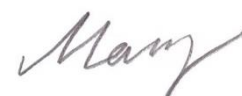


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ФИЦ КНЦ СО РАН)

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской  
академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН  
(ИФ СО РАН)

На правах рукописи



Колков Максим Игоревич

**СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x=0$  и  $0.1$ ) И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МАГНИТНЫХ, РЕЗОНАНСНЫХ И  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

01.04.07 –Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук

Научный руководитель  
д.ф.-м. н. Панкрац А.И.

Красноярск– 2019

## Содержание

Содержание.....	2
Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Редкоземельные ферробораты со структурой хантита.....	11
1.2 Редкоземельные ортоферриты.....	12
1.3 Двухслойные манганиты лантана.....	13
1.4 Кристаллы со структурой перовскита $\text{BiMnO}_3$ и $\text{BiCrO}_3$ .....	13
1.5 Кристаллы ортоборатов семейства $\text{PbMBO}_4$ .....	15
1.5.1 Кристаллическая структура $\text{PbMBO}_4$ .....	15
1.5.2 Магнитные свойства $\text{PbFeVO}_4$ .....	18
1.5.3 Магнитные свойства $\text{PbCrVO}_4$ .....	21
1.5.4 Магнитные свойства $\text{PbMnVO}_4$ .....	22
Выводы и формулировка цели и задач работы.....	23
Глава 2. Выращивание монокристаллов ортоборатов марганца в системе окислов $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ .....	25
2.1 Синтез монокристаллов ортоборатов марганца $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ .....	25
2.2 Рентгеновская характеристика монокристаллов.....	27
2.3 Определение содержания железа в кристаллах $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ .....	29
Глава 3. Исследование физических свойств монокристалла $\text{PbMnVO}_4$ .....	31
3.1 Статические магнитные свойства.....	31
3.2 Ферромагнитный резонанс в $\text{PbMnVO}_4$ .....	37
3.3 Природа ферромагнетизма и сильной магнитной анизотропии в монокристалле $\text{PbMnVO}_4$ .....	41
Глава 4. Особенности магнитного фазового перехода в $\text{PbMnVO}_4$ , обусловленные квазиодномерным характером магнитной структуры.....	46
4.1 Экспериментальные результаты.....	46
4.2 Обсуждение. Роль одномерного характера магнитной структуры в размытии фазового перехода.....	49
Глава 5. Формирование ферримагнито-подобной структуры при частичном замещении в кристалле $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ ( $x \approx 0.1$ ).....	63
5.1 Статические магнитные свойства $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ .....	63
5.2 Ферромагнитный резонанс (ФМР) $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ .....	68
5.3 Исследование теплоёмкости монокристалла $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ .....	74
Заключение.....	78
6. Список литературы.....	80



## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Огромное количество природных минералов с различными структурными и магнитными свойствами являются неисчерпаемым источником для исследований у материаловедов, физиков, магнитологов. Для полного понимания кристаллической и магнитной структуры у объекта исследований не должно быть случайных, несистематичных включений, так как это усложняет процесс анализа и понимания полной картины физических свойств. Для этого в лабораторных условиях получают аналоги минералов с контролируемым химическим составом. При синтезе некоторых соединений иногда складывается такая ситуация, что природное соединение имеет слишком высокую температуру плавления, либо среда, в которой получается минерал, является слишком труднопроизводимой: высокие давления синтеза, опасное газовое окружение (газообразный водород или сильноокислая среда, например), поэтому в состав вводят замещающий ион, как, например, было сделано в случае минерала *меланотекита*  $Pb_2Fe_2Si_2O_9$  [1], в котором кремний был заменен на более легкоплавкий ион германия, и было получено и изучено соединение  $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$  [2]. Исследования минералов, синтезированных в лабораторных условиях, можно проводить на поликристаллических и монокристаллических образцах. У каждого из этих путей есть свои достоинства и недостатки. Однако для получения достоверной магнитной структуры, например, при сильной анизотропности, более надежно проводить исследования на монокристаллах, так как в случае поликристалла получается некая усредненная картина. Кроме того, некоторые экспериментальные методы исследования, обладающие большой информативностью, чрезвычайно трудно или даже невозможно использовать для изучения высокоанизотропных поликристаллов, примером таких методов с высокой избирательностью к качеству образцов является метод магнитного резонанса.

Воспроизведение минеральных аналогов в лабораторных условиях затруднительно в силу того, что в составе исходных соединений содержатся

тугоплавкие компоненты, такие как окись кремния. Для снижения температуры плавления искомого состава, как правило, используются более легкоплавкие элементы, что позволяет получить схожее изоморфное соединение с одинаковой кристаллической структурой. Еще одним способом понижения температуры плавления является использование низкоплавких оксидов, играющих роль растворителя при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Обычно при синтезе монокристаллов раствор-расплавным методом в качестве растворителей используются оксиды  $V_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $PbF_2$  [2] и их сочетания. Для обеспечения максимальной чистоты монокристаллов ИФ КНЦ СО РАН получила развитие разновидность этого метода, названная псевдо-раствор-расплавным методом [2]. Особенность этого метода состоит в том, что в качестве растворителей могут использоваться только те из вышеперечисленных соединений, которые входят в химический состав синтезируемых кристаллов. Это позволяет исключить возможное загрязнение монокристаллов посторонними примесями. Другими словами, мы сознательно ограничили выбор монокристаллов теми оксидными соединениями, в состав которых входят вышеназванные растворители. Этим методом в лаборатории РСМУВ в последние годы были успешно выращены:  $CuV_2O_4$  [3],  $Cu_3V_2O_6$  [4],  $Bi_2CuO_4$  [5],  $MnGeO_3$  [6],  $Pb_3Mn_7O_{15}$  [7],  $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$  [2] и другие монокристаллы.

Интерес, побудивший начать поиск технологии получения новых и ранее неисследованных в магнитном отношении монокристаллов, связан с использованием различных ионов переходных металлов в ключевой кристаллографической позиции, что позволяет (i) изменять анизотропные свойства магнитной структуры либо (ii) кардинально изменять тип магнитного упорядочения: ферромагнитный, ферримагнитный, антиферромагнитный.

Примером группы (i) таких соединений являются широко известные с середины прошлого века кристаллы ферритов со структурой минерала шпинели [8], в которых замещение иона железа другими переходными металлами или даже диамагнитными ионами позволяет в широких пределах варьировать анизотропные свойства этих материалов, а также величину намагниченности

насыщения. Другим представителем этой группы материалов, широко исследуемых в настоящее время, являются кристаллы редкоземельных ферроборатов со структурой минерала хантита [9], в которых редкоземельный ион кардинально меняет анизотропные свойства кристаллов этой группы.

Примером (ii) группы соединений является сравнительно недавно найденное семейство кристаллов с общей формулой  $PbMBO_4$  [10-15] ( $M^{3+} = Mn, Fe, Cr, Al, Ga$ ). Исследования на поликристаллах [11] показали, что в зависимости от сорта иона переходного металла в этих кристаллах формируется коллинеарная антиферромагнитная структура при  $M=Fe$ , скошенная антиферромагнитная структура для  $M=Cr$  и ферромагнитная в случае  $M=Mn$ .

Такое свойство этого семейства кристаллов является почти уникальным и вызывает большой интерес. В то же время имеющиеся в литературе данные по магнитным свойствам этих соединений получены на поликристаллических образцах не очень хорошего качества и по этой причине являются малоинформативными, а в отдельных случаях и ошибочными. Поэтому в лаборатории резонансных свойств магнитоупорядоченных веществ ИФ СОРАН были начаты работы по выращиванию монокристаллов этого семейства для детального исследования их физических свойств.

Дополнительной мотивацией к исследованию этого семейства кристаллов стало наличие в составе химических элементов иона  $Pb^{2+}$ , обладающего стереохимическим свойством. Этот ион, как и ион  $Bi^{3+}$ , является стереохимическим с парой  $6s^2$ -электронов, характеризующейся высокой поляризованностью и сильным предпочтением к необычной координации. В частности, такие ионы имеют тенденцию формировать вокруг себя полиэдр без центра инверсии: стереохимический ион сдвигается к одному из анионов полиэдра. Кристаллические структуры с такими искажениями часто сопровождаются интересными физическими свойствами, в том числе ферроэлектрическими, нелинейно-оптическими, релаксационными.

Первым объектом изучения в этом семействе были монокристаллы коллинеарного антиферромагнетика  $PbFeBO_4$  [16]. Для обеспечения этих

исследований в Институте физики СО РАН была разработана технология синтеза монокристаллов высокого качества и с размерами, достаточными для экспериментальных исследований. Изучение магнитных свойств этих монокристаллов позволили уточнить температуру магнитного фазового перехода и некоторые другие магнитные параметры и отказаться от ошибочных заключений, сделанных при исследовании поликристаллических образцов. В частности, при исследовании магнитных свойств монокристаллического  $\text{PbFeVO}_4$  не подтвердились признаки квазиодномерного характера магнитной структуры, о которых говорили авторы предыдущих исследований на поликристаллах [11]. Были также обнаружены магнитодieleктрические аномалии в области магнитного фазового перехода, свидетельствующие о взаимосвязи магнитной и электрической подсистем кристалла.

Первые исследования магнитных свойств кристаллов семейства  $\text{PbMVO}_4$  констатируют факт уникальности кристалла с  $M=\text{Mn}$ , который является единственным ферромагнетиком в этом семействе, но ничего не говорят о причинах формирования ферромагнитной структуры в этом соединении. Открытым также остается вопрос о влиянии цепочечного характера кристаллической структуры на размерность магнитной структуры кристаллов семейства  $\text{PbMVO}_4$ , среди которых кристаллы с  $M=\text{Cr}$  имеют явные признаки квазиодномерности магнитной структуры [11], а магнитная структура  $\text{PbFeVO}_4$  по данным работы [16] является, скорее всего, трехмерной.

Можно предположить, что смешивание ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитной подсистеме кристалла  $\text{PbMVO}_4$  приведет к формированию более сложной магнитной структуры, поскольку магнитные структуры исходных незамещенных кристаллов  $\text{PbMnVO}_4$  и  $\text{PbFeVO}_4$  формируются обменными взаимодействиями противоположных знаков. Причем, для установления тенденции изменения магнитной структуры кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  удобно начать такое исследование с относительно слабого частичного замещения ионами железа в подсистеме ионов марганца.

Все вышесказанное позволяет сформулировать **цель работы**: исследовать особенности ферромагнитного состояния в кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  с цепочечной кристаллической структурой и трансформацию магнитной структуры кристалла при частичном замещении ионов марганца ионами железа.

Для достижения цели необходимо было решить **следующие задачи**:

1. Провести поиск технологического режима для роста монокристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x=0; 0.1$ ) с размерами, достаточными для проведения экспериментальных исследований.
2. Провести исследование статических магнитных свойств полученных монокристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0; 0.1$ ).
3. Провести исследование ферромагнитного резонанса в монокристаллах  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0; 0.1$ ) в широком интервале частот и магнитных полей.
4. Провести исследование температурных зависимостей теплоемкости монокристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0; 0.1$ ) в магнитных полях разной величины.
5. Исследовать влияние частичного замещения ионов марганца ионами железа на магнитную структуру и магнитоанизотропные свойства кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x \approx 0.1$ ).

**Научная новизна.** В работе впервые выращены монокристаллы ортоборатов марганца  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0, 0.1$ ) с размерами, достаточными для исследования физических свойств, на которых были впервые исследованы их резонансные и магнитоанизотропные свойства. Соединение с частичным замещением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{3+}$  получено и исследовано впервые. Установлено, что Ян-Теллеровский характер иона  $\text{Mn}^{3+}$  является причиной как ферромагнитного обменного взаимодействия между ионами марганца в цепочках, так и сильной магнитной анизотропии, обнаруженной в кристаллах с  $x=0$  и  $0.1$ . Значительные поля магнитной анизотропии определяют большие величины начального расщепления в спектре ФМР при  $T = 4.2$  К, равные 112 ГГц и 121.5 ГГц для чистого и замещенного кристаллов, соответственно. Установлено, что при частичном замещении марганца ионами железа в кристалле образуется ферримагнито-подобная структура, в которой магнитные моменты ионов



марганца и железа образуют две ферромагнитные подсистемы, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием. Обнаружено, что при намагничивании в одном из трудных направлений при достижении критического значения магнитного поля происходит спин-ориентационный переход первого рода.

**Практическая значимость.** Отработанная технология выращивания монокристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  псевдо-раствор-расплавным методом, обеспечивающая кристаллы высокого качества, обладает несомненной практической ценностью.

