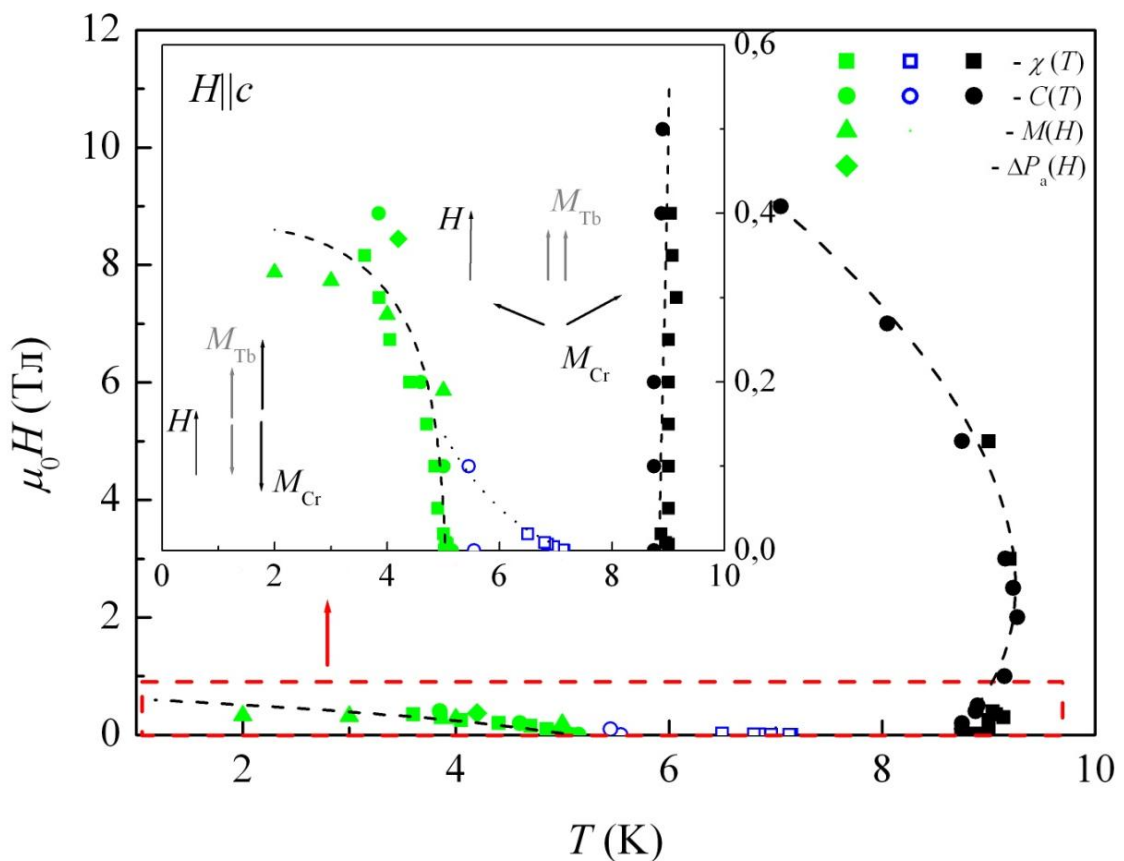


Рис. 6.6. Магнітна  $H$ – $T$  фазова діаграма  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $H||c$ . Фазові границі показані штриховими лініями (проведені від руки). Пунктирні лінії – передбачувані фазові границі. На вставці показано низькопольову частину фазової діаграми. Схематично показано спінові конфігурації для двох магнітних фаз.

рисунку 6.6. 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 легкоплощинний антиферомагнітний стан. В слабких магнітних полях фазовий



перехід між магнітовпорядкованими фазами має складний характер з можливістю появи кутової проміжної магнітної фази.

### 6.6. Магнітна сприйнятливість та намагніченість $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

З огляду на те, що магнітні властивості тербієвого та диспрозієвого фероборатів дуже схожі, можна очікувати, що магнітні властивості  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  будуть нагадувати властивості  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Враховуючи те, що кристали  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  є двофазними з приблизно однаковим вмістом ромбоєдричної ( $R32$ ) та моноклінної ( $C2/c$ ) фаз, слід очікувати подвоєної кількості особливостей в експериментальних даних (по дві  $T_N$  та  $T_{SR}$ ) відносно результатів для  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Але є й деякі відмінності. По-перше, слід зазначити, що внесок в магнітну сприйнятливість від диспрозієвої підсистеми домінує для усіх напрямків в кристалі. Для порівняння на рисунку 6.7, а штриховою лінією показано магнітну сприйнятливість  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . По-друге, магнітне упорядкування в обох фазах не проявляє себе на температурних залежностях магнітної сприйнятливості. В ромбоєдричній фазі антиферомагнітне упорядкування настає при  $T_{N1} = 9.1$  К (за аналогією з результатами для  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  з ромбоєдричною структурою), а в моноклінній – при  $T_{N2} = 7.5$  К. Температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  для  $H//c^*$  та  $H\perp c^*$  якісно подібні, а анізотропія сприйнятливості в парамагнітному стані обумовлена одноіонною анізотропією іона  $\text{Dy}^{3+}$  в кристалічному полі. Залежності  $\chi(T)$  не описуються законом Кюрі-Вейса, а їх аналіз ускладнений двофазністю зразка та відсутністю інформації, щодо параметрів кристалічного поля для іона  $\text{Dy}^{3+}$  для обох структурних модифікацій.

В упорядкованому стані, при охолодженні нижче 6,5 К, магнітна сприйнятливість починає різко зростати, досягає максимального значення при 5 К та різко зменшується при подальшому зниженні температури. При цьому явно видно двоступеневий характер цього зменшення. Така поведінка сприйнятливості пов'язана зі спонтанним спін-переорієнтаційним фазовим переходом у антиферомагнітну фазу з анізотропією типу «легка вісь», що відбувається в

кожній структурній модифікації, але при дещо різних температурах. Температура спін-переорієнтаційного переходу зменшується при зростанні величини магнітного поля (Рис. 6.7, б). Перехід не спостерігається в полі вище критичного  $0,4 \text{ Тл} < H_{\text{cr}} < 0,5 \text{ Тл}$ .

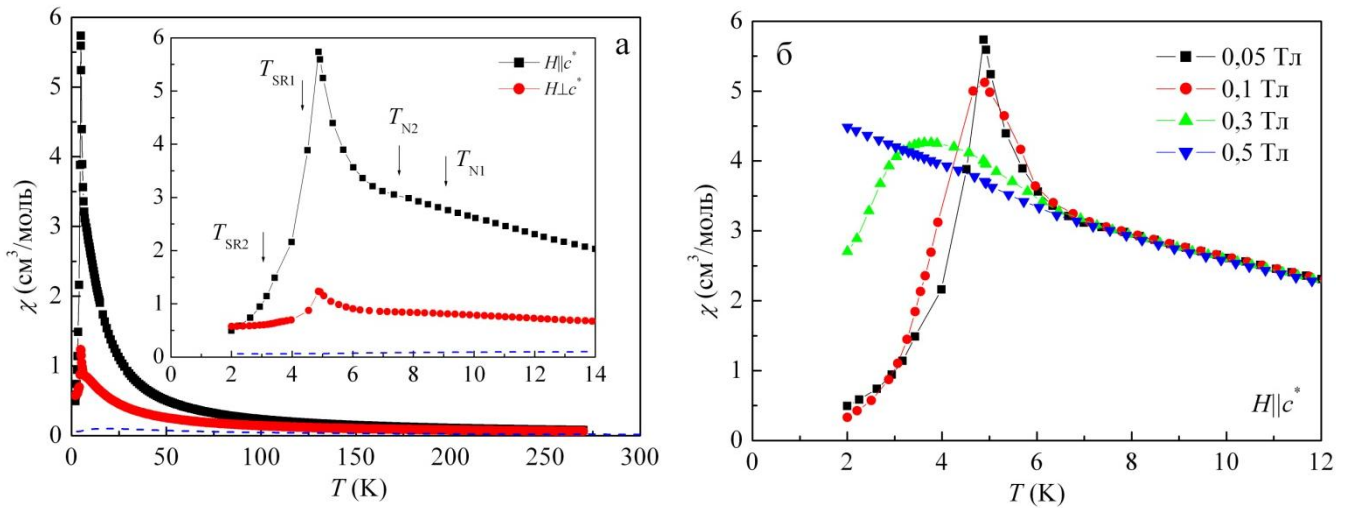


Рис. 6.7. а – Температурні залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  кристалу  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  виміряні в зовнішньому магнітному полі  $0,05 \text{ Тл}$  для двох орієнтацій ( $H||c^*$  та  $H\perp c^*$ ). Штрихова лінія – температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . б – Температурні залежності  $\chi(T)$  виміряні в магнітних полях  $0,05$ ;  $0,1$ ;  $0,3$  та  $0,5 \text{ Тл}$  для  $H||c^*$  в діапазоні температур  $2\text{--}12 \text{ К}$ .

На рисунку 6.8, а показано польові залежності намагніченості  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$  для двох орієнтацій магнітного поля ( $H||c^*$  та  $H\perp c^*$ ), що отримані при температурі  $2 \text{ К}$ . Ці залежності також демонструють анізотропію магнітних властивостей кристала, що обумовлена анізотропією іону  $\text{Dy}^{3+}$ . Вони якісно схожі з відповідними залежностями для  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [100]. Спін-переорієнтаційні переходи, які було виявлено при аналізі температурних залежностей магнітної сприйнятливості, також спостерігаються і на польових залежностях намагніченості у вигляді стрибків намагніченості в полях  $0,16 \text{ Тл}$  та  $0,32 \text{ Тл}$  на кривій для  $T = 2 \text{ К}$ , і в полі  $0,12 \text{ Тл}$  на кривій для  $T = 4 \text{ К}$  (Рис. 6.8, б). Більш явно ці особливості видно на польових залежностях  $dM/dH(H)$  (див. вставку на Рис. 6.8, б). Крім зазначених особливостей, на вказаних залежностях спостерігаються дві додаткові

особливості для кожної кривої в більших магнітних полях (0,65 Тл та 0,95 Тл при  $T = 2$  К; 0,56 Тл та 0,88 Тл при  $T = 4$  К). Можна припустити, що спін-орієнтаційний перехід в обох структурних модифікаціях відбувається в два етапи з появою якоїсь проміжної, скоріш за все кутової, магнітної фази. Подібна поведінка спостерігається і для тербієвого хромоборату з тією різницею, що для  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  області існування кутової фази ширші.

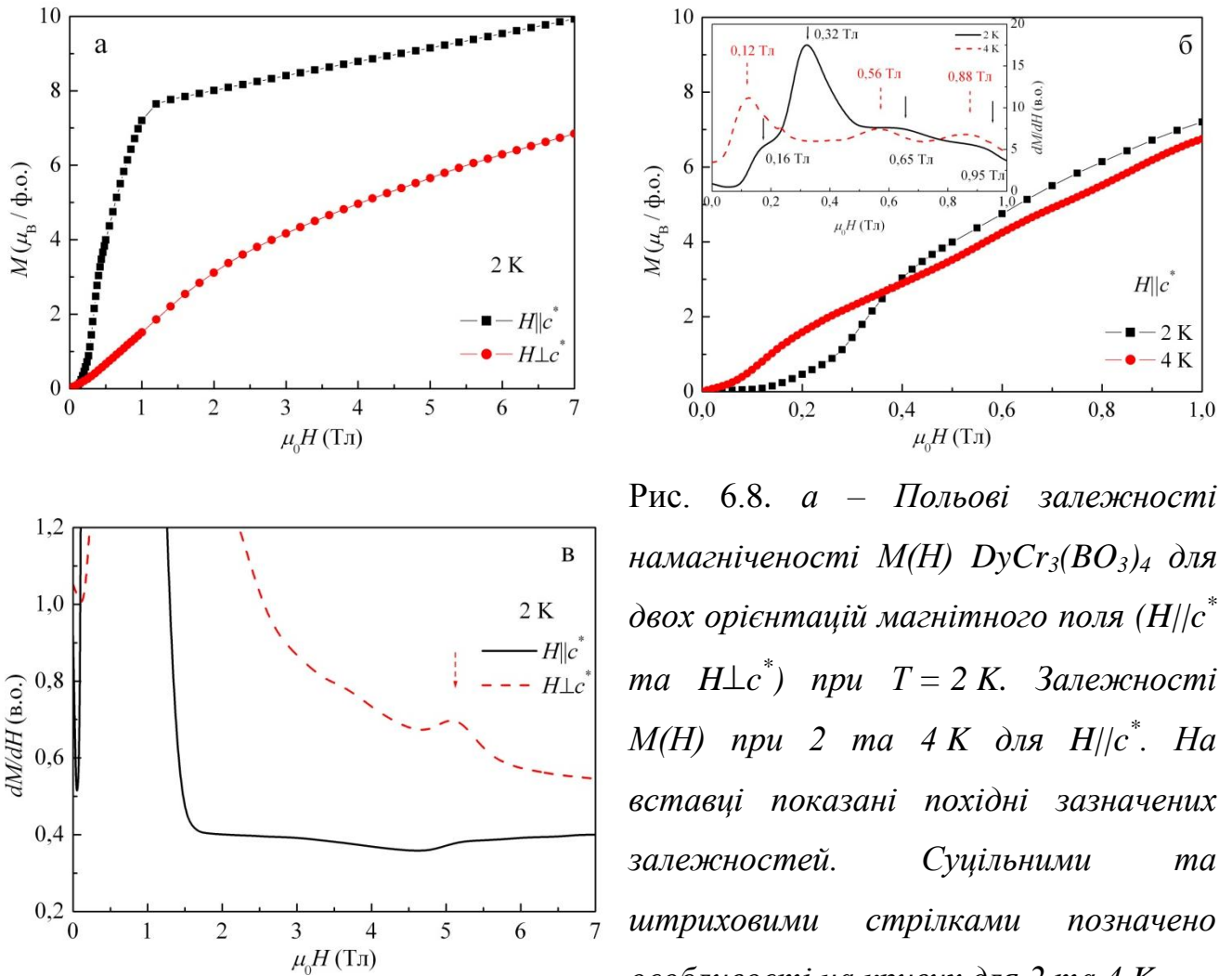


Рис. 6.8. а – Польові залежності намагніченості  $M(H)$   $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  для двох орієнтацій магнітного поля ( $H||c^*$  та  $H\perp c^*$ ) при  $T = 2$  К. Залежності  $M(H)$  при 2 та 4 К для  $H||c^*$ . На вставці показані похідні зазначених залежностей. Суцільними та штриховими стрілками позначено особливості на кривих для 2 та 4 К.

в – Похідні залежностей  $M(H)$  для  $H||c^*$  та  $H\perp c^*$  при  $T = 2$  К.

На залежності  $dM/dH(H)$  для  $H\perp c^*$  при  $T = 2$  К спостерігається особливість в магнітному полі 5,1 Тл (позначено стрілочкою на Рис. 6.8, в). Подібна особливість спостерігається також для хромоборатів з La і Tb в дещо інших магнітних полях та пов'язана зі спін-переорієнтаційним ФП, який є характерним для всіх РЗ хромоборатів з ЛП антиферромагнітною структурою.

### 6.7. Теплоємність $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ .

На рисунку 6.9, а показана температурна залежність питомої теплоємності  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , що виміряна за відсутності зовнішнього магнітного поля. Великий розкид експериментальних точок у високотемпературному діапазоні пов'язаний з малою масою зразка. При  $T < 10$  К на температурній залежності питомої теплоємності спостерігаються декілька особливостей. Позначені стрілочками на рисунку 6.9, а дві  $\lambda$ -аномалії ( $T_{N1} = 9,1$  К та  $T_{N2} = 7,5$  К) є проявом магнітного впорядкування в ромбоєдричній та моноклінній структурних модифікаціях, відповідно. Враховуючи, що  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  з ромбоєдричною структурою впорядковується при 8,8 К [5,11], можна цілком обґрунтовано вважати, що ромбоєдрична фаза  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  впорядковується при  $T_{N1} = 9,1$  К, а моноклінна при  $T_{N2} = 7,5$  К. Інші особливості, що відмічені на малюнку зірочками, пов'язані із спін-переорієнтаційними переходами, що відбуваються у зразку. Більш детальний аналіз цих особливостей і їх трансформація у зовнішньому магнітному полі будуть описані далі.

Магнітний внесок в теплоємність  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  за відсутності магнітного поля показана на рисунку 6.9, б. Видно, що магнітна теплоємність демонструє істотні значення для температур значно більших за температуру магнітного впорядкування. Така поведінка є проявом низької розмірності хромової підсистеми. Для порівняння на рисунку показана магнітна теплоємність гейзенбергівського ланцюжка спінів  $S = 3/2$  з антиферомагнітною взаємодією у ланцюжку величиною 4 К. Видно, що теплоємність ланцюжка задовільно описує залежність  $C_{\text{mag}}(T)$  при  $T > 15$  К.

На рисунку 6.9, в показано дві низькотемпературні особливості на температурній залежності теплоємності. Символами на цьому рисунку показані дані, було отримано за стандартним протоколом вимірювання, а лініями – дані, отримані за допомогою так званого «теплого імпульсу», додаткової опції PPMS (див. підрозділ 2.3). Видно, що магнітні переходи при 3,6 К та 4,6 К демонструють температурний гістерезис, що є ознакою переходу першого роду.

Для інших особливостей на  $C(T)$  (5,5; 5,7; 7,5 та 9,1 К) гістерезис виявлений не був.

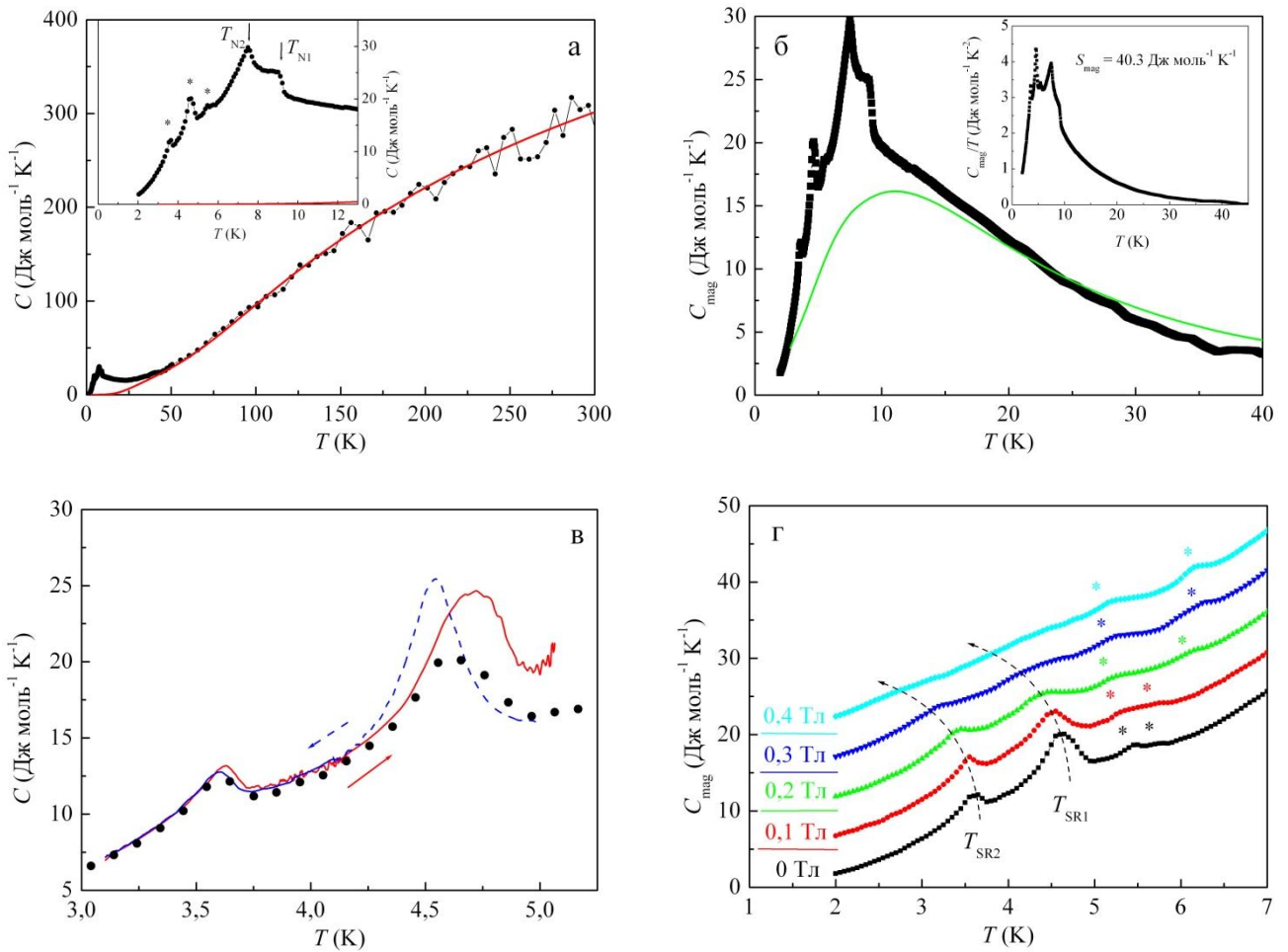


Рис. 6.9. а – Температурна залежність питомої теплоємності  $C(T)$  кристала  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Лінія – гратковий внесок в теплоємність. На вставці показана низькотемпературна ділянка  $C(T)$ . б – Температурна залежність магнітної теплоємності  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Лінія – магнітна теплоємність гейзенбергівського ланцюжка спінів  $S = 3/2$  з внутрішньоланцюжковою взаємодією  $J/k = 4$  К. На вставці показана температурна залежність  $C_{\text{mag}}(T)/T$ . в – Температурна залежність питомої теплоємності  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ . Символами зображені дані, отримані за допомогою стандартного протоколу вимірювання. Лінії – дані, отримані за допомогою так званого «теплого імпульсу» (див. підрозділ 2.3). Температурні залежності теплоємності  $\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ , отримані за відсутності магнітного поля та в магнітних полях 0,1; 0,2; 0,3 та 0,4 Тл, при цьому поле прикладалось під кутом  $42^\circ$  до осі  $c$  ромбоєдричної фази.

Трансформація температур фазових переходів, що відбуваються у двофазному зразку  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , у зовнішньому магнітному полі наочно показано на рисунку 6.9, г. Температури двох низькотемпературних переходів зменшуються при зростанні магнітного поля. Ці переходи перестають існувати в полях вище деякого критичного для кожного переходу поля. Така поведінка переходів корелює з результатами досліджень магнітної сприйнятливості та намагніченості, однак кількісне порівняння утруднене оскільки при вимірах теплоємності поле прикладалося під кутом  $42^\circ$  до осі  $c$  кристалу (по нормалі до площини (10-11) ромбоєдричної фази). При температурах 5,5 К та 5,7 К (при 0 Тл) спостерігаються дві близько розташовані особливості на теплоємності (Рис. 6.9, г). Ці особливості також пов'язані з магнітними фазовими перетвореннями в кристалі. Видно, що під дією магнітного поля температура однієї особливості збільшується, а температура іншої зменшується. При цьому абсолютні зміни температур цих особливостей під дією зовнішнього магнітного поля можна назвати незначними. Така поведінка цих особливостей може бути обумовлена тим, що зовнішнє магнітне поле спрямоване під кутом до осі  $c$  та може стабілізувати кутову (проміжну) магнітну фазу в кристалі. Виходячи з описаного вище можна припустити, що в кожній із структурних модифікацій відбувається двоступеневий спін-переорієнтаційний фазовий перехід із легкоплощинного антиферомагнітного стану в легковісний з появою проміжної магнітної фази при охолодженні зразка. Така поведінка магнітних властивостей кристала  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в упорядкованому стані сильно відрізняється від даних для  $\text{DyFe}_3(\text{VO}_3)_4$  [100] та більше нагадує магнітну фазову діаграму кристалу  $\text{Nd}_{0,75}\text{Dy}_{0,25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  [138].