Полученные в диссертации экспериментальные данные, в частности, параметры сильной магнитной анизотропии кристаллов ортобората марганца и материалов на его основе, могут быть использованы как достоверный справочный материал, характеризующий магнитные и термодинамические свойства монокристаллов ортоборатов. Рекомендации и выводы, сделанные в работе, могут быть использованы в дальнейшем для планирования и проведения экспериментальной работы по изучению физических свойств марганецсодержащих и других оксидных соединений. Обнаруженные экспериментально новые физические явления (например, ориентационный переход, обнаруженный при намагничивании монокристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  в одном из трудных направлений) послужили основой для цикла теоретических работ, описывающих магнитные свойства ферромагнетиков с различными направлениями локальных осей анизотропии для ионов в разных кристаллографических позициях.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Отработана технология синтеза монокристаллов семейства  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  высокого качества с размерами, достаточными для проведения комплексных исследований физических свойств.
2. В кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  ферромагнитное взаимодействие в цепочках и сильная магнитная анизотропия обусловлены статическим эффектом Яна-Теллера иона  $\text{Mn}^{3+}$ .

3. Сильная анизотропия приводит к необычно высокому для ферромагнетика значению щели в спектре ФМР, равной 112 ГГц при  $T = 4.2$  К для  $\text{PbMnVO}_4$ .

4. Квазиодномерный характер магнитной структуры  $\text{PbMnVO}_4$  приводит к протяженному температурному интервалу существования магнитного вклада в теплоемкость выше температуры Кюри  $T_C$  даже в отсутствие магнитного поля и сильному различию  $T_C$  и парамагнитной температуры Кюри  $\theta$ .

5. Исходя из величин  $T_C$  и  $\theta$ , сделаны оценки суммарных параметров обменного взаимодействия внутри цепочки  $2J \approx 40.4$  К и между цепочками  $4J' \approx 8.8$  К.

6. При частичном замещении ионов марганца ионами железа намагниченность насыщения кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  уменьшается из-за формирования ферримагнито-подобной структуры, в которой магнитные моменты ионов железа и марганца образуют ферромагнитные подсистемы, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием.

7. При намагничивании вдоль ромбической оси  $b$  обнаружен ориентационный магнитный переход первого рода, при котором вектор намагниченности при достижении критического магнитного поля скачком поворачивается к направлению поля.

**Личный вклад автора.** Автором, совместно с научным руководителем, была сформулирована тема диссертации, поставлены цели и задачи исследования и проведена интерпретация экспериментальных данных. Автором была разработана и применена технология по выращиванию монокристаллов чистого и частично замещенного ортобората марганца, проведены измерения магниторезонансных свойств кристаллов. Также автор проделал обработку полного набора полученных экспериментальных данных и их анализ.

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в 10 печатных работах, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 6 публикаций в сборниках трудов конференций и тезисов докладов на международных конференциях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих мероприятиях: Всероссийская конференция студентов физиков и молодых ученых «ВНКСФ-21» (г. Омск, 2015г.), Международная конференция Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” «EASTMAG-2016» (г. Красноярск, 2016г.) и «EASTMAG-2019» (г. Екатеринбург, 2019 г.), Московский международный симпозиум по магнетизму «MISM-2017» (г. Москва, 2017г.), Московская международная конференция «НМММ-XXIII» (г. Москва, 2018г.), Международный 13-й Уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (г. Кыштым, 2019г.).

**Структура и объем работы:** работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, изложена на 89 страницах машинописного текста, включая 37 рисунков и 3 таблицы. Библиографический список включает 84 ссылки.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Цель обзора – обобщение данных о структурных и магнитных свойствах семейств изоморфных кристаллов, в которых магнитная структура или тип магнитного упорядочения существенно зависят от типа иона в определенной кристаллографической позиции.

### 1.1. Редкоземельные ферробораты со структурой хантита

Особый интерес в области физики магнитных явлений вызывают соединения, в которых можно влиять на тип магнитного упорядочения, изменяя магнитный ион, находящийся в ключевой кристаллографической позиции. Одним из примеров таких изоморфных веществ является семейство редкоземельных (РЗ) кристаллов  $RM_3(BO_3)_4$  со структурой минерала хантита  $CaMn_3(CO_3)_4$ , симметрия которых описывается пространственной нецентросимметричной группой  $R32$  ( $D_{3h}^7$ ).

В магнитном плане редкоземельные ферробораты являются антиферромагнетиками с двумя взаимодействующими магнитными подсистемами (редкоземельной и железной). Подсистема ионов железа упорядочивается при  $T_N = 30 - 40$  К. Редкоземельная подсистема поляризована обменным  $f-d$  взаимодействием и дает существенный вклад в магнитную анизотропию и ориентацию магнитных моментов. Еще одним из интересных свойств этого семейства боратов является магнитоэлектрический эффект, существенно зависящий от магнитной структуры кристалла.

Благодаря эффекту поляризации со стороны подсистемы железа, РЗ подсистема дает существенный вклад в общую магнитную анизотропию кристалла. В результате конкуренции с анизотропным вкладом подсистемы железа в кристаллах с  $R = Dy, Tb, Pr$ ) [17-21] устанавливается легкоосная антиферромагнитная структура, когда моменты ионов железа и РЗ ионов упорядочены вдоль тригональной оси  $c$ , либо легкоплоскостная структура ( $R = Nd, Sm, Eu, Er, Y$ ), когда моменты обеих подсистем упорядочены в плоскости  $ab$ , перпендикулярной оси  $c$  кристалла [22-28].

Магнитоанизотропные свойства редкоземельных кристаллов этого семейства определяются совместными вкладами обеих подсистем. Магнитные свойства ферробората  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , в котором имеется только одна подсистема – ионов железа, показывают, что вклад железной подсистемы характеризуется анизотропией типа «легкая плоскость». В ферроборатах с  $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}$  вклады редкоземельных ионов усиливают легкоплоскостные свойства этих кристаллов. В легкоосных ферроборатах редкоземельные ионы Pr [17], Tb [18-19], Dy [20-22] дают преобладающий вклад в общую анизотропию кристалла и стабилизируют ориентацию магнитных моментов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и соответствующих РЗ ионов вдоль тригональной оси  $c$ . В кристаллах с Ho и Gd легкоосные анизотропные вклады редкоземельных ионов сравнимы по энергии с легкоплоскостным вкладом подсистемы железа, однако температурные зависимости вкладов различаются, в результате конкуренции вкладов в этих кристаллах происходят спонтанные спин-переориентационные переходы при  $T = 5 \text{ K}$  (Ho [26]) и  $T = 10 \text{ K}$  (Gd [28]).

## 1.2. Редкоземельные ортоферриты

Похожая ситуация с сильной чувствительностью магнитоанизотропных свойств к типу парамагнитного иона в ключевой кристаллографической позиции кристалла наблюдается еще в одном обширном классе редкоземельных магнетиков – ортоферритах  $\text{RFeO}_3$  с ионом  $\text{R}^{3+}$  - редкой земли или иттрия, относящихся к широкому классу соединений типа  $\text{ABO}_3$ , обладающих искаженной структурой перовскита  $\text{CaTiO}_3$  [29]. Замена иона кальция в перовските на трехвалентные редкоземельные ионы, имеющие гораздо меньший радиус, приводит к существенным искажениям идеальной перовскитной структуры с понижением ее симметрии до  $\text{Pbnm}$  [30-32]. Как и в кристаллах редкоземельных ферроборатов со структурой хантита, обменное взаимодействие в подсистеме РЗ гораздо слабее, чем между ионами железа. Температура собственного упорядочения РЗ подсистемы находится в интервале  $3 \div 4 \text{ K}$ . Поэтому в широком интервале температур от  $10 \text{ K}$  она ведет себя, как

парамагнитная, которая, однако, поляризована обменным взаимодействием с упорядоченной подсистемой железа. В области высоких температур влияние ионов редкой земли незначительно. Однако при понижении температуры с ростом РЗ поляризационного вклада в энергию кристалла возникают существенные различия в поведении ортоферритов с разными редкоземельными ионами. Причина этого состоит в анизотропных свойствах редкоземельного иона, что дает дополнительные вклады как в антиферромагнитный момент, так и в энергию анизотропии кристалла. Как и в случае редкоземельных ферроборатов, конкуренция анизотропных вкладов РЗ ионов и Fe приводит к появлению в ряде кристаллов этого семейства ориентационных фазовых переходов [33-34].

### 1.3. Двухслойные манганиты лантана

Как уже отмечалось, при частичном или полном замещении одного парамагнитного иона другим могут измениться не только магнитоанизотропные свойства, но и тип магнитного порядка кристалла. В манганитах типа  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  со слоистой структурой, относящихся к ряду Раддлесдена-Поппера  $\text{R}_{2-2x}\text{A}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  с  $x = 2$  [35-37], наблюдается широкий спектр магнитных структур в пределах ограниченной области концентраций ( $0.3 < x < 0.5$ ). В области слабого допирования, около  $x = 0.3$ , при температуре ниже 10 К наблюдается коллинеарное антиферромагнитное упорядочение. В области  $x = 0.32-0.40$  данная группа относится к коллинеарным ферромагнетикам [36-38]. При замещениях  $x = 0.4-0.5$  магнитная структура  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  переходит из ферромагнитной в скошенную антиферромагнитную структуру [38-40].

### 1.4. Кристаллы со структурой перовскита $\text{BiMnO}_3$ и $\text{BiCrO}_3$

В отличие от рассмотренных в разделе 1.2 РЗ ортоферритов с перовскитной структурой с пространственной группой  $\text{Pnma}$ , кристаллы типа  $\text{ABO}_3$ , у которых в позиции А находится ион  $\text{Bi}^{3+}$ , а в позиции В – ион переходного металла, характеризуются дополнительными искажениями перовскитной кристаллической структуры [41, 42]. Соединения, содержащие ионы  $\text{Bi}^{3+}$ , могут быть отнесены к

безсвинцовым ферроэлектрическим, пьезоэлектрическим и мультиферроичным материалам. Кристаллы  $\text{BiMnO}_3$  и  $\text{BiCrO}_3$  являются изоструктурными, их кристаллическая структура характеризуется пространственной группой  $C2/c$  при комнатной температуре. Однако их магнитные структуры различны:  $\text{BiCrO}_3$  – скошенный антиферромагнетик с  $T_N = 111$  К и температурой спиновой переориентации  $T_{SR} = 72$  К [43-46], а  $\text{BiMnO}_3$  – единственный ферромагнетик в этом семействе, обладающий температурой Кюри  $T_C = 99$ – $101$  К [47-49]. В работе [50] изучена магнитная фазовая диаграмма (рис.1.1) соединений семейства  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ , которая демонстрирует трансформацию магнитных структур от ферромагнитной к антиферромагнитной при изменении степени замещения.

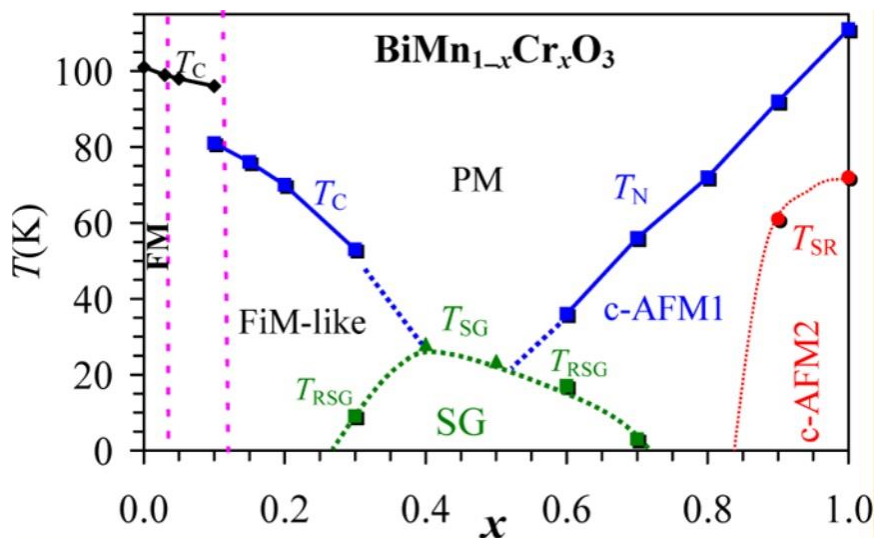


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма семейства  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

В случае с  $x = 0.9$  соединение имеет скошенное антиферромагнитное упорядочение, близкое к магнитной структуре чистого  $\text{BiCrO}_3$ , однако при разбавлении хрома марганцем происходит снижение  $T_N$  до 95 К и температуры ориентационного перехода  $T_{SR}$  до 61 К. Далее, по мере увеличения степени замещения ионами марганца, для  $x = 0.7, 0.8$  структура определяется также как скошенный антиферромагнетик, однако пропадает спиновая переориентация при  $T_{SR}$ . В интервале замещений  $0.3 < x < 0.7$  существуют переходные состояния с магнитным упорядочением спин – стекольного типа. Фазовая диаграмма с

областью замещений, в которой  $x < 0.3$ , наиболее интересна с точки зрения тематики диссертационной работы. В этой области замещений в образцах с  $x = 0.15, 0.2, 0.3$  в результате конкуренции между FM и AFM взаимодействиями возникают состояния с ферримагнито-подобными магнитными свойствами. Эти свойства объясняются в работе на основе ферримагнитной модели, в которой ферромагнитная подрешетка Cr антиферромагнитно связана с ферромагнитной подрешеткой Mn. По мере дальнейшего уменьшения степени замещения до  $x = 0.03, 0.05$  и с приближением к соединению  $\text{ViMnO}_3$  [51], появляются фазы с ферромагнитным типом магнитного упорядочения.