Наостанок слід зазначити, що в результаті досліджень антиферомагнітного резонансу в полікристалічному двофазному кристалі  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при гелієвій температурі було знайдено одну широку ( $\sim 1$  Тл) резонансну лінію, яка виходить із щилини біля 90 ГГц. Цей результат важко інтерпретувати з огляду на двофазність та полікристалічність зразка. Для кристала  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  не було знайдено жодних ознак резонансного поглинання НВЧ випромінювання в діапазоні частот 12–142 ГГц в полях до 7,5 Тл при температурах від 4,2 К до 100 К.

## Висновки

1. З'ясовано, що досліджені кристали  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  є структурно однофазними (ромбоедричний політип) та антиферромагнітно упорядковуються при  $T_N = 8,8$  К. Кристали  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  є двофазними з приблизно рівним вмістом ромбоедричної та моноклінної фаз, які упорядковуються при  $T_{N1} = 9,1$  К та  $T_N = 7,5$  К відповідно.
2. Аналіз температурних залежностей магнітної сприйнятливості та магнітного внеску в теплоємність  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  дав змогу визначити константи внутрішньо- та міжланцюжкової Cr-Cr обмінних взаємодій ( $J/k = 3,2 \pm 0,3$  К,  $J'/k = -0,7 \pm 0,1$  К) та знак Cr-Tb обмінної взаємодії. Оцінка ефективної внутрішньоланцюжкової взаємодії для  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  із магнітної теплоємності дала величину  $J/k = 4 \pm 1$  К.
3. Вперше виявлено індуковану магнітним полем електричну поляризацію в кристалі  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  в антиферромагнітній фазі з анізотропією типу «легка площина».
4. Вперше показано, що в кристалах  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ , та  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$  при охолодженні відбувається спонтанний спін-переорієнтаційний фазовий перехід першого роду із антиферромагнітної фази з анізотропією типу «легка площина» в антиферромагнітну фазу з анізотропією типу «легка вісь» при температурах: 5,15 К для  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ ; 3,6 К та 4,6 К для двох фаз  $\text{DyCr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Температура переходу залежить від величини зовнішнього магнітного поля. Для  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  побудована магнітна  $H-T$  фазова діаграма для  $H \parallel c$ .

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу задачу в області фізики магнетизму а саме: експериментально виявлено особливості антиферромагнітного 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. 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 антиферромагнітного 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  $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$  та  $\text{Dy}$  є антиферромагнітним та визначено температури їх переходу до антиферромагнітного стану. Показано, що хромову підсистему цих кристалів можна представити як систему взаємодіючих між собою ланцюжків спінів  $S=3/2$  із десятиразовим співвідношенням величин констант антиферромагнітної внутрішньоланцюжкової 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 антиферромагнетиком 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. Вперше показано, що 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». 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  $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$  побудовано магнітну  $H-T$  фазову діаграму при орієнтації магнітного поля вздовж осі анізотропії.

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

На завершення хочу висловити щирю вдячність моєму науковому керівнику Пашенку Володимирі Олександровичу за вибір актуального напрямку досліджень та постійну увагу на всіх етапах підготовки дисертації.

Дякую Савиній Ю.О., Кобцю М.І., Курносову В.С. та всім співробітникам відділу магнетизму ФТІНТ імені Б.І.Веркіна НАН України за допомогу та підтримку в процесі роботи над дисертацією.

Висловлюю подяку Мальцеву В.В. за предоставлені зразки рідкісноземельних хромоборатів. Щиро дякую Т. Zajarniuk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk за надану можливість для проведення досліджень теплоємності.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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 конференция “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.
15. Ballman A.A. A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite / A.A. Ballman // *Amer. Mineral.* – 1962. – V. 47, Nos. 11 and 12. – P. 1380–1383.
  16. Mills A.D. Crystallographic data for new rare earth borate compounds,  $RX_3(BO_3)_4$  / A.D. Mills // *Inorgan. Chem.* – 1962. – V. 1, No. 4. – P. 960–961.
  17. Joubert J.-C. Synthesis and crystallographic data of some rare earth-iron borates / J.-C. Joubert, W.B. White, R. Roy // *J. Appl. Cryst.* – 1968. – V. 1, No. 5. – P. 318–319.
  18. Takahashi T. Preparation and some properties of rare earth iron borates,  $RFe_3(BO_3)_4$  / T. Takahashi, O. Yamada, K. Ametani // *Materials Research Bulletin.* – 1975. – V. 10, No. 2. – P. 153–156.
  19. Hong H.Y.-P. Crystal structure and fluorescence lifetime of  $NdAl_3(BO_3)_4$  / H.Y.-P. Hong, K. Dwight // *Mat. Res. Bull.* – 1974. – V. 9, No. 12. – P. 1661–1666.
  20. Chinn S.R. CW laser action in acentric  $NdAl_3(BO_3)_4$  and  $KNdP_4O_{12}$  / S.R. Chinn, H.Y.-P. Hong // *Optics Commun.* – 1975. – V. 15, № 3. – P. 345–350.
  21. Huber G.  $NdP_4O_{14}$  and  $NdAl_3(BO_3)_4$  lasers at 1.3  $\mu m$  / G. Huber, H.G. Danielmeyer // *Appl. Phys.* – 1979. – V. 18, No. 1. – P. 77–80.
  22. Leonyuk N.I. Growth and characterization of  $RM_3(BO_3)_4$  crystals / N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk // *Progress in crystal growth and characterization of materials.* – 1995. – V. 31, No. 3–4. – P. 179–278.
  23. Crystallization of trigonal  $(Tb,Er)(Fe,Ga)_3(BO_3)_4$  phases with hantite structure in bismuth trimolybdate-based fluxes / L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim [et al.] // *Crystallography Reports.* – 2005. – V. 50, No. 1. – P. S97–S99.
  24. Magnetic behavior of  $Ho^{3+}$  in  $HoAl_3(BO_3)_4$  / D. Neogy, K.N. Chattopadhyay, P.K. Chakrabarti [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1996. – V. 154, No.1. – P. 127–132.

25. Studies of the magnetic behaviour of  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  and the effects of the crystal field / D. Neogy, K.N. Chattopadhyay, P.K. Chakrabarti [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1998. – V. 59, No. 5. – P. 783–787.
26. Spectroscopic properties of the trivalent terbium ion in the huntite matrix  $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / I. Couwenberg, K. Binnemans, H. De Leebeeck, C. Gorller-Walrand // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1998. – V. 274. – P. 157–163.
27. Crystal field analysis of  $\text{Nd}^{3+}$  energy levels in monoclinic  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  laser / C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2001. – V. 13, No. 35. – P. 8071–8085.
28. Optical spectroscopy and crystal-field analysis of  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystals doped with dysprosium / E. Cavalli, E. Bovero, N. Magnani [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15, No. 7. – P. 1047–1056.
29. Spectroscopic investigation and crystal field modelling of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  energy levels in yttrium aluminium borate (YAB) single crystals / A. Baraldi, R. Capelletti, N. Magnani [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – V. 17, No. 39. – P. 6245–6255.
30. Hyperfine interactions in  $\text{YAB}:\text{Ho}^{3+}$ : A high-resolution spectroscopy investigation / A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, No. 16. – P. 165130-1 – 165130-10.
31. Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим и др. // *Письма в ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 97, № 9. – С. 611–618.
32. Магнитные, магнитоупругие и спектроскопические свойства  $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим и др. // *ЖЭТФ.* – 2014. – Т. 146, № 4. – С. 835–843.
33. Dammak M. Crystal-field analysis of  $\text{Er}^{3+}$  ions in yttrium aluminium borate (YAB) single crystals / M. Dammak // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2005. – V. 393, No. 1. – P. 51–56.

34. Особенности магнитных свойств алюмоборатов  $Tb_{1-x}Ho_xAl_3(BO_3)_4$  / Е.В. Еремин, Н.В. Волков, В.Л. Темеров и др. // ФТТ. – 2016. – Т. 58, № 4. – С. 642–646.
35. Efficient continuous-wave self-frequency doubling green diode-pumped  $Yb:YAl_3(BO_3)_4$  lasers / P. Wang, P. Dekker, J.M. Dawes [et al.] // Opt. Lett. – 2000. – V. 25, No. 10. – P. 731–733.
36. Jaque D. Self-frequency-sum mixing in Nd doped nonlinear crystals for laser generation in the three fundamental colours: The NYAB case / D. Jaque // J. Alloys Compd. – 2001. – V. 323–324. – P. 204–209.
37. Comparison of optical spectra of  $Nd^{3+}$  in  $NdAl_3(BO_3)_4$  (NAB),  $Nd:GdAl_3(BO_3)_4$  (NGAB) and  $Nd:Gd_{0.2}Y_{0.8}Al_3(BO_3)_4$  (NGYAB) crystals / X. Chen, Z. Luo, D. Jaque [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – V. 13, No. 5. – P. 1171–1178.
38. 1.1 W CW self-frequency-doubled diode-pumped  $Yb:YAl_3(BO_3)_4$  laser / P. Dekker, J.M. Dawes, J.A. Piper, Y. Liu, J. Wang // Opt. Commun. – 2001. – V. 195, No. 5–6. – P. 431–436.
39. A CW blue laser emission by self-sum-frequency-mixing in  $Nd^{3+}:GdAl_3(BO_3)_4$  crystal / M. Huang, Y. Chen, X. Chen, Y. Huang, Z. Luo // Opt. Commun. – 2002. – V. 208, No. 1–3. – P. 163–166.
40. Red-green-blue generation from a lone dual-wavelength  $GdAl_3(BO_3)_4:Nd^{3+}$  laser / A. Brenier, C. Tu, Z. Zhu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84, No. 12. – P. 2034–2036.
41. Crystal growth, structure, infrared spectroscopy, and luminescent properties of rare-earth gallium borates  $RGa_3(BO_3)_4$  R = Nd, Sm–Er, Y / E.Yu. Borovikova, K.N. Boldyrev, S.M. Aksenov [et al.] // Optical Materials. – 2015. – V. 49. – P. 304–311.
42. Cavalli E. Comparative investigation on the emission properties of  $RA_3(BO_3)_4$  (R = Pr, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb) crystals with the huntite structure / E. Cavalli, N.I. Leonyuk // Crystals. – 2019. – V. 9, No. 1. – P. 44-1 – 44-11.

43. О магнитоэлектрических эффектах в ферроборате гадолиния  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2005. – Т. 81, № 6. – С. 335–340.
44. Исследование аномалий магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов ферробората  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при фазовых переходах / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, С.С. Кротов и др. // ФНТ. – 2005. – Т. 31, № 8/9. – С. 1059–1067.
45. Звездин А.К. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, А.М. Кадомцева и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83, № 11. – С. 600–605.
46. Исследование магнитоэлектрических взаимодействий в редкоземельных ферроборатах / А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, А.П. Пятаков и др. // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132, № 1(7). – С. 134–137.
47. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев и др. // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 6. – С. 640–653.
48. Гигантский магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 93, № 5. – С. 305–311.
49. Giant magnetoelectric effect in  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / К.-С. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – V.83, No. 18. – P. 180417–180420.
50. Magnetoelectricity in the system  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (R = Tb, Ho, Er, Tm) / К.-С. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz [et al.] // J. of Phys.: Conf. Ser. – 2012. – V. 400, No. 3. – P. 032046-1 – 032046-6.
51. Magnetoelectricity and magnetostriction due to the rare-earth moment in  $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun [et al.] // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81, No. 22. – P. 220402-1 – 220402-4.
52. Magnetoelectric polarization of paramagnetic  $\text{HoAl}_{3-x}\text{Ga}_x(\text{BO}_3)_4$  single crystals / I.A. Gudim, E.V. Eremin, M.S. Molokeev [et al.] // Solid State Phenomena. – 2014. – V. 215. – P. 364–367.



53. High-temperature magnetoelectricity of terbium aluminum borate: The role of excited states of the rare-earth ion / A.M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, G.P. Vorob'ev [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, No. 1. – P. 014418-1 – 014418-6.
54. Магнитоэлектрические и магнитные свойства алюмоборатов  $\text{Ho}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  / Н.В. Волков, И.А. Гудим, А.А. Демидов и др. // *Письма в ЖЭТФ.* – Т. 101, № 5. – С. 347–354.
55. Намагниченность, магнитоэлектрическая поляризация и теплоемкость  $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$  / Н.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин и др. // *Письма в ЖЭТФ.* – Т. 99, № 2. – С. 72–80.
56. Schmid H. Multiferroic magnetoelectrics / H. Schmid // *Ferroelectrics.* – 1994. – V. 162, No. 1. – P. 317–338.
57. Низкотемпературный магнитный фазовый переход в алюмоборате  $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / В.А. Бедарев, М.И. Пашенко, М.И. Кобец и др. // *ФНТ.* – 2015. – Т. 41, № 7. – С. 687–690.
58. Проявление спиновых корреляций в монокристалле  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / В.А. Бедарев, Д.Н. Меренков, М.И. Кобец и др. // *ФНТ.* – 2019. – Т. 45, № 9. – С. 1217–1222.
59. Кристаллическая структура  $(\text{Nd,Bi})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Е.Л. Белоконева, Л.И. Альшинская, М.А. Симонов и др. // *Журнал структурной химии.* – 1979. – Т. 20, № 3. – С. 542–544.
60. Кристаллическая структура высокотемпературной моноклинной модификации Nd,Al-бората  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / Е.Л. Белоконева, М.А. Симонов, А.В. Пашкова и др. // *Доклады Академии наук СССР.* – 1980. – Т. 255, № 4. – С. 854–858.
61. Новые модификации редкоземельно-алюминиевых боратов / Е.Л. Белоконева, Н.И. Леонюк, А.В. Пашкова и др. // *Кристаллография.* – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1287–1288.

62. Plachinda P.A. High temperature synthesis and crystal structure of new representatives of the huntite family / P.A. Plachinda, E.L. Belokoneva // *Cryst. Res. Technol.* – 2008. – V. 43, № 2. – P. 157–165.
63. Crystallochemical design of huntite-family compounds / G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov [et al.] // *Crystals.* – 2019. – V. 9, No. 2. – P. 100-1 – 100-49.
64. Добрецова Е.А. Редкоземельные бораты – структурные аналоги минерала хантита. Исследования методами колебательной спектроскопии (инфракрасной и комбинационного рассеяния) и методом Ритвельда: магистерская работа: кристаллография и кристаллохимия / Е.А. Добрецова – Москва, 2013. – 109 с.
65. Goodenough J.B. Magnetism and the Chemical Bond / J.B. Goodenough – New York: Interscience Publishers, 1963. – 393 p.
66. Kanamori J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / J. Kanamori // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1959. – V. 10, No. 2–3. – P. 87–98.
67. Anderson P.W. New approach to the theory of superexchange interactions / P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1959. – V. 115, No. 1. – P. 2–13.
68. Khomskii D.I. Transition metal compounds / D.I. Khomskii – United Kingdom: Cambridge University Press, 2014. – 487 p.
69. Ginsberg A.P. Magnetic exchange in transition metal complexes VI: Aspects of exchange coupling in magnetic cluster complexes / A.P. Ginsberg // *Inorganica Chimica Acta Reviews.* – 1971. – V. 5. – P. 45–68.
70. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates  $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (Ln = Y, La–Nd, Sm–Ho) / Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2003. – V. 172, No. 2. – P. 438–445.
71. Heat capacity of rare-earth ferrobates  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / A.N. Vasiliev, E.A. Popova, I.A. Gudim [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2006. – V. 300, No. 1. – P. e382–e384.

72. Васильев А.Н. Редкоземельные ферробораты  $RFe_3(BO_3)_4$  / А.Н. Васильев, Е.А. Попова // ФНТ. – 2006. – Т. 32, № 8/9. – С. 968–984.
73. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal-chain in  $GdFe_3(BO_3)_4$  / S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma [et al.] // Acta Cryst. B. – 2005. – V. 61, No. 5. – P. 481–488.
74. Инфракрасная спектроскопия и строение политипных модификаций боратов  $RM_3(BO_3)_4$  (R – Nd, Gd, Y; M – Al, Ga, Cr, Fe) / В.С. Куражковская, Е.Ю. Боровикова, Н.И. Леонюк и др. // Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 1074–1080.
75. Инфракрасная спектроскопия и строение редкоземельных хромовых боратов  $RCr_3(BO_3)_4$  R = La-Er / В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова и др. // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 721–729.
76. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates,  $RCr_3(BO_3)_4$ , with R = La–Ho / E.Yu. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev [et al.] // Vibrational Spectroscopy. – 2013. – V. 68. – P. 82–90.
77. IR spectroscopy of rare-earth aluminum borates  $RAl_3(BO_3)_4$  (R = Y, Pr–Yb) / E.A. Dobretsova, E.Yu. Borovikova, K.N. Boldyrev [et al.] // Optics and Spectroscopy. – 2014. – V. 116, No. 1. – P. 77–83.
78. Simultaneous antiferromagnetic  $Fe^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  ordering in  $NdFe_3(^{11}BO_3)_4$  / P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18, No. 34. – P. 7975–7989
79. Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate  $TbFe_3(BO_3)_4$ : a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Balaev, V. Vorotynov [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V. 19, No. 19. – P. 196227-1 – 196227-17.
80. Magnetic structure in iron borates  $RFe_3(BO_3)_4$  (R = Y, Ho): a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20, No. 36. – P. 365209-1 – 365209-8.

81. Single magnetic chirality in the magnetoelectric  $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$  / M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81, No. 9. – P. 094429-1 – 094429-13.
82. Magnetic structure of iron borate  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : A neutron diffraction study / C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim [et al.] // *J. Phys.: Conference Series.* – 2012 – V. 340. – P. 012065-1 – 012065-9.
83. Determination of the magnetic structure of  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  by neutron diffraction: comparison with other  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  iron borates / C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24, No. 38. – P. 386002-1 – 386009-8.
84. Magnetic structure in iron borates  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (R = Er, Pr): a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22, No. 20. – P. 206002-1 – 206002-8.
85. Magnetic model in multiferroic  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  investigated by inelastic neutron scattering / S. Hayashida, M. Soda, S. Itoh [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92, No. 5. – P. 054402-1 – 054402-9.
86. Magnetic structure of the field-induced multiferroic  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / H. Mo, C.S. Nelson, L.N. Bezmaternykh [et al.] // *Phys. Rev. B* – 2008 – V. 78, No. 21. – P. 214407-1 – 214407-7.
87. Nonresonant x-ray magnetic scattering on rare-earth iron borates  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / J.E. Hamann-Borrero, M. Philipp, O. Kataeva [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, No. 9. – P. 094411–094420.
88. Ho and Fe magnetic ordering in multiferroic  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / D.K. Shukla, S. Francoual, A. Skaugen [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86, No. 22. – P.224421-1 – 224421-5.
89. Magnetic frustration, phase competition, and the magnetoelectric effect in  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / J.E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109, No. 26. – P. 267202-1 – 267202-5.
90. Popova M.N. Optical spectroscopy of low-dimensional rare-earth iron borates / M.N. Popova // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. – V. 321, No. 7. – P. 716–719.

91. Magnetic properties of trigonal  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / A.D. Balaev, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – V. 258-259. – P. 532–534.
92. Spin reorientation effects in  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  induced by applied field and temperature / S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev [et al.] // *ЖЭТФ.* – 2005. – Т. 128, № 6(12). – С. 1252–1259.
93. Magnetic field effect and dielectric anomalies at the spin reorientation phase transition of  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, No. 5. – P. 054435-1 – 054435-6.
94. Магнитные и тепловые свойства кристалла  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Е.А. Попова, Н. Тристан, Х. Хесс и др. // *ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 132, № 1(7). – С. 121–124.
95. Magnetization and specific heat of  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : Experiment and crystal-field calculations / E.A. Popova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75, No 22. – P. 224413-1 – 224413-9.
96. Волков Д.В. Магнитные свойства легкоплоскостного тригонального антиферромагнетика  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова // *ЖЭТФ.* – 2007. – Т. 131, № 6. – С. 1030–1040.
97. Magnetic properties of  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / D.V. Volkov, E.A. Popova, N.P. Kolmakova [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 316, No. 2. – P. e717–e720.
98. Волков Д.В. Магнитные свойства  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Д.В. Волков, А.А. Демидов, Н.П. Колмакова // *ЖЭТФ.* – 2008. – Т. 133, № 4. – С. 830–838.
99. Влияние синглетного основного состояния иона  $\text{Pr}^{3+}$  на магнитные и магнитоэлектрические свойства мультиферроика  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев и др. // *Письма в ЖЭТФ.* – 2008. – Т. 87, № 1. – С. 45–50.
100. Magnetization and specific heat of  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal / E.A. Popova, N. Tristan, A.N. Vasiliev [et al.] // *Eur. Phys. J. B.* – 2008. – V. 62. – P. 123–128.
101. Low-temperature magnetic phase diagram of  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  holmium ferroborate: a magnetic and heat capacity study / A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev [et

- al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21, No. 43. – P. 436001-1 – 436001-5.
102. Magnetic and EPR studies of the  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal / V.P. Dyakonov, R. Szymczak, A.D. Prokhorov [et al.] // *Eur. Phys. J. B.* – 2010. – V. 78. – P. 291–298.
103. Magnetic and specific heat properties of  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / E.A. Popova, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22, No. 11. – P. 116006-1 – 116006-7.
104. Особенности магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств мультиферроика ферробората самария  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева и др. // *ЖЭТФ.* – 2010. – Т. 138, № 2(8). – С. 226–230.
105. Magnetic phase transitions in the  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  multiferroic / G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych [et al.] // *ФНТ.* – 2011. – V. 37, № 12. – P. 1269–1281.
106. Демидов А.А. Магнитные свойства  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.А. Демидов, Д.В. Волков // *ФТТ.* – 2011. – Т. 53, № 5. – С. 926–935.
107. Костюченко Н.В. Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств редкоземельного мультиферроика  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  с синглетным основным состоянием / Н.В. Костюченко, А.И. Попов, А.К. Звездин // *ФТТ.* – 2012. – Т. 54, № 8. – С. 1493–1498.
108. Phase transitions and crystal-field and exchange interactions in  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  as seen via optical spectroscopy / M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24, No. 19. – P. 196002-1 – 196002-12.
109. Магнитные свойства редкоземельного ферробората  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим и др. // *ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 143, № 5. – С. 922–928.
110. Low-temperature structural and magnetic phase transitions in multiferroic  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / K.V. Frolov, I.S. Lyubutin, E.S. Smirnova [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2016. – V. 671. – P. 545–551.

111. Magnetic ordering of  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  studied by infrared absorption spectroscopy / E.P. Chukalina, D.Yu. Kuritsin, M.N. Popova [et al.] // Phys. Lett. A. – 2003. – V. 322, No. 3–4. – P. 239–243.
112. Cascade of phase transitions in  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / R.Z. Levitin, E.A. Popova, R.M. Chtsherbov [et al.] // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 79, № 9. – С. 531–534.
113. Raman scattering from phonons and magnons in  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / D. Fausti, A.A. Nugroho, Paul H.M. van Loosdrecht [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74, No. 2. – P. 024403-1 – 024403-12.
114. Investigation of the iron borates  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  by the method of  $\text{Er}^{3+}$  spectroscopic probe / T.N. Stanislavchuk, E.P. Chukalina, M.N. Popova [et al.] // Phys. Lett. A. – 2007. – V. 368, No. 5. – P. 408–411.
115. Optical spectra, crystal-field parameters, and magnetic susceptibility of multiferroic  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 75, No. 22. – P. 224435-1 – 224435-12.
116. Optical spectroscopy of  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : Crystal-field and anisotropic Pr-Fe exchange interactions / M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80, No. 19. – P. 195101-1 – 195101-13.
117. Spectroscopic study of the magnetic ordering in  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh [et al.] // Phys. Lett. A. – 2010. – V. 374, No. 15–16. – P. 1790–1792.
118. Исследование магнитной структуры и анизотропного обменного взаимодействия Pr-Fe в монокристалле  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  методами оптической спектроскопии / Т.Н. Станиславчук, М.Н. Попова, Б.З. Малкин и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74, № 10. – С. 1516–1519.
119. Спектроскопические и магнитооптические исследования спин-переориентационного фазового перехода в  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / С.Л. Гнатченко, И.С. Качур, В.Г. Пирятинская и др. // ФНТ. – 2011. – Т. 37, № 8. – P. 871–878.