### **1.5. Кристаллы ортоборатов семейства $\text{PbMBO}_4$**

Ярким примером семейства изоструктурных соединений, в котором тип магнитного упорядочения зависит от типа магнитного иона, является семейство ортоборатов с формулой  $\text{PbMBO}_4$ . Авторы работы [10] синтезировали диамагнитные кристаллы с  $M = \text{Ga}$  и исследовали их кристаллическую структуру, общую для всего семейства  $\text{PbMBO}_4$ . Впоследствии та же группа авторов синтезировала поликристаллические ортобораты с  $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ , обладающие магнитным упорядочением. Авторам [11] удалось также синтезировать монокристаллические образцы с  $M = \text{Mn}$  и  $\text{Fe}$ , однако эти монокристаллы имели субмиллиметровые размеры и были пригодны только для структурных рентгеновских исследований. Все магнитные, термодинамические и нейтронографические исследования были выполнены на поликристаллических образцах. Другая группа авторов занималась исследованием замещений в семействе  $\text{PbAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VO}_4$ , результаты исследований показывают, что по мере замещения ионов алюминия марганцем происходит линейное искажение октаэдров  $\text{MO}_6$  [12-15]. Также авторами этих работ проведены исследования анизотропного температурного коэффициента теплового расширения методами ИК, рентгеновской и рамановской спектроскопии [12-15].

#### *1.5.1. Кристаллическая структура $\text{PbMBO}_4$*



Кристаллы  $\text{PbMnVO}_4$  относятся к ортоборатам с пространственной группой  $R\bar{3}m$ , с параметрами решетки  $a = 6.70 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.94 \text{ \AA}$ , и  $c = 8.64 \text{ \AA}$  [11]. Кристаллическая структура  $\text{PbMnVO}_4$  построена из вытянутых вдоль

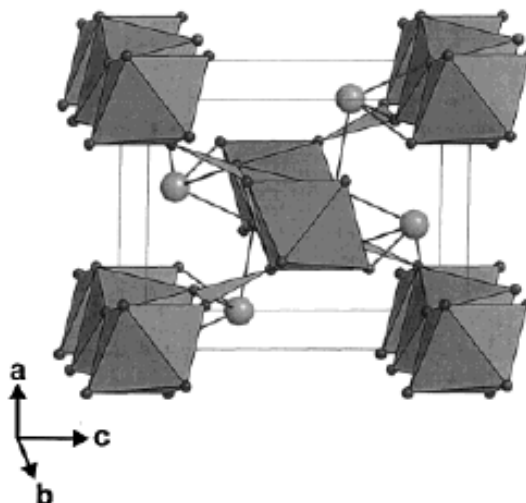


Рисунок 1.2. Вид структуры  $\text{PbMnVO}_4$ , показывающий [010] цепочки  $\text{MnO}_6$  октаэдров,  $\text{VO}_3$  - группы и катионы  $\text{Pb}^{2+}$  (сферы) в несимметричных 4-кратных положениях.

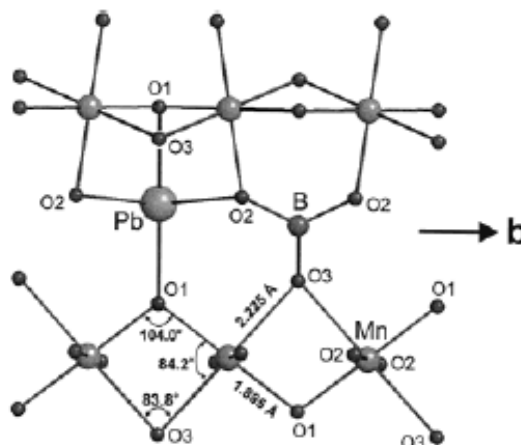


Рисунок. 1.3. Вид двух соседних [010] октаэдрических цепочек в структуре  $\text{PbMnVO}_4$ , показывающий несимметричные Mn-O-Mn связи

[010] цепочек, образованных связанными между собой ребрами октаэдров  $\text{M-O}_6$ . Цепочки соединены между собой боратными группами  $\text{VO}_3$ , формирующими трехмерную  $\text{MVO}_4^{2-}$  систему (Рис. 1.2).

Катионы  $Pb^{2+}$  занимают несимметричные четырехкратные местоположения, типичные для стереоактивных пар с S-орбиталями, и заполняют пустые [010] туннели в структуре. Авторы отмечают, что линейные изолированные октаэдрические цепочки обеспечивают сильный одномерный характер структуры, который, по их мнению, проявляется в магнитных свойствах соединений  $PbMBO_4$  [11]. Важной особенностью структуры  $PbMBO_4$  является искаженная октаэдрическая координация катионов  $M^{3+}$ . Хотя суммарные валентные связи вокруг катионов близки к ожидаемым значениям во всех структурах, расстояния M-O колеблются в довольно широком диапазоне, включая короткие M-O1 и длинные M-O3 связи (Рис. 1.3). Такое различие в длинах связей M-O связано с топологией связей структуры и с различием координационных окружений комплексов атомов  $[O1-(2Pb+2M)]$  и  $[O3-(2M+B)]$ . Из-за отсутствия большого валентного вклада со стороны связей по бору атом O1 стремится образовать более сильные и, следовательно, более короткие связи с атомом M, чтобы сохранить необходимую суммарную валентную связь.

Однако следует отметить, что атом O1 остается более связанным (суммарная валентность связи  $\sum s \approx 2.40$ ) по сравнению с атомом O3 ( $\sum s \approx 1.60 - 1.88$ ) во всех структурах. Такие отклонения суммарной валентной связи свидетельствуют о наличии структурных деформаций в структурах  $PbMBO_4$ , которые могут быть связаны с сильным наклоном в направлении [010] октаэдрических цепей, вызванным перекрытием с  $BO_3$  группами (рис. 2). Группы  $BO_3$  действительно накладывают сильные геометрические деформации структуры, приводящие к сильному наклону длинных осей октаэдров O3-M-O3 относительно оси [010], что выражается в почти постоянном значении параметра  $b$  в серии  $PbMBO_4$ . Это ограничение также предполагает предельный размер для октаэдров  $MO_6$ , и считается невозможным синтезировать фазы  $PbMBO_4$  для  $M = Sc, Y$  или  $In$ . Эти соединения, однако, могут формироваться в условиях высокого давления из-за большой сжимаемости, ожидаемой для связей M-O по сравнению со связями B-O. Как и следовало ожидать, эффект Яна-Теллера, связанный с катионами  $Mn^{3+}$ , приводит к наибольшим октаэдрическим искажениям в

$\text{PbMnVO}_4$ . Этот эффект выражается в нарушении регулярности зависимости параметров ячейки  $a$  и  $c$  от катиона  $M$  для  $\text{PbMnVO}_4$  и в значительных сдвигах атомных позиций структуры. Причина этого – в октаэдрических цепочках, которые в значительной степени определяют магнитные свойства соединения. Пока подобные октаэдрические цепочки найдены в ограниченном числе других оксидных структурных типов, в первую очередь в структуре рутила, и есть две особенности цепочек  $\text{PbMVO}_4$ , которые представляются уникальными. Во-первых, здесь обнаружено наиболее короткое межцепочечное расстояние  $\sim 5,5\text{\AA}$ , однако достаточно длинное, по мнению авторов [11], для обеспечения одномерного характера магнитной структуры. Кроме того, межцепочечные связи осуществляются через группы  $\text{VO}_3$  и  $\text{PbO}_4$ , как показано на рис. 2, и пути реализации косвенных обменных взаимодействий довольно сложны. В отличие от  $\text{PbMVO}_4$ , октаэдрические цепочки в структуре рутила связаны непосредственно через вершины октаэдров. Во-вторых, углы связей  $M\text{-O-M}$  в  $\text{PbMVO}_4$  несимметричны, различие углов связей колеблется в пределах от  $6^\circ$  ( $M=\text{Cr}$ ) до  $20^\circ$  ( $M=\text{Mn}$ ).

### 1.5.2. Магнитные свойства $\text{PbFeVO}_4$

Впервые магнитные измерения соединений  $\text{PbMVO}_4$  с  $M=\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$  были проведены в работе [11]. Данные по магнитным свойствам в этой работе были получены на поликристаллах.

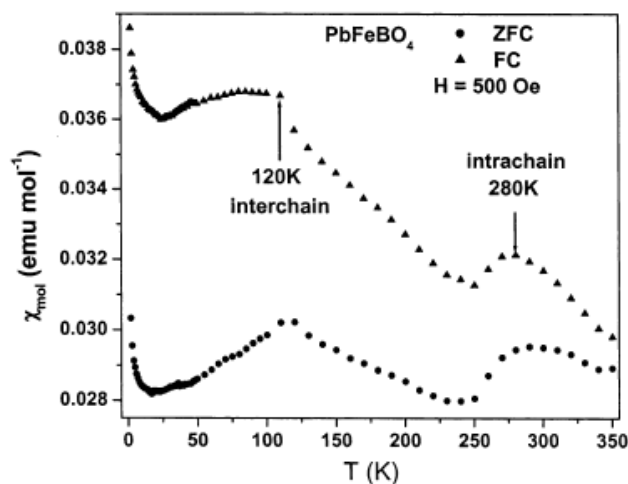


Рисунок 1.4. Восприимчивость для  $\text{PbFeVO}_4$ , показывающая максимумы, обусловленные межцепочечными и внутрицепочечными корреляциями

Результаты измерений магнитной восприимчивости для  $M=\text{Fe}$  показаны на рисунке 1.4. На графике видны два температурных максимума восприимчивости. Авторы статьи связывали высокотемпературный пик восприимчивости вблизи температуры  $T = 280 \text{ K}$  с установлением ближнего магнитного порядка в цепочках, а низкотемпературный пик при  $T = 120 \text{ K}$  объясняли установлением дальнего магнитного порядка. Такое поведение магнитных свойств с двумя максимумами восприимчивости было бы типично для квазиодномерных магнитных структур, что дало авторам работы [11] основания отнести это соединение к квазинизкомерным антиферромагнетикам.

Однако вывод о низкомерном характере магнитной структуры  $\text{PbFeVO}_4$  впоследствии был подвергнут сомнению, так как при измерении восприимчивости на монокристаллах данного соединения (рис.4), выращенных и исследованных в Институте физики КНЦ СО РАН [16, 52]. В этой работе наличие высокотемпературного пика восприимчивости в поликристаллических образцах было объяснено переходом Морино в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит), который содержался в исследуемом поликристалле (доля примеси  $\sim 5\%$  по данным авторов [11]). Еще один аргумент - высокая  $T_N$ . В работе [53], в которой на основе изучения Рамановского рассеяния в этом кристалле было показано, что обменное взаимодействие в цепочках является доминирующим. Тем не менее, высокая температура Нееля и отсутствие широкого максимума восприимчивости в парамагнитной области позволяют отнести этот кристалл скорее к трехмерным магнитным структурам).

Монокристаллические образцы  $\text{PbFeVO}_4$ , на которых проводились основные магнитные измерения, имели призматическую форму с размерами  $2 \times 1 \times 0.5 \text{ мм}^3$ . Ориентация осей монокристалла была определена на рентгеновском монокристалльном автодифрактометре SMARTAPEXII (Bruker) и указывается в кристаллографической установке, соответствующей пространственной группе  $R\bar{3}m$ . Измерения показали, что оси  $a$  и  $c$  направлены под углом  $\approx 45^\circ$  к большой

границы кристалла (рис. 1.5a), а направление оси  $b$  совпадает с длинной осью кристалла (направление 1 на рис. 1.5a).

Магнитные измерения выполнены с привязкой к ромбическим осям кристалла  $\text{PbFeVO}_4$  [16, 52], и на основании этих данных построены температурные зависимости восприимчивостей (рис. 1.5b). В направлении оси  $c$  восприимчивость с понижением температуры ниже 114 К падает почти до нуля, в то время как для других двух направлений восприимчивость в интервале от 2 до 114 К практически не изменяется. На основании этих особенностей авторы предположили, что намагниченность в направлении оси  $c$  определяется величиной восприимчивости  $\chi_{\parallel}$ , а в двух других направлениях — восприимчивостью  $\chi_{\perp}$ , которая во всей области магнитного порядка превышает  $\chi_{\parallel}$ .

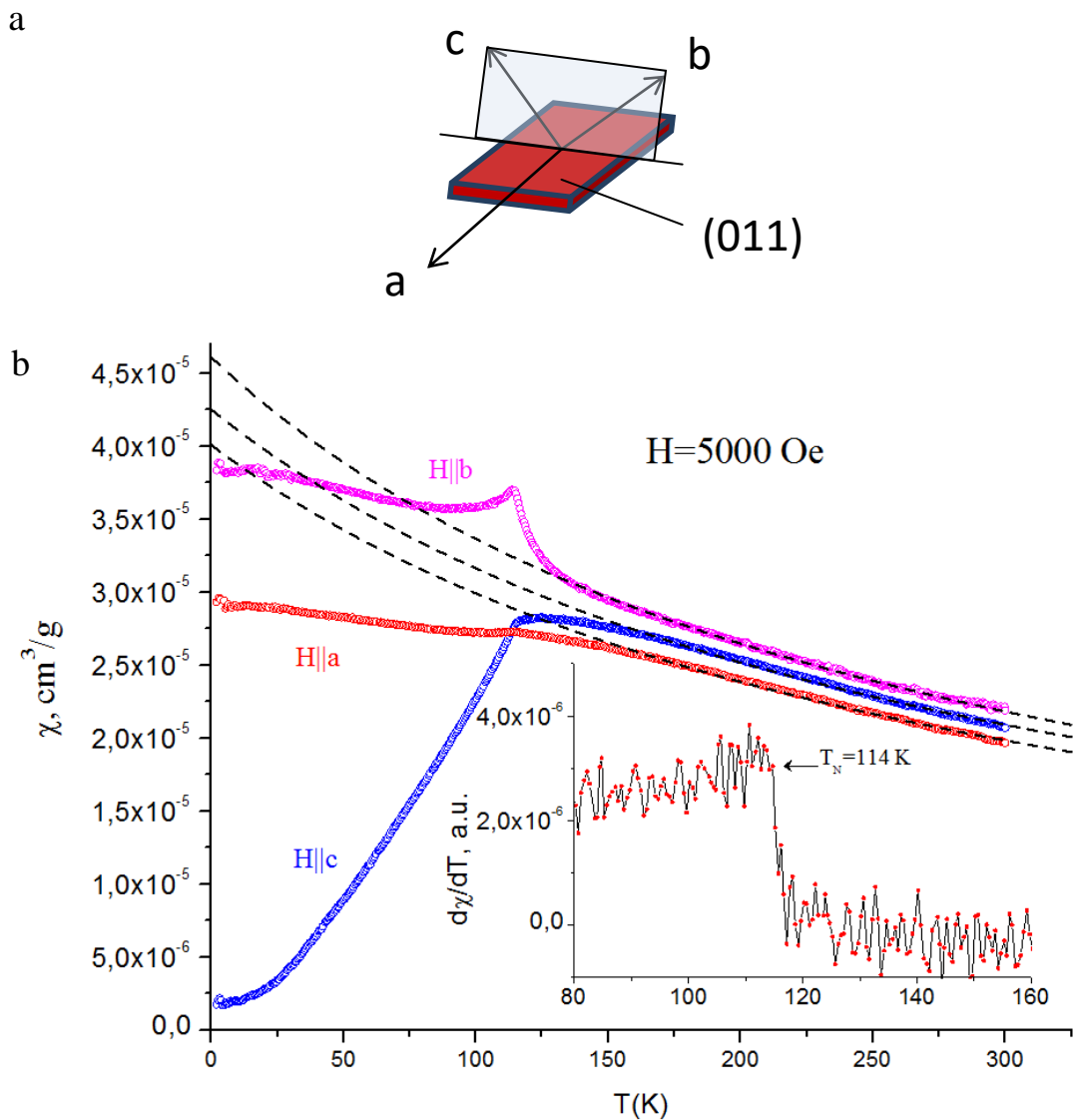


Рисунок 1.5. Ориентация кристаллических осей в монокристаллическом образце  $\text{PbFeVO}_4$  (a) и температурные зависимости восприимчивости вдоль ромбических осей кристалла (b). На вставке – температурная зависимость производной  $d\chi/dT$ ,  $H||c$

Это означает, что антиферромагнитная структура кристалла  $\text{PbFeVO}_4$  характеризуется вектором антиферромагнетизма, направленным вдоль оси  $c$ , что подтверждает данные нейтронных измерений на порошке [11]. Температура магнитного фазового перехода определяется как максимум производной от магнитной восприимчивости по температуре и равна  $T_N = 114$  К (резкий скачок  $d\chi/dT$  при  $H||c$  на вставке рис. 1.5b). Для восприимчивости в направлении  $b$  наблюдается резкий максимум, положение которого также совпадает с температурой Нееля.

Высокотемпературный максимум восприимчивости, который наблюдался на поликристаллах в окрестности  $T = 280$  К в работе [11], в монокристаллах отсутствует, высокотемпературные части восприимчивости для всех трех кристаллографических направлений хорошо описываются законом Кюри-Вейсса, соответствующие зависимости показаны на рисунке пунктирными линиями. Это позволило авторам работы [16,52] сделать вывод о трехмерном характере магнитной структуры  $\text{PbFeVO}_4$ .

### 1.5.3. Магнитные свойства $\text{PbCrVO}_4$ .

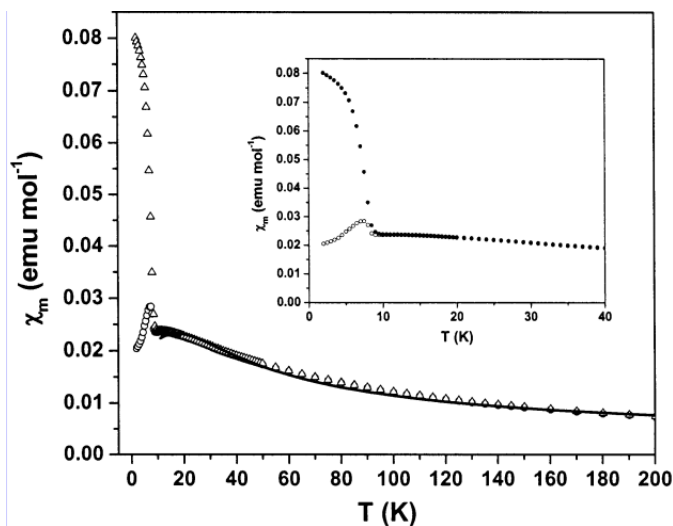


Рисунок 1.6. Температурная зависимость молярной восприимчивости для поликристалла  $\text{PbCrVO}_4$ .

Исследования магнитной структуры  $\text{PbCrVO}_4$  показали, что данное соединение является скошенным антиферромагнетиком с  $T_N = 8$  К, что следует из данных по магнитной восприимчивости (рис.1.6), а также из нейтронных данных, опубликованных в работе [11]. Также обнаружено, что магнитный порядок является квазиодномерным, что следует из наличия широкого максимума восприимчивости в окрестностях 13 К (вставка на рис.1.6).

#### 1.5.4. Магнитные свойства $\text{PbMnVO}_4$ .

Ортоборат марганца  $\text{PbMnVO}_4$  по своим магнитным свойствам кардинально отличается от  $\text{PbFeVO}_4$  и  $\text{PbCrVO}_4$  [11].

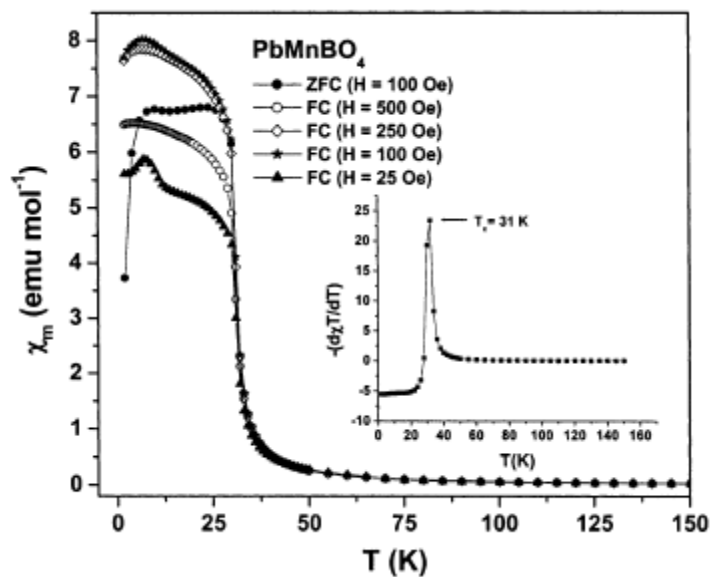


Рисунок 1.7. Данные восприимчивости. На вставке показана температурная зависимость параметра  $d(\chi T)/dT$

Ниже температуры  $\sim 30$  К в поликристаллическом образце наблюдается резкий рост магнитной восприимчивости (рис. 1.7), характерный для ферромагнитного поведения. На вставке показана температурная зависимость параметра теплоемкости Фишера  $d(\chi T)/dT$ , показывающая температуру магнитного фазового перехода  $T_C = 31$  К, что значительно ниже, чем в  $\text{PbFeVO}_4$ .

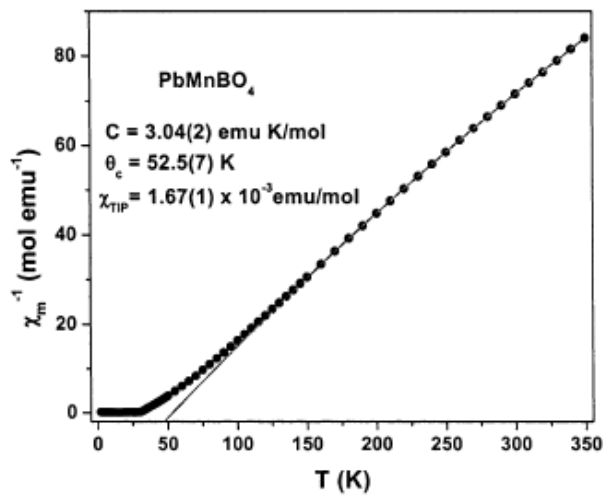


Рисунок 1.8. Обратная восприимчивость для PbMnBO<sub>4</sub>.

Обратная восприимчивость, на рисунке 1.8, может быть описана законом Кюри-Вейсса с параметрами  $C = 3.04(2)$  emu\*K/моль,  $\theta_c = +52,5(7)$  K, и температурно-независимым вкладом (TIP)  $= 1,67 \times 10^{-3}$  emu/моль. Постоянная Кюри близка к теоретическому значению  $3,00$  emu\*K/моль для спинового момента иона  $Mn^{3+}$ ,  $S = 2$ . Температура Вейсса достаточно велика и положительная, что указывает на преобладающий ферромагнитный обмен, в то время как в  $PbFeVO_4$  обменное взаимодействие является антиферромагнитным. Нужно отметить, что температурная зависимость обратной восприимчивости поликристаллического образца нелинейна и содержит большую величину температурно-независимого вклада, происхождение которой авторы работы [11] не указывают, из-за этого вклада закон Кюри-Вейсса не выполняется строго. В то же время постоянная Кюри и эффективный магнитный момент близки к ожидаемому значению, и положительная температура Вейсса согласуется с ферромагнетизмом, который наблюдается в этом соединении. Таким образом, магнитные свойства кристаллов  $PbMnVO_4$  кардинально отличаются от свойств других представителей этого семейства [11]. Однако причины такого различия в работе не обсуждаются.