120. Исследование кристаллического поля и обменных взаимодействий в мультиферроике  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин и др. // ЖЭТФ. – 2014. – Т. 145, № 1. – С. 128–142.
121. Антиферромагнитный резонанс и фазовые диаграммы гадолиниевого ферробората  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных и др. // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 126, № 4(10). – С. 887–898.
122. Антиферромагнитный резонанс и магнитная анизотропия в монокристаллах системы  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4 - \text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных и др. // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 1 – С. 77–81.
123. Эффекты взаимодействия R- и Fe-мод магнитного резонанса в редкоземельных магнетиках  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 94, № 4. – С. 318–324.
124. Antiferromagnetic resonance in ferroborate  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / M.I. Kobets, K.D. Dergachev, E.N. Khatsko [et al.] // Physica B. – 2011. – V. 406, No. 18. – P. 3430–3435.
125. Антиферромагнитный резонанс и диэлектрические свойства редкоземельных ферроборатов в субмиллиметровом диапазоне частот / А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов и др. // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140, № 1(7). – С.131–139.
126. Magnetic resonances of multiferroic  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / D. Szaller, V. Kocsis, S. Bordacs // Phys. Rev. B. – 2017. – V. 95, No. 2. – P. 024427-1 – 024427-7.
127. Short-range correlations and their thermal hysteresis in the paramagnetic phase of  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / L. Rebbouh, R.D. Desautels, C. Ritter [et al.] // Phys. Rev. B – 2011. – V. 83, No. 14. – P. 140406-1 – 140406-4.
128. Низкотемпературное поведение магнитоупругих характеристик ферробората празеодима / Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, А.А. Звягин и др. // ФНТ. – 2010. – Т. 36, № 4. – С. 376–384.
129. Transformation from easy plane to easy axis antiferromagnetic structure in the mixed rare-earth ferrobates  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ : magnetic properties and crystal



- field calculations / A.I. Pankrats, A.A. Demidov, C. Ritter [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2016. – V. 28, No. 39. – P. 396001-1 – 396001-18.
130. Inclined magnetic structure of iron borate  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ : a neutron diffraction study and crystal-field calculations / C. Ritter, A.I. Pankrats, A.A. Demidov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91, No. 13. – P. 134416-1 – 134426-11.
131. Особенности магнитных свойств редкоземельных ферроборатов  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Е.В. Еремин, Н.В. Волков, В.Л. Темеров и др. // *ФТТ.* – 2015. – Т. 57, № 3. – С. 556–561.
132. Обнаружение спонтанной спиной переориентации в ферроборатах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с конкурирующим R-Fe обменом / Ю.Ф. Попов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев и др. // *Письма в ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 89, № 7. – С. 405–411.
133. Низкотемпературные фазовые переходы в редкоземельном ферроборате  $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, И.В. Билыч и др. // *ФНТ.* – 2010. – Т. 36, № 3. – С. 352–355.
134. Gudim I.A. Flux growth and spin reorientation in trigonal  $\text{Nd}_{(1-x)}\text{Dy}_{(x)}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystals / I.A. Gudim, E.V. Eremin, V.L. Temerov // *Journal of Crystal Growth.* – 2010. – V. 312, No. 16–17. – P. 2427–2430.
135. Демидов А.А. Магнитные фазовые переходы в ферроборатах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин // *ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 141, № 2. – С. 294–309.
136. Магнитная анизотропия в базисной плоскости редкоземельного ферробората  $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, А.А. Звягин и др. // *ФНТ.* – Т. 38, № 5. – С. 571–575.
137. Магнитные свойства ферробората  $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  с малым замещением в подсистеме редкоземельных элементов / А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим и др. // *ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 144, № 5(11). – С. 990–1003.
138. Magnetoelastic studies of  $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  in the external magnetic field: Magnetic phase transitions / G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych [at al.] // *ФНТ.* – 2013. – Т. 39, № 11. – С. 1202–1214.

139. Magnetic field-induced phase transitions in the antiferromagnet  $\text{Nd}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / G.A. Zvyagina, K.R. Zhekov, I.V. Bilych [et al.] // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 2. – С. 187–192.
140. Звягина Г.А. Магнитоупругие свойства ферробората  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Г.А. Звягина // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 5. – С. 585–589.
141. Исследование магнитной структуры  $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  методом антиферромагнитного резонанса / М.И. Кобец, К.Г. Дергачев, Е.Н. Хацько и др. // ФНТ. – 2014. – Т. 40, № 7. – С. 810–816.
142. Магнитный резонанс и спин-переориентационные переходы в мультиферроике  $\text{Ho}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / М.И. Кобец, К.Г. Дергачев, С.Л. Гнатченко и др. // ФНТ. – 2015. – Т. 41, № 1. – С. 96–102.
143. Низкотемпературные магнитные фазовые переходы в мультиферроике  $\text{Nd}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Часть 1. Переходы, индуцированные магнитным полем, направленным вдоль оси тригональной симметрии. Спонтанные переходы при изменении температуры / Г.А. Звягина, К.Р. Жеков, И.В. Билыч и др. // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 4. – Р. 353–361.
144. Чукалина Е.П. Спектроскопическое исследование магнитных фазовых переходов в  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Е.П. Чукалина, Л.Н. Безматерных // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 8. – С. 1470–1473.
145. Малаховский А.В. Магнитные свойства монокристалла  $\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.В. Малаховский, Е.В. Еремин, Д.А. Великанов // ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 10. – С. 1929–1934.
146. Магнитная анизотропия и магнитоэлектрические свойства ферроборатов  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов и др. // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 136, № 1(7). – С. 80–86.
147. Демидов А.А. Магнитные свойства  $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.75, 1$ ) / А.А. Демидов, Д.В. Волков // ФТТ. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 505–515.
148. Magnetic phase diagram and magnetoelectric properties of  $\text{Ho}_{0.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun [et al.] // J. App. Phys. – 2010. – V. 107, No. 9. – P. 09D913-1 – 09D913-3.

149. Демидов А.А. Особенности магнитных свойств  $\text{Sm}_{0.7}\text{Ho}_{0.3}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 142, № 5. – С. 928–942.
150. Complex magnetic order in the  $\text{Nd}(\text{Tb})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  multiferroic revealed by single-crystal neutron diffraction / I.V. Golosovsky, A.I. Vasilev, A.A. Mukhin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2019. – V. 99, No. 13. – P. 134439-1 – 134439-10.
151. Магниторезонансные и теплофизические исследования магнитной фазовой диаграммы монокристалла  $\text{GdFe}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{BO}_3)_4$  / А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, В.И. Тугаринов и др. // ЖЭТФ. – 2011. – Т. 140, № 3. – С. 553–560.
152. Structural phase transition in  $\text{TbFe}_{2.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{BO}_3)_4$  single crystal / A.S. Krylov, I.A. Gudim, S.N. Krylova [et al.] // Ferroelectrics. – 2020. – V. 559, No. 1. – P. 128–134.
153. International Tables for Crystallography. Vol. D Physical Properties of Crystals / [Editor A. Authier]. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. – 522 p.
154. Magnetoelectric effect and spontaneous polarization in  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80, No. 10. – P.104424-1 – 104424-11.
155. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства легкоплоскостных ферроборатов с малым ионным радиусом / А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов и др. // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141, № 5. – С. 930–938.
156. Magnetostriction in the rare-earth ferrobates  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{R} = \text{Pr}$  and  $\text{Tb}$  / А.А. Demidov, N.P. Kolmakova, D.V. Volkov [et al.] // Physica B. – 2009. – V. 404, No. 2. – P. 213–216.
157. Thermodynamic and optical properties of  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  / Е.А. Попова, N.I. Leonyuk, M.N. Popova [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76, No. 5 – P. 054446-1 – 054446-8.
158. Болдырев К.Н. Спектроскопическое исследование редкоземельно-хромовых боратов  $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) / К.Н. Болдырев, Е.П. Чукалина, Н.И. Леонюк // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 9. – С. 1617–1619.

159. Phase transitions and exchange interactions in the  $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal / E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, M.N. Popova [et al.] // EPJ Web of Conferences. – 2017. – V. 132. – P. 02008-1 – 02008-2.
160. On the peculiar properties of triangular-chain  $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$  antiferromagnet / L. Gondek, A. Szytu, J. Przewonik [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – V. 210, No. 1. – P. 30–35.
161. Абрагам А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини; под. ред. С. А. Альтшулера и Г. В. Скряцкого. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 652 с.
162. Fisher M.E. Magnetism in one-dimensional systems – the Heisenberg model for infinite spin / M.E. Fisher // Amer. J. Phys. – 1964. – V. 32, No. 5. – P. 343–346.
163. Bonner J. Linear magnetic chains with anisotropic coupling / J. Bonner, M. Fisher // Phys. Rev. – 1964. V. 135, No. 3A – P. A640–A658.
164. de Jongh L.J. Experiments on simple magnetic model systems / L.J. de Jongh and A.R. Miedema // Advances in Physics. 2001. V. 50, No. 8, P. 947–1170.
165. Леонюк Н.И. Монокристаллы тугоплавких боратов / Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев – М.: ГЕОС, 2017. – 446 с.
166. The Rietveld Method / [Editor R.A. Young] – United Kingdom: Oxford University Press, 1993. – 298 p.
167. Birkenstock J. BRASS, the Bremen Rietveld analysis and structure suite / J. Birkenstock, R.X. Fischer, T. Messner // Z. Kristallogr. Suppl. – 2006. – V. 23. – P. 237–242.
168. Quantum Design. Magnetic Property Measurement System XL, MPMS MultiVu Application User's Manual / Quantum Design – San Diego, 1999.
169. Clarke J. The SQUID Handbook. Vol. II: Application of SQUIDs and SQUID Systems / J. Clarke, A.I. Braginski – Weinheim: Wiley–VCH Verlag, 2006. – 634 p.
170. Quantum Design. Physical Property Measurement System XL, Heat Capacity Option User's Manual / Quantum Design – San Diego, 1999.

171. Heat capacity measurements on small samples at low temperatures / R. Bachmann, F.J. DiSalvo, T.H. Geballe [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* – 1972. – V. 43, No. 2. – P. 205–214.
172. Schwall R.E. Automated small sample calorimeter / R.E. Schwall, R.E. Howard, and G.R. Stewart // *Rev. Sci. Instrum.* – 1975. – V. 46, No. 8. – P. 1054–1059.
173. Stewart G.R. Measurement of low-temperature specific heat / G.R. Stewart // *Rev. Sci. Instrum.* – 1983. – V. 54, No. 1. – P. 1–11.
174. Shepherd J.P. Analysis of the lumped  $\tau_2$  effect in relaxation calorimetry / J.P. Shepherd // *Rev. Sci. Instrum.* – 1985. – V. 56, No. 2. – P. 273–277.
175. Hwang J.S. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter / J.S. Hwang, K.J. Lin, and C. Tien // *Rev. Sci. Instrum.* – 1997. – V. 68, No. 1. – P. 94–101.
176. Newsome R.W. Relaxation calorimetry technique for measuring low temperature specific heat / R.W. Newsome, E.Y. Andrei // *Rev. Sci. Instrum.* – 2006. – V. 75, No. 1. – P. 104–109.
177. Савіна Ю.О. Магнітні, теплові та резонансні властивості квазіодновимірного гейзенбергівського магнетика  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$ : дис. ... кандидата фіз.-мат. наук: 01.04.11 / Савіна Юлія Олександрівна. – Харків, 2018. – 166 с.
178. Кобец М.И. Антиферромагнитный резонанс и магнитные фазовые переходы в слоистых соединениях  $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{MCl}_4$ , ( $n = 2, 3$ ;  $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ): дис. ... кандидата физ.-мат. наук: 01.04.11 / Кобец Михаил Иванович. – Харьков, 1985. – 120 с.
179. Пащенко В.А. Антиферромагнитный резонанс в слоистых перровскитоподобных соединениях: дис. ... кандидата физ.-мат. наук: 01.04.11 / Пащенко Владимир Александрович. – Харьков, 1992. – 155 с.
180. Харченко Н.Ф. Индуцированная магнитным полем спиновая переориентация в сильно анизотропном антиферромагнитном кристалле  $\text{LiCoPO}_4$  / Н.Ф. Харченко, В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий // *ФНТ.* – 2010. – Т. 36, № 6. – С. 698–706.