### **Выводы и формулировка цели и задач работы.**

Таким образом, можно констатировать, что система кристаллов  $PbMVO_4$  представляет интерес с двух точек зрения. Во-первых, это семейство являет собой



редкий пример, когда тип магнитного порядка кардинально меняется при замене одного парамагнитного иона другим, причина такой зависимости для этого семейства кристаллов не обсуждалась. Во-вторых, в литературе существуют противоречивые данные относительно размерности магнитной структуры в кристаллах этого семейства. Учитывая также, что имеющиеся в литературе к началу наших исследований экспериментальные данные для кристаллов этой системы были получены на поликристаллических образцах, и по этой причине являются малоинформативными, а иногда и ошибочны, продолжение исследований этой системы на монокристаллах представляет большой интерес.

Кристалл  $\text{PbMnVO}_4$  наиболее интересен для изучения в семействе ортоборатов  $\text{PbMVO}_4$ , поскольку является единственным ферромагнетиком в этом ряду. Смешивание ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитной подсистеме кристалла  $\text{PbMVO}_4$  приведет к формированию более сложной магнитной структуры, поскольку магнитные структуры исходных незамещенных кристаллов  $\text{PbMnVO}_4$  и  $\text{PbFeVO}_4$  формируются обменными взаимодействиями противоположных знаков. Для установления тенденции изменения магнитной структуры кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  удобно начать такое исследование с относительно слабого частичного замещения ионами железа в подсистеме ионов марганца. Все это позволяет сформулировать цели и задачи работы.

**Цель работы:** исследовать особенности ферромагнитного состояния в кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  с цепочечной кристаллической структурой и трансформацию магнитной структуры кристалла при частичном замещении ионов марганца ионами железа.

Для достижения цели необходимо было решить **следующие задачи:**

1. Провести поиск технологического режима для роста монокристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x=0; 0.1$ ) с размерами, достаточными для проведения экспериментальных исследований.
2. Провести исследование статических магнитных свойств полученных монокристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0; 0.1$ ).

3. Провести исследование ферромагнитного резонанса в монокристаллах  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0; 0.1$ ) в широком интервале частот и магнитных полей.
4. Провести исследование температурных зависимостей теплоемкости монокристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0; 0.1$ ) в магнитных полях разной величины.
5. Исследовать влияние частичного замещения ионов марганца ионами железа на магнитную структуру и магнитоанизотропные свойства кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x \approx 0.1$ ).

## ГЛАВА 2. Выращивание монокристаллов ортобората марганца в системе окислов $PbO - V_2O_3 - Mn_2O_3$

### 2.1. Синтез монокристаллов ортобората марганца $PbMn_{1-x}Fe_xVO_4$

Способ, который использовался для выращивания монокристаллов ортобората марганца, является разновидностью метода спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, названный псевдо-раствор-расплавный метод [2, 54]. В плавне, где растут монокристаллы, благодаря данному методу, отсутствуют примеси посторонних химических элементов, не входящих в химическую формулу кристалла. Выращивание монокристаллов происходило при атмосферном давлении и в воздушной среде. Оксиды  $PbO$ ,  $V_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  высокой степени чистоты (ОСЧ) были смешаны в эквимольном соотношении и тщательно перетерты в агатовой ступке. В качестве растворителя использовалась система  $PbO - V_2O_3$  ( $PbO$  93.7  $V_2O_3$  6.3) с точкой эвтектики  $T = 490^\circ C$  [55], и соотношением состава к растворителю, равным 2:1. Иная величина соотношения не приводила к увеличению размеров монокристаллов, несмотря на снижение температуры плавления. Шихта загружалась в платиновые тигли, помещенные в муфельные печи с вертикальной загрузкой и карбид-кремниевыми нагревателями. Температурный градиент в данной печи не превышал 0.1 градуса Цельсия на 1 см, как по высоте, так и по ширине.

Автоматизация печей с помощью контроллера ТРМ251 фирмы ОВЕН упростила процесс задания технологических режимов. Обратная связь контроллера с печью осуществляется при помощи платина – платинородиевой термопары (ТПП), в свою очередь термоконтроллер управляет тиристорным блоком, подающим мощность на нагреватели с понижающего трансформатора, согласно ПИД – закону, автокалиброванному в ТРМ251 для определенной печи. Программа технолога, записываемая из программы в ЭВМ через последовательно - параллельный порт RS-485 в блок ТРМ251, может содержать до 5 циклов, состоящих из задаваемой температуры выдержки, времени подъема температуры и времени выдержки, а также конечной температуры синтеза и времени снижения

температуры. Этот автоматизированный комплекс значительно упрощает управление технологическим процессом, так как отсутствует необходимость постоянной ручной подстройки режимов поднятия, выдержки и снижения температуры.

Технологический режим роста монокристаллов  $\text{PbMnVO}_4$  состоял из плавного подъема до температуры  $1000^\circ\text{C}$ , при которой происходила выдержка в течение 2 часов, затем расплав охлаждался со скоростью  $3^\circ/\text{ч}$  до температуры  $500^\circ\text{C}$ , с последующим отключением нагревателей [56]. Состав шихты указан в Таблице 2.1. Тигель извлекался после естественного остывания печи, так как резкий перепад температуры мог вызвать механические напряжения монокристаллов в тигле и их растрескивание. Поскольку не удалось подобрать оптимальный растворитель для отмывания кристаллов, монокристаллы  $\text{PbMnVO}_4$  и  $\text{PbMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{VO}_4$  извлекались из застывшего расплава в тигле механическим путем. Для упрощения процесса извлечения кристаллов тигель с плавнем на несколько часов заполнялся водой, которая обеспечивала некоторое размягчение плавня, окружающего кристаллы. Мелкие полупрозрачные кристаллы в форме иголок красного цвета получались на поверхности плавня, а более массивные объемные монокристаллы призматического вида темно – серого цвета размером  $4 \times 0,5 \times 0,5 \text{ мм}^3$  [56] образовывались на дне тигля в пустотах, окруженных хрупкими пластинчатыми образованиями  $\text{PbO}$  коричневого оттенка. Поликристаллический образец в виде тонкой плоскопараллельной таблетки диаметром 6мм для исследования диэлектрических свойств получен в пресс-форме на гидравлическом прессе, в которую были засыпаны тщательно перетертые монокристаллы  $\text{PbMnVO}_4$  малых размеров.

Соединения	Состав шихты, вес в %			
	PbO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{PbMnVO}_4$	75,35	11,68	12,68	–
$\text{PbMn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{VO}_4$	75,6	11,72	11,42	1,26

Таблица 2.1. Состав шихты для синтеза монокристаллов

$\text{PbMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{VO}_4$  и  $\text{PbMnVO}_4$ .

Для синтеза замещенных кристаллов применялся другой технологический режим, в котором использовалась та же система растворителя  $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ , но с другой точкой эвтектики  $T = 768^\circ\text{C}$ . Из-за гигроскопичности оксида бора в итоговую навеску приходилось дополнительно добавлять 30% данного компонента. Далее платиновый тигель со смесью окислов  $\text{PbO}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  был нагрет в вертикальной печи до  $1020^\circ\text{C}$ , и после выдержки при данной температуре в течение 3 часов охлаждался со скоростью  $3,6^\circ\text{C}/\text{час}$  до температуры  $750^\circ\text{C}$ . Были получены монокристаллы  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ , по качеству не уступающие  $\text{PbMnVO}_4$ , максимальные размеры монокристаллов составляют  $4 \times 1.0 \times 0.5 \text{ мм}^3$ .

## 2.2. Рентгеновская характеристика монокристаллов

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов  $\text{PbMnVO}_4$  проводился в лаборатории кристаллофизики (ИФ СО РАН). С целью контроля пространственной группы и определения наличия примесей, полученные монокристаллы  $\text{PbMnVO}_4$  были тщательно отобраны и затем перетерты в ступке для анализа на порошковом дифрактометре. Для определения кристаллической структуры использовались рентгеновские установки Bruker D8 ADVANCE для порошковых образцов, полученных перетиранием монокристаллов, и монокристалльный автодифрактометр Bruker SMART APEX II singlecrystal. Все рентгенограммы снимались при комнатной температуре. Было определено, что  $\text{PbMnVO}_4$  обладает структурой ортобората с пространственной группой  $\text{Pnma}$ , которая была охарактеризована в первой главе, с параметрами решетки:  $a = 6.70 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.64 \text{ \AA}$ . На рисунке 2.1 приведена порошковая рентгенограмма соединения  $\text{PbMnVO}_4$  [40].

Было определено, что возможны две вариации огранки (рис. 2.2) кристаллов с индексами плоскостей (011) и (101), которые совпадают с наибольшими по площади гранями кристаллов, а максимальный размер кристаллов соответствует

ромбическим осям *a* или *b*. Индексированные пики на рисунках 2.2а и 2.2б соответствуют отражениям от соответствующей кристаллографической плоскости. Остальные пики принадлежат ячейке, в которой находился образец. На рисунке 2.2с показан рентгеновский спектр измерительной ячейки, образующей фон на рисунках 2.2а и 2.2б. Следует отметить, что полученные данные показали, что двойникование отсутствует, и подтвердили высокое качество кристаллов образцов.

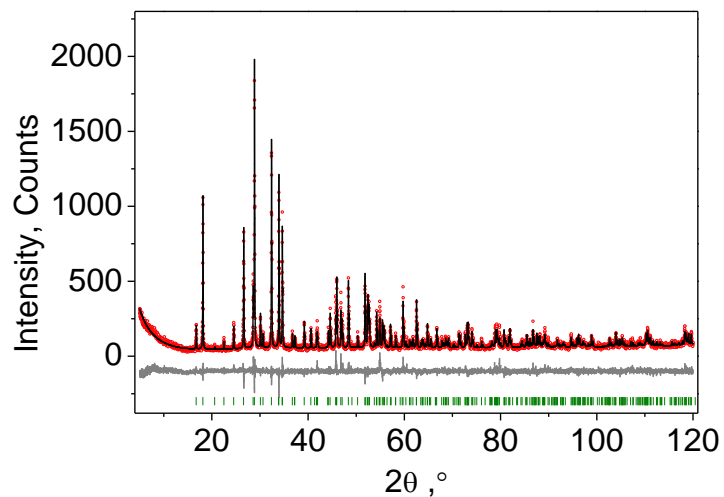


Рисунок 2.1. Порошковая рентгенограмма  $\text{PbMnVO}_4$

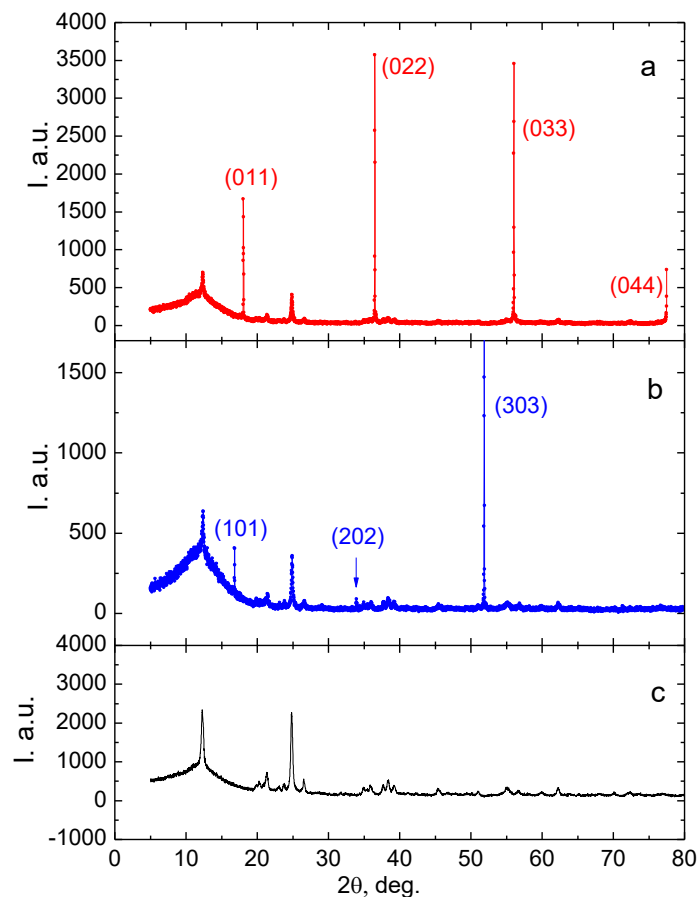


Рисунок 2.2. Рентгеновские спектры, полученные при отражении от двух монокристаллов  $\text{PbMnVO}_4$  – a,b, c - спектр ячейки, в которой находились образцы.