181. Хрусталёв В.М. Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнитном  $\text{LiCoPO}_4$  в импульсном магнитном поле / В.М. Хрусталёв, В.Н. Савицкий, Н.Ф. Харченко // ФНТ. – 2016. – Т. 42, № 4. – С. 362–369.
182. Хрустальов В.М. Особливості магнітних та магнітоелектричних властивостей кристалів  $\text{LiNiPO}_4$  та  $\text{LiCoPO}_4$  в сильному імпульсному магнітному полі: дис. ... кандидата фіз.-мат. наук : 01.04.11 / Хрустальов Володимир Михайлович. – Харків, 2018. – 135 с.
183. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках / А.Г. Гуревич – М.: Наука, 1973. – 592 с.
184. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов. – М.: Наука, 1985. – 296 с.
185. Каганов М.И. Особенности намагниченности одноосного антиферромагнетика вблизи поля опрокидывания подрешеток / М.И. Каганов, Г.К. Чепурных // ФТТ. – 1969. – Т. 11, № 4. – С. 911–917.
186. Schulz H.J. Dynamics of coupled quantum spin chains / H.J. Schulz // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, No. 13. – P. 2790–2793.
187. Blöte H.W.J. The heat capacities of linear Heisenberg chains / H.W.J. Blöte // Physica. – 1974. – V. 78, No. 2. – P. 302–307.
188. Magnetism of layered chromium sulfides  $M\text{CrS}_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{and Au}$ ): A first-principles study / A.V. Ushakov, D.A. Kukusta, A.N. Yaresko [et al.] // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87, No. 1. – P. 014418-1 – 014418-10.
189. Synthesis, crystal structure, crystal chemistry, and magnetic properties of  $\text{PbMBO}_4$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ ): A new structure type exhibiting one-dimensional magnetism / H. Park, R. Lam, J. E. Greedan [et al.] // Chem. Mater. – 2003. – V. 15, No. 8. – P. 1703–1712.
190. Intra-chain superexchange couplings in quasi-1D  $3d$  transition-metal magnetic compounds / H. Xiang, Y. Tang, S. Zhang and Z. He // J. Phys.: Condens. Matter. – 2016. – V. 28, No. 27. – P. 276003-1 – 276003-11.
191. Yaresko A. Magnetic interactions in Cr spinels / A. Yaresko, V. Antonov // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – V.310, No. 2. – P. 1672–1674.

192. Magnetic susceptibility of the frustrated spinels  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  / Ch. Kant, J. Deisenhofer, V. Tsurkan [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2010. – V. 200, No. 3. – P. 032032-1 – 032032-4.
193. Long-range magnetic order in quasi-one-dimensional chromium-based ( $S=3/2$ ) pyroxenes  $(\text{Li,Na})\text{Cr}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$  / A.N. Vasiliev, O.L. Ignatchik, A.N. Sokolov [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72, No. 1. – P. 012412-1 – 012412-4.
194. Magnetic and magnetoelectric study of the pyroxene  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$  / G. Nenert, I. Kim, M. Isobe [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81, No. 18. – P. 184408-1 – 184408-8.
195. Magnetic pyroxenes  $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$  and  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ : Dimensionality crossover in a nonfrustrated  $S=3/2$  Heisenberg model / O. Janson, G. Nenert, M. Isobe [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90, No. 21. – P. 214424-1 – 214424-11.
196. Streltsov S.V. Electronic structure and magnetic properties of pyroxenes  $(\text{Li,Na})\text{TM}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ : Low-dimensional magnets with  $90^\circ$  bonds / S.V. Streltsov and D.I. Khomskii // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77, No. 6. – P. 064405-1 – 064405-11.
197. Etude comparative des proprietes magnetiques des oxydes lamellaires  $\text{ACrO}_2$  ( $A = \text{Li, Na, K}$ ) - II / C. Delmas, G. Le Flem, C. Fouassier [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1978. – V. 39, No. 1. – P. 55–57.
198. On magnetic properties of some oxides with delafossite-type structure / J.-P. Doumerc, A. Wichainchai, A. Ammar [et al.] // *Mat. Res. Bull.* – 1986. – V. 21, No. 6. – P. 745–752.
199. Spin dimer analysis for antiferromagnetic spin exchange interactions of magnetic solids with several unpaired electrons per spin site: Trends in the spin exchange parameters of the compounds consisting of  $\text{MnF}_5$  chains and  $\text{CrX}_2$  ( $X = \text{O, S}$ ) layers / H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, S. Coste [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2001. – V. 156, No. 2. – P. 464–469.
200. Crystal structure and magnetic properties of Li,Cr-containing molybdates  $\text{Li}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Li}_{1.8}\text{Cr}_{1.2}(\text{MoO}_4)_3$  / A. Sarapulova,

- D. Mikhailova, A. Senyshyn [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182, No. 12. – P. 3262–3268.
201. Drillon M. Magnetic exchange interactions within binuclear entities of chromium (III) / M. Drillon, L. Padel and J.C. Bernier // *Physica B*. – 1979. – V. 97, No. 4. – P. 380–382.
202. Charlot M.F. Correlation structure – magnetic properties in  $(\text{Cr}_2\text{O}_{10})^{14-}$  dimeric units: A theoretical approach / M.F. Charlot, O. Kahn, M. Drillion // *Chemical Physics*. – 1982. – V. 70, No. 1–2. – P. 177–187.
203. Tuning the magnetic exchange via a control of orbital hybridization in  $\text{Cr}_2(\text{Te}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_6$  / M. Zhu, D. Do, C. R. Dela Cruz [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 113, No. 7. – P. 076406-1 – 076406-5.
204. Synthesis and magnetic properties of crystalline  $\text{CrVO}_4$  / M.-J. Isasi, R. Saez-Puche, M.L. Veiga [et al.] // *Mat. Res. Bull.* – 1988. – V. 23, No. 4. – P. 595–601.
205. High-resolution powder neutron diffraction study of helimagnetic order in  $\text{CrP}_{(1-x)}\text{V}_x\text{O}_4$  solid solutions / J.P. Wright, J.P. Attfield, W.I.F. David [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62, No. 2. – P. 992–997.
206. Koo H.-J. Investigation of the spin exchange interactions and magnetic structures of the  $\text{CrVO}_4$ -type transition metal phosphates, sulfates, and vanadates by spin dimer analysis / H.-J. Koo and M.-H. Whangbo, K.-S. Lee // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, No. 19. – P. 5932–5937.
207. Samuelsen E.J. Inelastic neutron scattering investigation of spin waves and magnetic interactions in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / E.J. Samuelsen, M.T. Hutchings, G. Shirane // *Physica*. – 1970. – V. 48, No. 1. – P. 13–42.
208. Angular dependence of the exchange interaction in fluoride-bridged  $\text{Gd}^{\text{III}}\text{--Cr}^{\text{III}}$  complexes / S.K. Singh, K.S. Pedersen, M. Sigrist [et al.] // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 5583–5585.
209. Crystal structure and magnetic properties of  $[\text{Ln}_2\text{Cu}_4]$  hexanuclear clusters (where Ln = trivalent lanthanide). Mechanism of the Gd(III)-Cu(II) magnetic interaction / M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, No. 5. – P. 1822–1829.



210. Gupta T. Role of single-ion anisotropy and magnetic exchange interactions in suppressing zero-field tunnelling in {3d-4f} single molecule magnets / T. Gupta, M.F. Beg, and G. Rajaraman // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No. 21. – P. 11201–11215.
211. Synthesis, structure, magnetic and magnetocaloric properties of a series of {Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup>} complexes / O. Blacque, A. Amjad, A. Caneschi [et al.] // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – P. 3571–3577.
212. Magnetic nature of the Cr<sup>III</sup> – Ln<sup>III</sup> interactions in [Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>] clusters with slow magnetic relaxation / Xiao-Qing Zhao, Shuo Xiang, Jin Wang [et al.] // *ChemistryOpen.* – 2018. – V. 7, No. 2. – P. 192–200.
213. *d-f* complexes with uniform coordination geometry: Structural and magnetic properties of an LnNi<sub>2</sub> core supported by a heptadentate amine phenol ligand / S.R. Bayly, Z. Xu, B.O. Patrick [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, No. 5. – P. 1576–1583.

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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 конференция “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.

**ДОДАТОК Б****ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

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

## ДОДАТОК В

## РЕЗУЛЬТАТИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

КРИСТАЛІВ  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$  з  $\text{R} = \text{La, Tb, Dy}$ 

Кристалічна структура, яка описується просторовою групою  $R32$ , належить до тригональної кристалічної системи, яка входить у гексагональну сингонію. Ця структура може бути описана примітивною ромбоєдричною або двічі об'ємоцентрованою гексагональною комірками Браве. В багатьох випадках для зручності вибирають гексагональне установлення кристалографічних осей при проведенні досліджень структури та/або інших властивостей кристалів з однією із семи просторових  $R$  груп. В цій роботі також використовуються гексагональне установлення кристалографічних осей. Однак в тексті для позначення цієї структури уживаються назви ромбоєдрична структура або фаза, що, за думкою автора, не повинно призводити до появи протиріч.

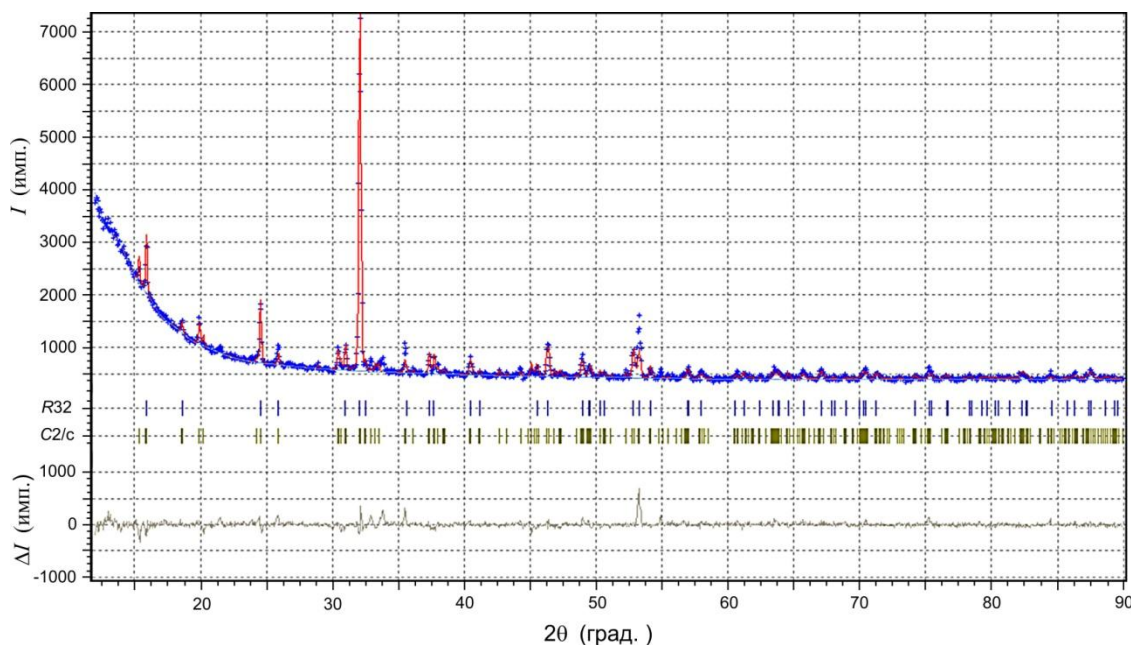
 $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$ 

Рис. В.1. Дифрактограма порошкового зразка  $\text{LaCr}_3(\text{VO}_3)_4$  –символи. Темна лінія – результати розрахунку за методом Рітвельда. Вертикальні штрихи – положення брегівських рефлексів для  $R32$  та  $C2/c$  фаз. Сіра лінія – різниця між експериментальними даними та розрахунком.