Исследование замещенных кристаллов показали, что  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0.1$ ) также обладает кристаллической структурой ортобората, совпадающей со структурой незамещенного кристалла, однако изменились параметры ячейки:  $a=6.77 \text{ \AA}$ ,  $b=5.94 \text{ \AA}$ ,  $c=8.58 \text{ \AA}$ . Как и в случае с незамещенным  $\text{PbMnVO}_4$ , грань монокристалла с максимальной площадью является кристаллографической плоскостью (101), максимальный размер кристалла совпадает с орторомбической осью  $b$  (Рис. 2.3). Модификации замещенных кристаллов с максимальной по площади гранью типа (011) не обнаружено.

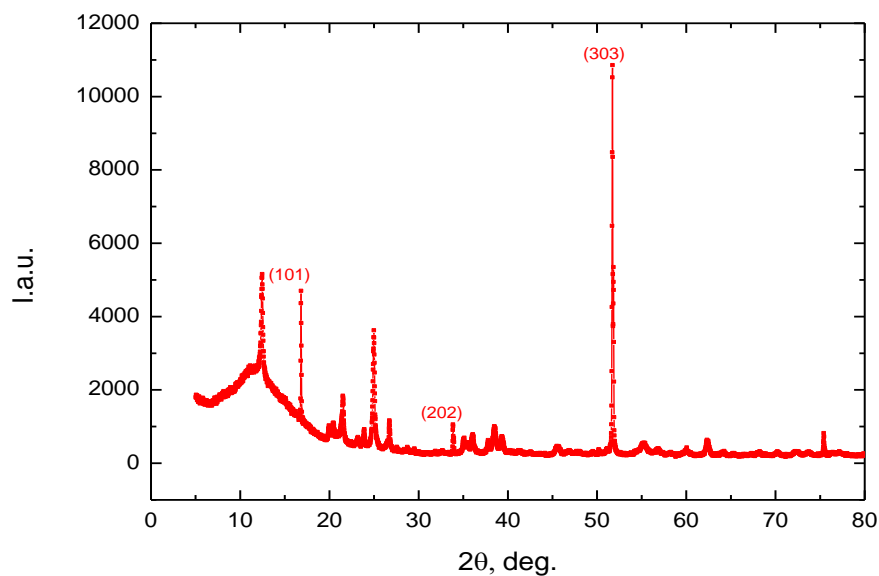


Рисунок 2.3. Рентгеновский спектр, полученный при отражении от максимальной по площади грани монокристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0.1$ )

### 2.3. Определение содержания железа в кристаллах $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$

Фактическое содержание железа в кристаллах определялось с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на сканирующем электронном микроскопе HI-TACHI TM-3000 в центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Для исключения влияний загрязнений и дефектных состояний на поверхностях естественных граней, анализ содержания проводился на поверхности свежего разлома монокристалла, размер пятна составлял 5 мкм. Было обнаружено, что существует небольшой разброс содержания железа как между отдельными монокристаллами, так и в объеме монокристаллов. На рисунке 2.4 приведена гистограмма распределения содержания железа по поверхности разлома одного из монокристаллов. Усредненное по всем измерениям содержание ионов железа составляет для этого монокристалла  $\sim 12.0$  %, что несколько превышает содержание железа по закладке (в шихте). Среднее значение содержания железа в разных монокристаллах лежит в интервале  $8 \div 15$  %.

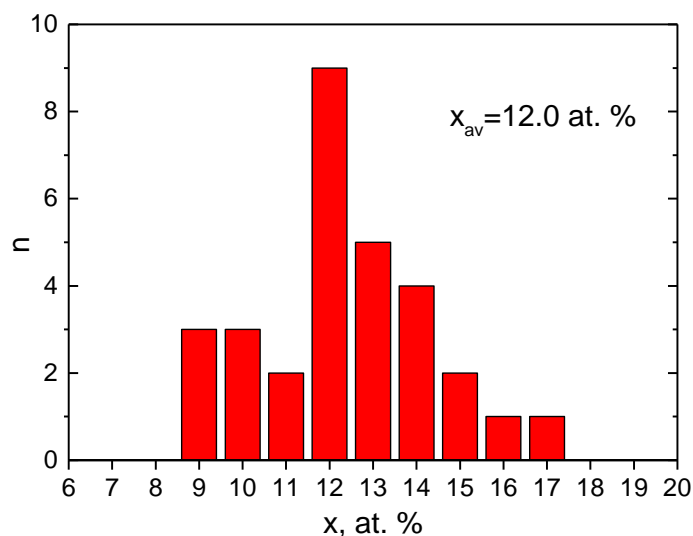


Рисунок 2.4. Гистограмма распределения реального содержания железа в монокристалле  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$

### Выводы к Главе 2:

1. Выращены монокристаллы ортоборатов семейства  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x = 0, 0.1$ ). Отработанные составы шихты и технологические режимы позволяют получать монокристаллы высокого качества и с размерами, достаточными для проведения комплексных исследований физических свойств выращенных соединений.

2. Проведена рентгеновская характеристика фазового состава и кристаллической структуры монокристаллов, определена ориентация кристаллических осей.



3. Определено истинное содержание железа в замещенных кристаллах.

**Положение, выносимое на защиту:**

Отработана технология синтеза монокристаллов семейства  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  высокого качества с размерами, достаточными для проведения комплексных исследований физических свойств.

### ГЛАВА 3. Исследование магнитных и резонансных свойств монокристалла $\text{PbMnVO}_4$ [56]

#### 3.1. Статические магнитные свойства

Температурные и полевые зависимости были измерены на монокристалле в трех кристаллографических направлениях на вибрационном магнитометре Балаевым А.Д. (ИФ СО РАН) [56]. Температурный диапазон измерений от 4.2 до 300 К, величина внешнего магнитного поля от 0 до 70 кЭ.

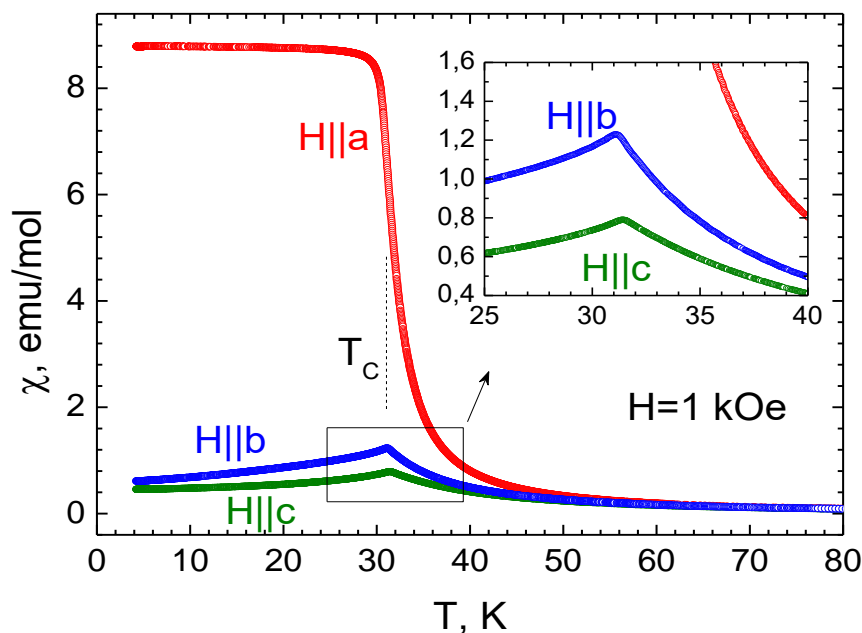


Рисунок 3.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{PbMnVO}_4$  вдоль трех кристаллографических направлений,  $H=1$  кЭ.

Температурные зависимости восприимчивости были получены для трех ромбических направлений в поле 1кЭ (рис. 3.1). Температура магнитного перехода  $T_c = 31$  К совпадает с литературными данными для поликристалла, представленными в обзорной главе [11]. Стоит отметить, что ниже температуры перехода  $T_c$  температурная зависимость магнитной восприимчивости вдоль направления  $a$  идет заметно выше, чем в трудных направлениях, для которых установление магнитного порядка сопровождается резким пиком восприимчивости. Из температурных зависимостей намагниченности можно предположить, что легкая ось совпадает с кристаллографическим направлением  $a$ ,

а два других направления:  $b$  и  $c$ , являются трудными, причем направление  $c$  является самым трудным.

На рисунке 3.2 представлены температурные зависимости обратной восприимчивости в парамагнитной области вдоль трех ромбических направлений. В температурном интервале выше 150 К данные зависимости хорошо описываются законом Кюри – Вейсса, в отличие от данных для поликристаллов из [11], где магнитная восприимчивость содержит значительный температурно–независимый вклад, а температурная зависимость  $\chi^{-1}$  нелинейна. Вычисленные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}$  показаны пунктирными линиями (рис. 3.2). Эффективные магнитные моменты  $\mu_a = 5.3 \mu_B$ ,  $\mu_b = 5.4 \mu_B$  и  $\mu_c = 5.4 \mu_B$  немного выше, чем теоретически предсказанное значение  $4.9 \mu_B$  для иона  $Mn^{3+}$ . Парамагнитные температуры Кюри  $\theta_a = 49K$ ,  $\theta_b = 51K$  и  $\theta_c = 47 K$  положительны и заметно превышают  $T_C$  [57]. В области парамагнитного состояния ниже 140 К наблюдается слабая анизотропия магнитной восприимчивости.

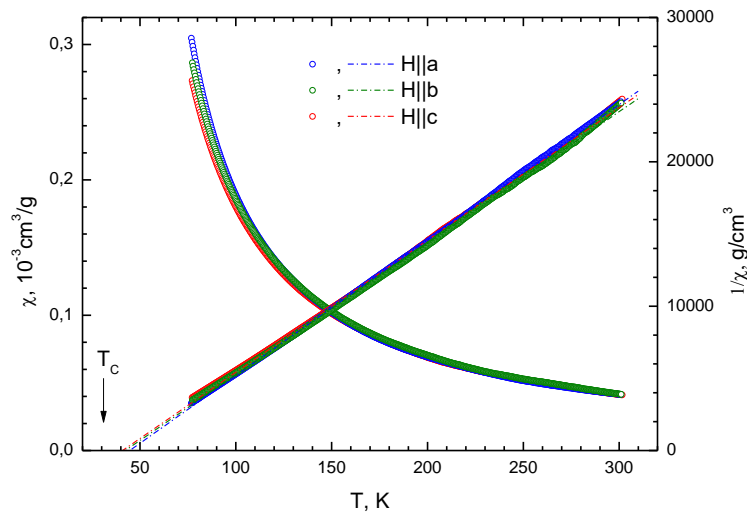


Рисунок 3.2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $RbMnVO_4$  вдоль ромбических направлений,  $H = 1$  кЭ.

Гораздо более сильная магнитная анизотропия наблюдается в упорядоченной области температур. На рисунке 3.3 приведены полевые зависимости намагниченности, измеренные при фиксированных температурах от 4.2 до 77 К. Эти зависимости подтверждают, что лёгкая ось совпадает с

кристаллографическим направлением  $a$ , что также коррелирует с нейтронными данными [11]. Намагниченность насыщения составляет  $3.92 \mu_B$  при  $T = 4.2 \text{ K}$ , что хорошо согласуется с теоретическим значением  $4\mu_B$  для парамагнитного иона  $Mn^{3+}$ . Вдоль ромбической оси  $b$  насыщение намагниченности происходит в поле  $20.6 \text{ кЭ}$  при  $T = 4.2 \text{ K}$ . Ромбическое направление  $c$  для  $PbMnVO_4$  является самым трудным, и насыщение намагниченности происходит в поле  $47 \text{ кЭ}$  при  $T = 4.2 \text{ K}$ . Температурные зависимости полей анизотропии  $H_{Ab}$  и  $H_{Ac}$ , определенные как поля насыщения в соответствующих направлениях, показаны на рисунке 3.4. Поля анизотропии уменьшаются с приближением к температуре Кюри  $T_C$  в обоих трудных направлениях.

Сравнение полевых зависимостей намагниченности в трудных направлениях в области магнитного порядка показывает, что если в направлении  $c$  эти зависимости являются гладкими и почти линейными вплоть до насыщения, то в направлении  $b$  при самых низких температурах намагниченность в области малых полей увеличивается линейно с полем, а затем резко увеличивается с приближением к насыщению. Такое поведение позволяет предположить наличие ориентационного перехода при намагничивании в направлении  $b$  при низких температурах. Более детальное изучение процесса намагничивания в этом направлении будет продолжено в главе 5.