Таблиця В.1. Координати атомів, температурні фактори, параметри ґратки та R-фактори отримані для R32 фази  $LaCr_3(BO_3)_4$  при 300 К.

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	B ( $\text{\AA}^2$ )
La	0	0	0	0,2685
Cr	0,5562	0	0	0,2685
B1	0	0	0	0,1579
B2	0,4430	0	0,5	0,0790
O1	0,9099	0	0,5	0,3150
O2	0,5468	0	0,5	0,5527
O3	0,4378	0,1280	0,4873	0,3948
$37\pm 2$ мас.%; $a = b = 9,536\pm 0,002$ $\text{\AA}$ and $c = 7,556\pm 0,002$ $\text{\AA}$ , $R_{wp} = 6,63\%$ ; $R_{exp} = 3,70\%$ ; GoF = 3,21				

Таблиця В.2. Координати атомів, температурні фактори, параметри ґратки та R-фактори отримані для C2/c структури  $LaCr_3(BO_3)_4$  при 300 К.

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	B ( $\text{\AA}^2$ )
La	0	0,0324	0,2500	0,3869
Cr1	0	0,5907	0,2500	0,2053
Cr2	0,0551	0,2553	0,5200	0,0869
B1	0,1940	0,3200	0,2220	0,3316
B2	0,2510	0,0230	0,0004	0,5685
O1	0,2000	0,5380	0,7450	0,4895
O2	0,2400	0,1200	0,4900	0,3711
O3	0,1200	0,2170	0,1400	0,4579
O4	0,4000	0,0910	0,0720	0,0790
O5	0,3200	0,2360	0,3000	0,5606
O6	0,3900	0,4030	0,0740	0,0869
$63\pm 3$ мас.%; $a = 7,474\pm 0,002$ $\text{\AA}$ ; $b = 9,550\pm 0,002$ $\text{\AA}$ ; $c = 11,477\pm 0,002$ $\text{\AA}$ ; $\beta = 104,0^\circ$ $R_{wp} = 6,63\%$ ; $R_{exp} = 3,70\%$ ; GoF = 3,21				

### $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$

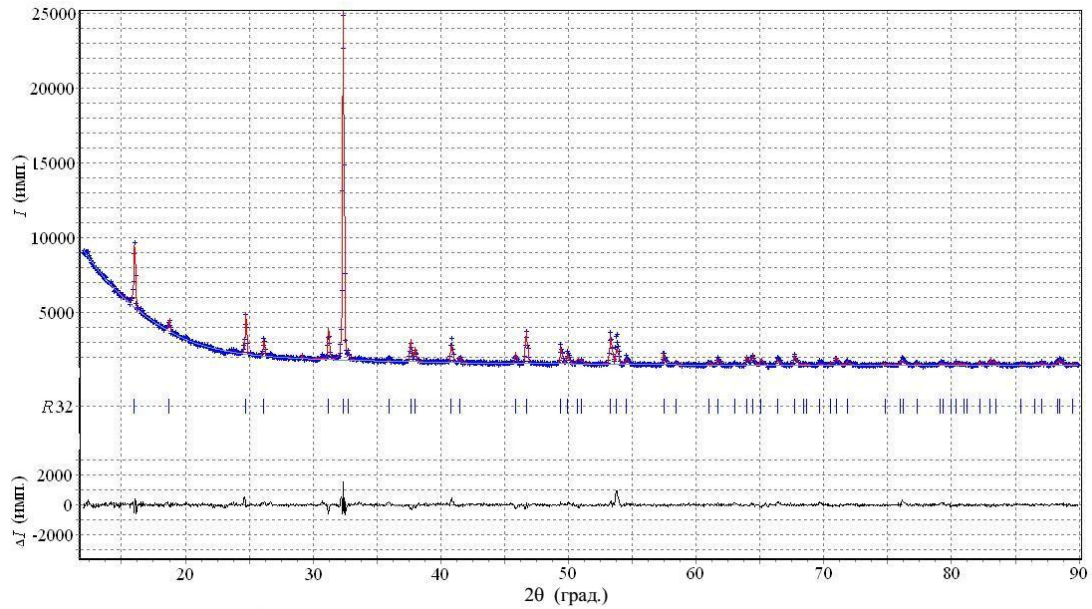


Рис. В.2. Дифрактограмма порошкового зразка  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  – символи. Темна лінія у верхній частині рисунка – результати розрахунку за методом Рітвельда. Вертикальні штрихи – положення бреггівських рефлексів для R32 фази. Чорна лінія внизу – різниця між експериментальними даними та розрахунком.

Таблиця В.3. Координати атомів, температурні фактори, параметри ґратки та R-фактори отримані для порошкового зразка  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при 300 К.

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	B ( $\text{Å}^2$ )
Tb	0	0	0	0,3541
Cr	0,5561	0	0	0,2685
B1	0	0	0	0,1579
B2	0,4430	0	0,5	0,1579
O1	0,8532	0	0,5	0,3158
O2	0,5852	0	0,5	0,5527
O3	0,4639	0,1512	0,4968	0,3948
Просторова група R32, $a = b = 9,468 \pm 0,002 \text{ Å}$ and $c = 7,489 \pm 0,002 \text{ Å}$ $R_{\text{wp}} = 4,48\%$ , $R_{\text{exp}} = 2,87\%$ , $\text{GoF} = 1,56$				



### DyCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

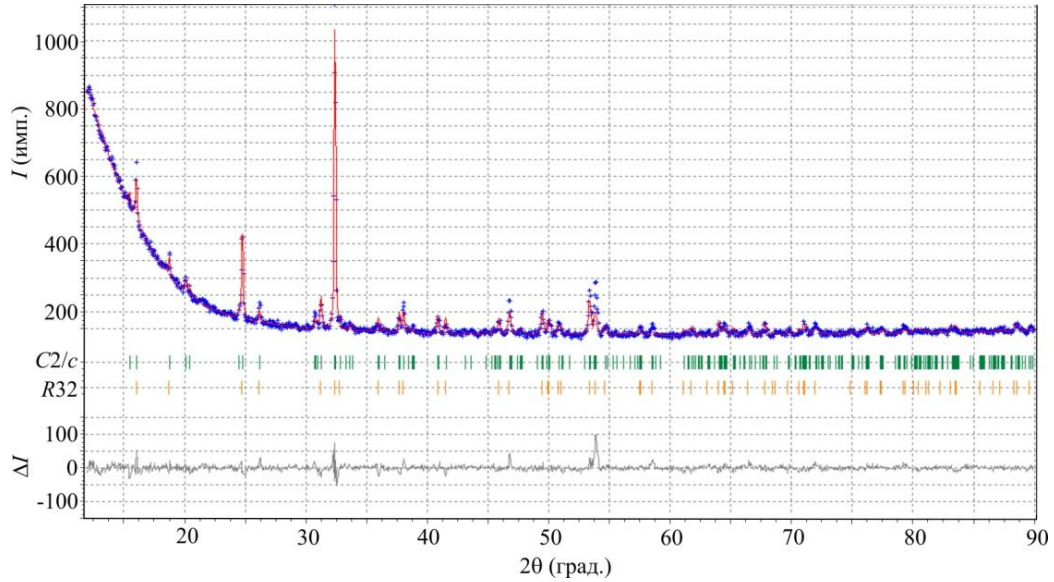


Рис. В.3. Дифрактограмма порошкового зразка DyCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> –символи. Темна лінія – результати розрахунку за методом Рітвельда. Вертикальні штрихи – положення бреггівських рефлексів для R32 та C2/c фаз. Сіра лінія – різниця між експериментальними даними та розрахунком.

Таблиця В.4. Координати атомів, температурні фактори, параметри ґратки та R-фактори отримані для R32 фази DyCr<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> при 300 К.

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	B (Å <sup>2</sup> )
Dy	0	0	0	0,2685
Cr	0,5569	0	0	0,2685
B1	0	0	0	0,1579
B2	0,4430	0	0,5	0,0790
O1	0,8540	0	0,5	0,3158
O2	0,5890	0	0,5	0,5527
O3	0,4600	0,1520	0,5240	0,3948
49±3 мас.%; $a = b = 9,461 \pm 0,002$ Å and $c = 7,556 \pm 0,002$ Å, $R_{wp} = 4,70\%$ ; $R_{exp} = 7,10\%$ ; GoF = 0,44				

Таблиця В.5. Координати атомів, температурні фактори, параметри ґратки та R-фактори отримані для C2/c структури  $DyCr_3(BO_3)_4$  при 300 К.

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	B ( $\text{\AA}^2$ )
Dy	0	0,0400	0,2500	0,3869
Cr1	0	0,6090	0,2500	0,2053
Cr2	0,041	0,2500	0,5210	0,0869
B1	0,1940	0,3200	0,2220	0,3316
B2	0,2510	0,0230	0,0004	0,5685
O1	0,2000	0,5380	0,7450	0,4895
O2	0,2400	0,1200	0,4900	0,3711
O3	0,1200	0,2170	0,1400	0,4579
O4	0,4000	0,0910	0,0720	0,0790
O5	0,3200	0,2360	0,3000	0,5606
O6	0,3900	0,4030	0,0740	0,0869
<p>51±3 мас.%;  <math>a = 7,394 \pm 0,002 \text{ \AA}</math>; <math>b = 9,450 \pm 0,002 \text{ \AA}</math>; <math>c = 11,357 \pm 0,002 \text{ \AA}</math>; <math>\beta = 103,9^\circ</math>  <math>R_{wp} = 4,70\%</math>; <math>R_{exp} = 7,10\%</math>; GoF = 0,44</p>				

## ДОДАТОК Г

## ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІТНОГО ВНЕСКУ В ТЕПЛОЄМНІСТЬ

КРИСТАЛІВ  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$  З  $\text{R} = \text{La, Gd, Tb, Dy}$ 

Для визначення магнітного вкладу в теплоємність кристалів  $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$  з  $\text{R} = \text{La, Gd, Tb, Dy}$  було зроблено припущення, що вище 2 К теплоємність кристалів вищезазначених сполук складається лише з двох доданків: магнітної та ґраткової теплоємностей. Ґратковий внесок був розрахований за допомогою виразу (Г.1), використавши припущення, що магнітний внесок вище 50–60 К нехтовно малий. Апроксимуючи експериментальні залежності  $C(T)$  в діапазоні 50–300 К були отримані значення параметрів  $\theta_D$  і  $\theta_i$ . Початкові значення температур Ейнштейна  $\theta_i$  та кількість мод  $n_i$  були визначені ґрунтуючись на результатах інфрачервоної та раманівської спектроскопії РЗ боратів [41,74-76,113]. Під час апроксимації варіювалися лише  $\theta_D$  та перші чотири  $\theta_i$

$$C_{lat} = kN_A \left[ 3n_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \sum_{i=1}^7 n_i \left( \frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_i}{T}}}{(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1)^2} \right] \quad (\text{Г.1})$$

Тут  $k$  – стала Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро,  $\theta_D$  та  $\theta_i$  – температури Дебая та Ейнштейна,  $n_D$  і  $n_i$  – кількість відповідних мод коливань. Перший доданок в (Г.1) описує внесок в теплоємність ґратки від акустичних фононів, а другий – від оптичних фононів. В таблиці Г.1 приведені параметри  $n_D$ ,  $\theta_D$ ,  $n_i$ ,  $\theta_i$  для хромоборатів з La, Gd, Tb та Dy.

Таблиця Г.1. Параметри  $n_D$ ,  $\theta_D$ ,  $n_i$ ,  $\theta_i$ , які використовувались для розрахунку ґраткової теплоємності хромоборатів з La, Gd, Tb та Dy.