Большие поля анизотропии и их сильные температурные зависимости вблизи  $T_C$  ответственны за пики восприимчивости, возникающие при магнитном фазовом переходе для трудных направлений  $b$  и  $c$ . При охлаждении кристалла намагниченность, измеренная вдоль одной из трудных осей, увеличивается при приближении к температуре Кюри  $T_C$  до тех пор, пока величина поля анизотропии ниже, чем внешнее поле. При дальнейшем уменьшении температуры и увеличении поля анизотропии по сравнению с внешним магнитным полем, магнитные моменты отклоняются в сторону легкого направления и уменьшают намагниченность вдоль трудного направления. По этой причине максимальное значение пика намагниченности, измеренного в самом трудном  $c$ -направлении, меньше, чем вдоль оси  $b$ , а положение пика смещено в сторону более высоких

температур относительно пика для направления  $b$ . Также следует отметить, что полевые зависимости намагниченности остаются слабо нелинейными (рис. 3.3) даже значительно выше температуры Кюри, вплоть до максимальной температуры измерения (77 К).

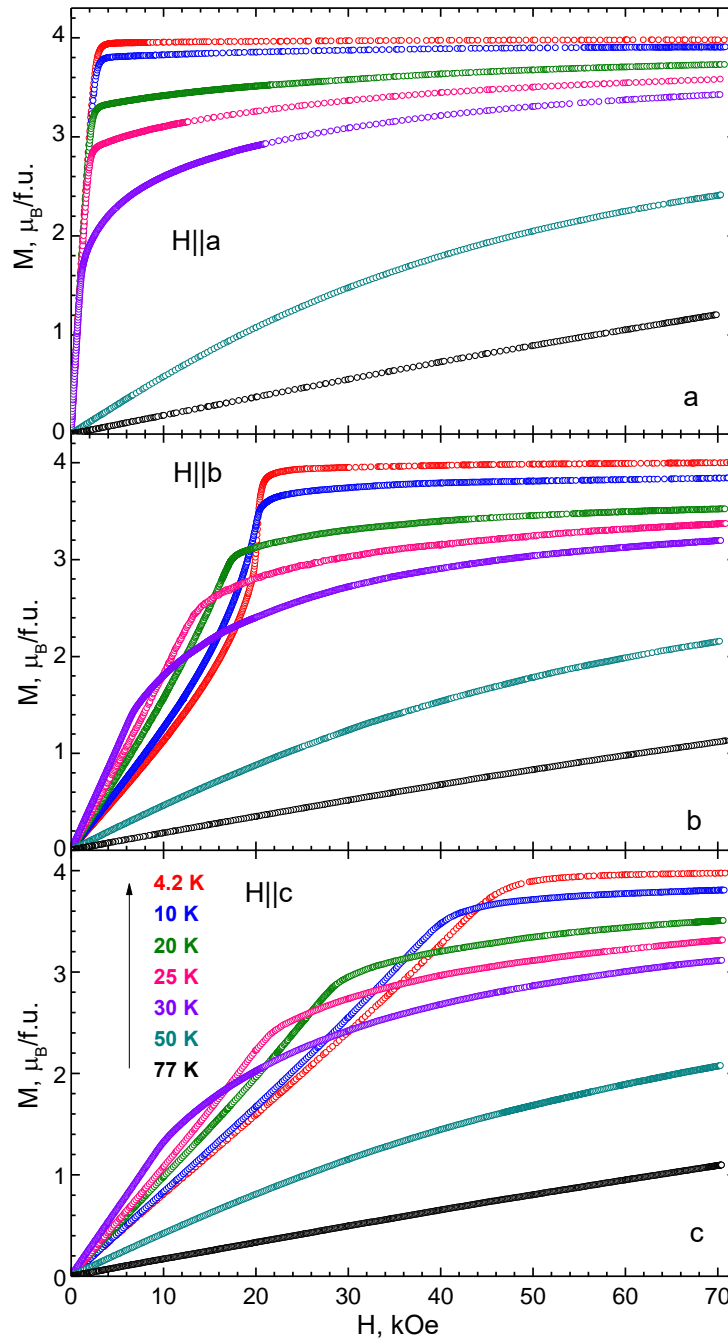


Рисунок 3.3. Полевые зависимости намагниченности  $\text{PbMnVO}_4$ , измеренные вдоль кристаллографических направлений в различных температурах.

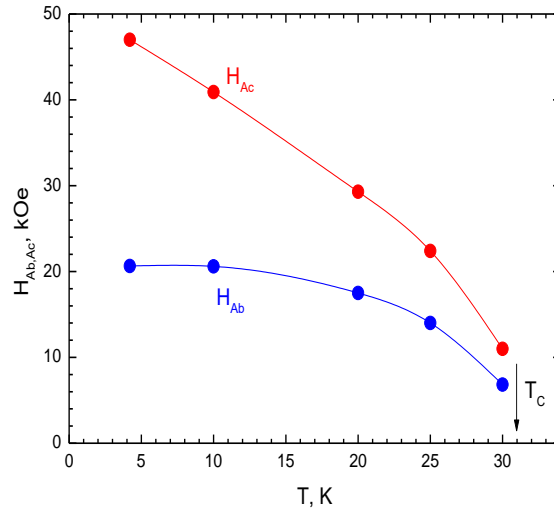


Рисунок 3.4. Температурные зависимости полей анизотропии  $\text{PbMnVO}_4$  для осей  $b$  и  $c$ .

Наведенное ферромагнитное упорядочение, по-видимому, сохраняется в кристалле выше температуры Кюри из-за сильного внешнего магнитного поля. Измерение в поле сильно влияет на температурные зависимости намагниченности.

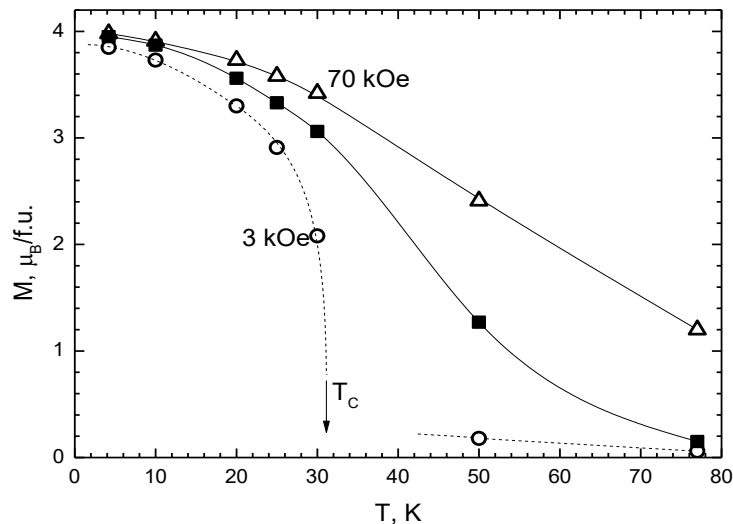


Рисунок 3.5. Температурные зависимости намагниченности  $\text{PbMnVO}_4$  вдоль легкой оси  $a$  в магнитных полях 3 (открытые кружки) и 70 кЭ (открытые треугольники) и намагниченность насыщения (закрашенные квадраты)

На рисунке 3.5 показаны температурные зависимости намагниченности, измеренной в легком направлении в полях 3 (открытые кружки) и 70 кЭ (открытые треугольники). Закрашенные квадраты показывают температурную

зависимость намагниченности насыщения в легком направлении, полученную аппроксимацией линейных участков кривых намагничивания в сильных полях на рисунке 3.5 к полю  $H = 0$ . Полученные кривые сильно различаются. Температурная зависимость, измеренная в поле 3 кЭ, типична для ферромагнетиков: с приближением к температуре Кюри наблюдается резкий спад намагниченности. С увеличением поля измерения переход становится все более затянутым, а индуцированная полем намагниченность остается большой при температурах, намного превышающих  $T_C$ .

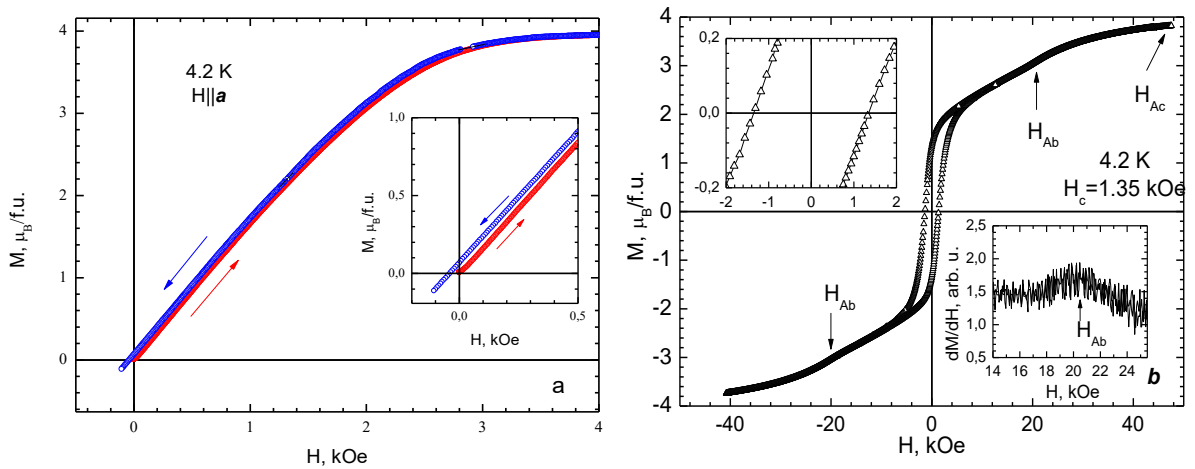


Рисунок 3.6. Петли магнитного гистерезиса, измеренные при  $T = 4.2$  К вдоль оси  $a$  монокристалла  $\text{PbMnVO}_4$  (a) и на поликристалле (b) .

Петля магнитного гистерезиса измерена вдоль легкого направления монокристаллического образца (рис. 3.6a) и в поликристалле, спеченном из монокристаллов  $\text{PbMnVO}_4$  (рис. 3.6b). Когда монокристалл намагничен вдоль орторомбической оси  $a$ , мы видим узкую петлю гистерезиса, вызванную только движением доменных стенок. Низкое коэрцитивное поле ( $H_c = 50$  Э при  $T = 4.2$  К) свидетельствует о небольшом числе центров пиннинга доменной стенки из-за высокого качества синтезированных монокристаллов. В поликристаллическом образце, полученном измельчением таких же монокристаллов, коэрцитивное поле увеличивается до 1.5 кЭ за счет случайной ориентации зерен поликристалла и значительного числа центров пиннинга, возникающих на границах зерен. Отметим также, что кривая намагничивания для поликристаллического образца имеет некоторые особенности, наблюдаемые в магнитных полях,

соответствующих полям анизотропии для осей  $b$  и  $c$ . Эти особенности показаны стрелками на рисунке 3.6.

Также можно еще раз отметить, что полевые зависимости намагниченности остаются слабо нелинейными (рис.3.3) даже значительно выше температуры Кюри, вплоть до максимальной температуры измерения (77 К). Наведенное ферромагнитное упорядочение, по-видимому, сохраняется в кристалле выше температуры Кюри из-за сильного внешнего магнитного поля. Поле измерения также сильно влияет на температурные зависимости намагниченности.