R	D	i	1	2	3	4	5	6	7	
ДЛЯ всіх R	$n_D$	3	$n_i$	3	21	9	8	4	4	8
La	$\theta_D$ , К	199	$\theta_i$ , К	140	388	730	996	1088	1395	1843
Gd	$\theta_D$ , К	192	$\theta_i$ , К	128	411	681	996	1088	1395	1843
Tb	$\theta_D$ , К	229	$\theta_i$ , К	135	422	725	996	1088	1395	1843
Dy	$\theta_D$ , К	197	$\theta_i$ , К	127	427	681	994	1088	1395	1843

## ДОДАТОК Д

**МАГНІТНА ТЕПЛОЄМНІСТЬ ГЕЙЗЕНБЕРГІВСЬКОГО ЛАНЦЮЖКА  
ВЗАЄМОДІЮЧИХ СПІНІВ  $S = 3/2$**

В роботі [187] розрахована магнітна теплоємність гейзенбергівського ланцюжка спінів для  $S$  від  $1/2$  до  $5/2$  з феромагнітною та антиферомагнітною взаємодією ( $J$ ) в ланцюжку. Результати представлені у вигляді таблиці. Тут наведено тільки результат для  $S = 3/2$  у безрозмірному вигляді  $C_{\text{mag}}/R(kT/J)$ .

Таблиця Д.1. Теплоємність гейзенбергівського ланцюжка  $S = 3/2$  для феромагнітної (ФМ) та антиферомагнітної (АФМ) взаємодії в ланцюжку.

$ kT/J $	$C_{\text{mag}}/R$		$ kT/J $	$C_{\text{mag}}/R$	
	ФМ	АФМ		ФМ	АФМ
0,4	0,166		5	0,339738	0,47063
0,5	0,183		6	0,284982	0,379621
0,6	0,199		7	0,237640	0,306571
0,7	0,214	0,15	8	0,198853	0,249882
0,8	0,229	0,19	9	0,167638	0,206107
0,9	0,243	0,227	10	0,142563	0,172119
1,0	0,256	0,267	12	0,105894	0,124240
1,2	0,284	0,355	14	0,081252	0,093315
1,4	0,310	0,440	16	0,064091	0,072406
1,6	0,337	0,510	18	0,051738	0,057696
1,8	0,3602	0,560	20	0,042586	0,046992
2,0	0,3810	0,600	25	0,027981	0,030288
2,5	0,4142	0,650	30	0,019738	0,021088
3,0	0,42332	0,648	35	0,014650	0,015507
3,5	0,41429	0,6172	40	0,011296	0,011873
4,0	0,393992	0,5720	50	0,007296	0,007593
4,5	0,367915	0,5213	60	0,005096	0,005268

## ДОДАТОК Е

ЩОДО ОБМІННОЇ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ ІОНАМИ  $\text{Cr}^{3+}$  В ОКТАЕДРИЧНОМУ КИСНЕВОМУ ОТОЧЕННІ З ДВОМА СПІЛЬНИМИ  $\text{O}^{2-}$ 

Для іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , які розташовані в октаедричному кисневому оточенні та мають два спільних іона  $\text{O}^{2-}$  ( $90^\circ$  топологія взаємодії), характерні чотири внески в обмінну взаємодію: пряма (а), та три (б), (с), (д) непрямі (суперобмін) взаємодії [66-69,188] (Рис. Е.1, А). Внески (а) та (б) є антиферомагнітними, а (с) і (д) – феромагнітними. Величина прямої взаємодії є домінуючою для малих відстаней між іонами хрому, але дуже швидко зменшується зі збільшенням  $d_{\text{Cr-Cr}}$ , що призводить до зміни знаку сумарної взаємодії при цьому (Рис. Е.1, Б).

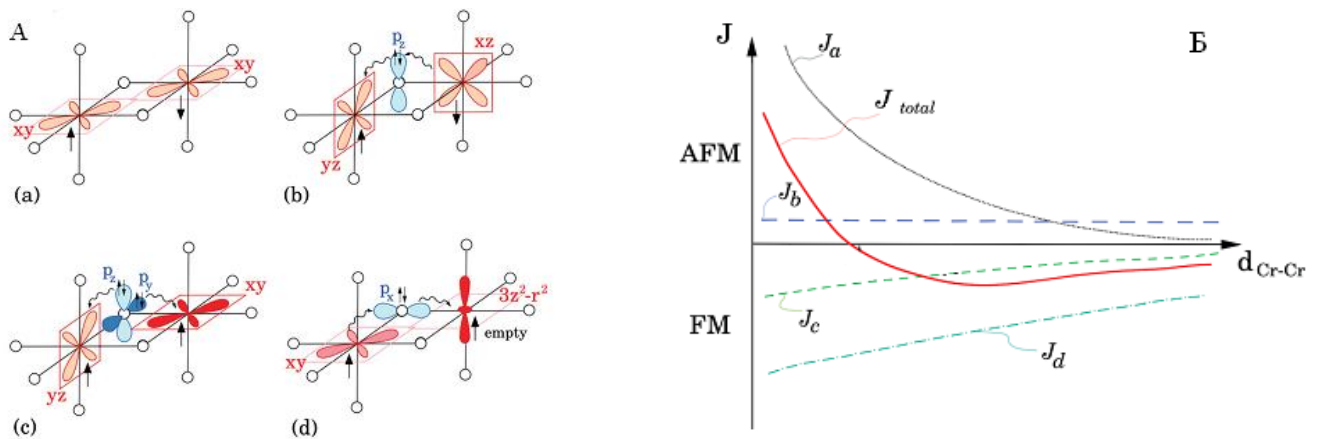


Рис. Е.1. Схематичне зображення внесків в обмінну взаємодію між іонами  $\text{Cr}^{3+}$  у октаедричному кисневому оточенні з двома спільними  $\text{O}^{2-}$  – А (іони хрому розташовані в місті перетину трьох прямих ліній, іони кисню зображені кульками, стрілками позначено орієнтацію спінів), та залежності цих внесків від відстані між  $\text{Cr}^{3+}$  – Б [188].

Використовуючи літературні дані [189-207], було побудовано залежність обмінної взаємодії між іонами  $\text{Cr}^{3+}$  в октаедричному кисневому оточенні з двома спільними  $\text{O}^{2-}$  від відстані між іонами хрому  $d_{\text{Cr-Cr}}$  (Рис. Е.2). Видно, що у випадку РЗ хромоборатів ( $3,07 \text{ \AA} < d_{\text{Cr-Cr}} < 3,10 \text{ \AA}$ ) внутрішньоланцюжкова обмінна взаємодія повинна бути антиферомагнітною з величиною від 0,5 до 5 К.

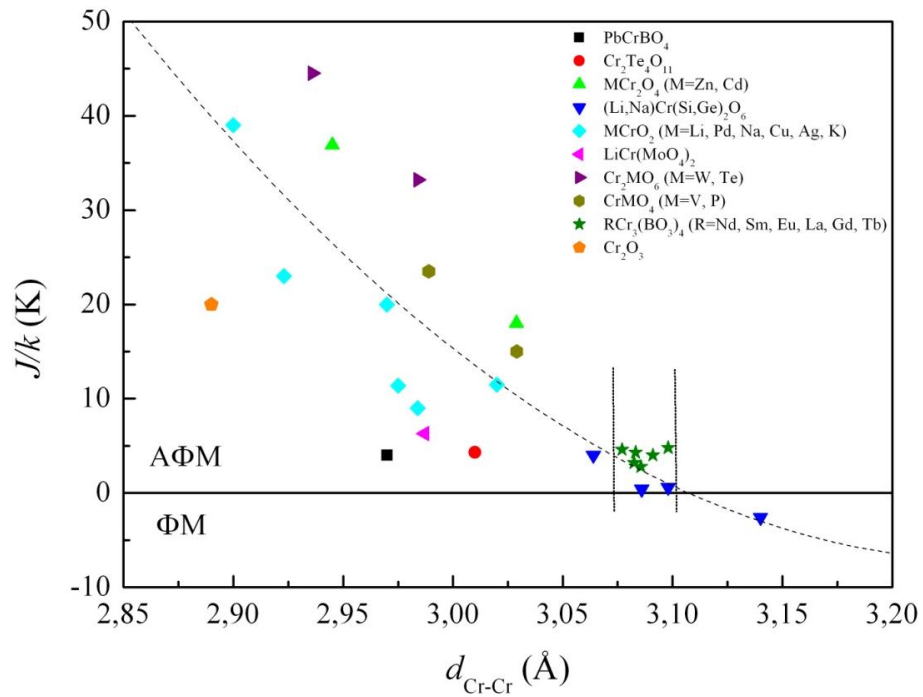


Рис. Е.2.  $\text{Cr-Cr}$  обмінна взаємодія як функція відстані між іонами  $\text{Cr}^{3+}$  у октаедричному кисневому оточенні з двома спільними іонами  $\text{O}^{2-}$ . Штрихова лінія демонструє загальну тенденцію поведінки  $J(d_{\text{Cr-Cr}})$ . Вертикальними пунктирними лініями показано діапазон  $d_{\text{Cr-Cr}}$ , характерний для РЗ хромоборатів.

Таблиця Е.1. Структурні та магнітні дані для деяких оксидів, що мають у своєму складі  $\text{CrO}_6$  октаедри, пов'язані між собою спільним ребром.

Сполука	$d_{\text{Cr-Cr}}$ (Å)	$d_{\text{Cr-O}}$ (Å)	$\angle\text{Cr-O-Cr}$ (°)	$J/k$ (K)	$T_N$ (K)	$\theta$ (K)	$\mu$ ( $\mu_B/\text{Cr}$ )	Посилання
$\text{PbCrBO}_4$	2.97	1,94; 2,031	99,8; 94,0	4	8	-45	3,7	[189, 190]
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ $\text{CdCr}_2\text{O}_4$	2,9450 3,0289	2,0825 2,1418	90 90	36,9 21,7	12,5 7,8	-390 -71	- -	[191, 192]
$\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$ $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$	3,064 3,086 3,098 3,140	1,992 1,993 1,995 2,004	98,3 99,6 100,2; 98,7 101,2	4 0,4 0,6 -2,6	11 3 3,7 6( $T_C$ )	-28,7 -0,3 -5,7 +13	3,7 3,7 3,7 3,7	[193-196]
$\text{LiCrO}_2$ $\text{PdCrO}_2$ $\text{NaCrO}_2$ $\text{CuCrO}_2$ $\text{AgCrO}_2$ $\text{KCrO}_2$	2,900 2,923 2,970 2,975 2,984 3,020	- - - - - -	94,2 - 95,3 96,6 96,6 96,8	39 23 20 11,4 9 11,5	62 108 46 27 34 4,2	-700 -500 -290 -199 -168 -160	- - - 3,88 3,94 -	[197-199]

Сполука	$d_{\text{Cr-Cr}}$ (Å)	$d_{\text{Cr-O}}$ (Å)	$\angle\text{Cr-O-Cr}$ (°)	$J/k$ (K)	$T_N$ (K)	$\theta$ (K)	$\mu$ ( $\mu_B/\text{Cr}$ )	Посилання
$\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$	2,987	1,939; 1,969	99,7	6,3	-	-79	-	[200]
$\text{Cr}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	3,01	1,99	102	4,3	-	-	-	[201-203]
$\text{Cr}_2\text{TeO}_6$	2,9840	1,934-1,908	98,68	33,2	93	-	3,4	
$\text{Cr}_2\text{WO}_6$	2,9360	1,964-1,897	97,98	44,5	45	-	3,6	
$\text{CrVO}_4$	2,9890	-	97,7	22; 25	50	-214	-	[204-206]
$\text{CrPO}_4$	3,0290	-	97,9	20	23	-80	3,9	
$\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$	3,091	1,985; 1,996	101,46; 102,27	4	8	-26	3,87	[3,6, 11, 157, 159, 160]
$\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$	3,086	1,982; 1,994	101,38; 102,18	2,8	7,8	-	-	
$\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$	3,077	1,984; 1,995	101,46; 102,26	4,6	9,8	-21,9	3,99	
$\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$	3,083	1,98; 1,991	101,46; 102,26	3,2	8,8	-8	3,87	
$\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$	3,083	1,98; 1,992	101,43; 102,24	4,3	7,15	+7	3,87	
$\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$	3,099	1,99; 2,007	101,52; 102,33	4,8	8,8	-23	3,86	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2,89	2,02; 1,97	93.1	19	306	-430	3.8	[207]