### 3.2. Ферромагнитный резонанс в $\text{PbMnVO}_4$

Исследование ферромагнитного резонанса (ФМР) монокристаллов  $\text{PbMnVO}_4$  проводилось в интервале частот 30-120 ГГц с помощью спектрометра магнитного резонанса с импульсным магнитным полем [58]. Измерения выполнены на монокристаллах в форме пластинок, плоскость которых была параллельна кристаллографическим плоскостям (101). На рисунке 3.7 представлены частотно - полевые зависимости ФМР, измеренные при  $T = 4.2$  К вдоль всех орторомбических осей. Видно, что колебательные ветви смягчаются в полях насыщения намагниченности вдоль трудных направлений  $b$  и  $c$ . Экспериментальные данные были аппроксимированы теоретическими частотно-полевыми зависимостями, рассчитанными для орторомбического ферромагнетика в [59]. Частотно – полевая зависимость квазилинейна, когда магнитное поле  $H$  приложено вдоль оси легкого намагничивания:

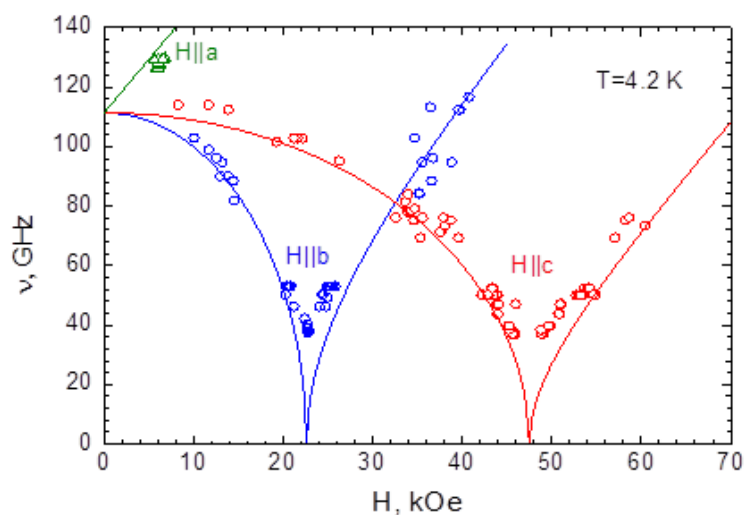




Рисунок 3.7. Частотно – полевые зависимости ФМР в  $\text{PbMnVO}_4$  вдоль трех ромбических направлений при температуре жидкого гелия

$$\nu = \gamma \sqrt{(H + H_{Ab})(H + H_{Ac})}, \quad (3.1)$$

где  $H_{Ab}$  и  $H_{Ac}$  - поле анизотропии в направлениях  $b$  и  $c$  соответственно, а  $\gamma$  - гиромагнитное отношение. Для магнитного поля, приложенного вдоль одной из трудных осей, например  $b$ , частотно-полевые зависимости описываются следующими уравнениями:

$$H < H_{Ab}, \quad \nu = \gamma \sqrt{H_{Ab} H_{Ac} - \frac{H^2 H_{Ac}}{H_{Ab}}}, \quad (3.2a)$$

$$H > H_{Ab}, \quad \nu = \gamma \sqrt{H + (H_{Ac} - H_{Ab})} \cdot \sqrt{H - H_{Ab}}. \quad (3.2b)$$

При замене полей  $H_{Ab} \leftrightarrow H_{Ac}$  получены аналогичные зависимости для другой трудной оси. Частотно – полевые зависимости, рассчитанные для всех трех ориентаций, показаны на графике сплошными линиями. Экспериментальные данные при  $T = 4.2$  К хорошо описываются с использованием параметров  $\gamma = 3.4$  МГц/Э,  $H_{Ab} = 22.6$  кЭ и  $H_{Ac} = 47.5$  кЭ. Полученные поля анизотропии близки к полям насыщения, полученным из полевых зависимостей намагниченности для соответствующих ориентаций магнитного поля. Небольшое несоответствие между экспериментальными и вычисленными зависимостями могут быть обусловлены неточностью ориентации образца. Следует отметить, что частотно-полевые зависимости для всех трех орторомбических осей характеризуются одинаковой энергетической щелью  $\nu_c = \gamma \sqrt{H_{Ab} H_{Ac}} = 112$  GHz, значение которой необычно велико для ферромагнетика и обусловлено сильной магнитной анизотропией  $\text{PbMnVO}_4$ .

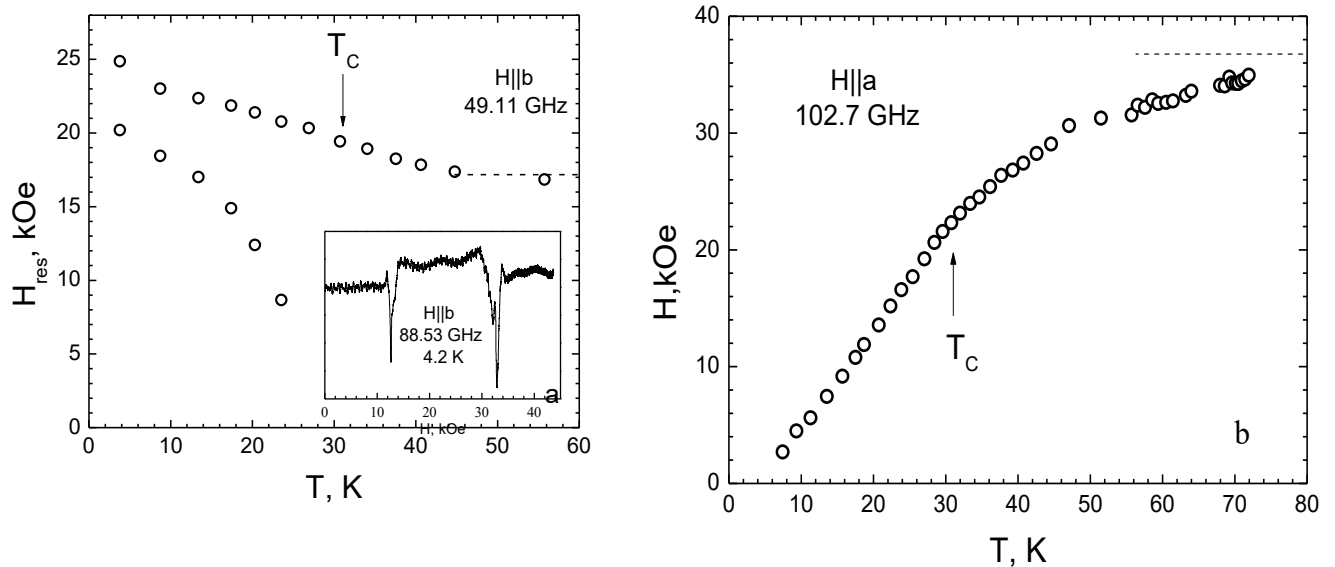


Рисунок 3.8. Температурные зависимости резонансных полей ФМР в  $\text{PbMnVO}_4$ , измеренные при ориентациях поля (а)  $H||b$ ,  $\nu = 49.11$  ГГц и (б)  $H||a$  и  $\nu = 102.7$  ГГц. Вставка: спектр ФМР для  $H||b$  и  $\nu = 88.53$  ГГц при  $T = 4.2$  К.

На рисунках 3.8а и 3.8б показаны температурные зависимости резонансного поля, когда магнитное поле направлено вдоль одной из трудной осей и легкой оси соответственно. При ориентации  $H||b$  (рис. 3.8а) спектр резонанса состоит из двух линий поглощения (вставка к рис. 3.8а) относящихся к различным резонансным ветвям, поэтому температурные зависимости резонансных полей для этих линий различны. По мере увеличения температуры поле анизотропии, а соответственно и энергетическая щель в спектре уменьшаются, поэтому, учитывая частотно-полевою зависимость для низкополевой ветви (см. рис.3.7 и уравнение (3.2а) для  $H < H_{Ab}$ ), ее резонансное поле быстро спадает с повышением температуры. Эта линия исчезает, когда щель в спектре становится меньше частоты измерения, т.е.  $\nu_c < \nu = 49.11$  ГГц. В то же время резонансное поле высокополевой линии для  $H > H_{Ab}$ , определяемое уравнением (3.2б), монотонно уменьшается с ростом температуры. В отличие от обычных ферромагнетиков, у которых резонансное поле с приближением к  $T_C$  выходит на плато, определяемое выражением  $\nu = \gamma H$ , в случае кристалла  $\text{PbMnVO}_4$  уменьшение резонансного поля продолжается и выше температуры магнитного упорядочения.

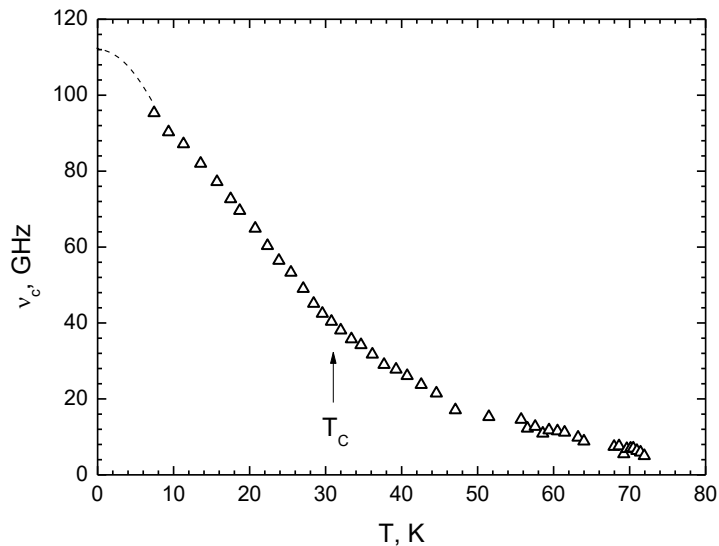


Рисунок 3.9. Температурная зависимость щели  $\nu_c$  в спектре ФМР в  $\text{PbMnVO}_4$ ,  $\text{H//b}$ .

Температурная зависимость резонансного поля для легкого направления  $\text{H//a}$  представлена на рис. 3.8b. В этом случае, измерительная частота меньше начального расщепления спектра  $\nu_c$  при  $T = 4.2$  К, поэтому поглощение при ФМР в этой ориентации кристалла возникает выше температуры жидкого гелия. При дальнейшем увеличении температуры и уменьшении энергетической щели в спектре резонансное поле монотонно возрастает. Как и в предыдущем случае, изменение резонансного поля продолжается выше  $T_C$ . Эта особенность температурных зависимостей резонансных полей согласуется с нелинейностью полевых зависимостей намагниченности, наблюдаемой выше  $T_C$ , что объясняется сохранением остаточного ближнего магнитного порядка выше температуры Кюри, индуцированного внешним магнитным полем. На обоих рисунках пунктирная линия показывает уровни резонансного поля, соответствующих значению  $\gamma = 2,8$  МГц /Э. Сравнение показывает, что этот уровень достигается при  $T \approx 50$  К в магнитных полях 17-20 кЭ (рис. 3.8a) и только около 80 К в полях выше 30 кЭ (рис. 3.8b). Вероятно, чем сильнее приложенное магнитное поле, тем шире температурный интервал сохранения индуцированного магнитоупорядоченного состояния. На рисунке 3.9 приведена температурная зависимость энергетической щели  $\nu_c$  в спектре, рассчитанная из температурной

зависимости резонансного поля при  $H//a$ . Как и ожидалось, ширина щели отлична от нуля выше  $T_C$  и стремится к нулю при приближении к температуре около 80 К. Строго говоря, фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние происходит только при  $H = 0$ , так как в приложенном магнитном поле индуцированная намагниченность сохраняется выше температуры Кюри, и поэтому эти два состояния выше и ниже  $T_C$  имеют одинаковую симметрию. В приложенном магнитном поле переход затягивается не только в ферромагнетиках [60], но и в скошенных антиферромагнетиках [61], которые также обладают спонтанным магнитным моментом. Однако индуцированное полем ферромагнитное состояние обычно сохраняется выше  $T_C$  на несколько градусов Кельвина. Но в случае  $\text{PbMnVO}_4$  индуцированный ферромагнитный порядок сохраняется вплоть до температур, много выше  $T_C$ .

Детальное исследование перехода «порядок-беспорядок» в кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  как в сильном магнитном поле, так и в его отсутствие будет представлено в следующей главе.

### **3.3. Природа ферромагнетизма и сильной магнитной анизотропии в монокристалле $\text{PbMnVO}_4$**

Магнитный порядок в монокристалле  $\text{PbMnVO}_4$  определяется двумя типами обменных взаимодействий. Обменная связь между соседними парамагнитными ионами в цепочке является косвенной и осуществляется через ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Фрагменты кристаллической структуры  $\text{PbMnVO}_4$  изображены на рисунке 3.10.

Из фрагмента кристаллической структуры, показанного на рисунке 3.10а, следует, что косвенное обменное взаимодействие между соседними цепочками может осуществляться двумя путями: через цепочки  $\text{Mn-O}_2\text{-V-O}_3\text{-Mn}$  и  $\text{Mn-O}_2\text{-Pb-O}_1\text{-Mn}$ . Для существования ферромагнитного порядка в кристалле обменные взаимодействия в цепочке и между цепочками должны быть ферромагнитными. Анализ межцепочечных обменных взаимодействий через ионы свинца и бора является весьма сложной задачей. В работе [62] для определения обменных

взаимодействий выполнены *ab-initio* расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT). Расчеты показали, что внутрицепочное обменное взаимодействие является доминирующим в семействе  $\text{PbMBO}_4$ .

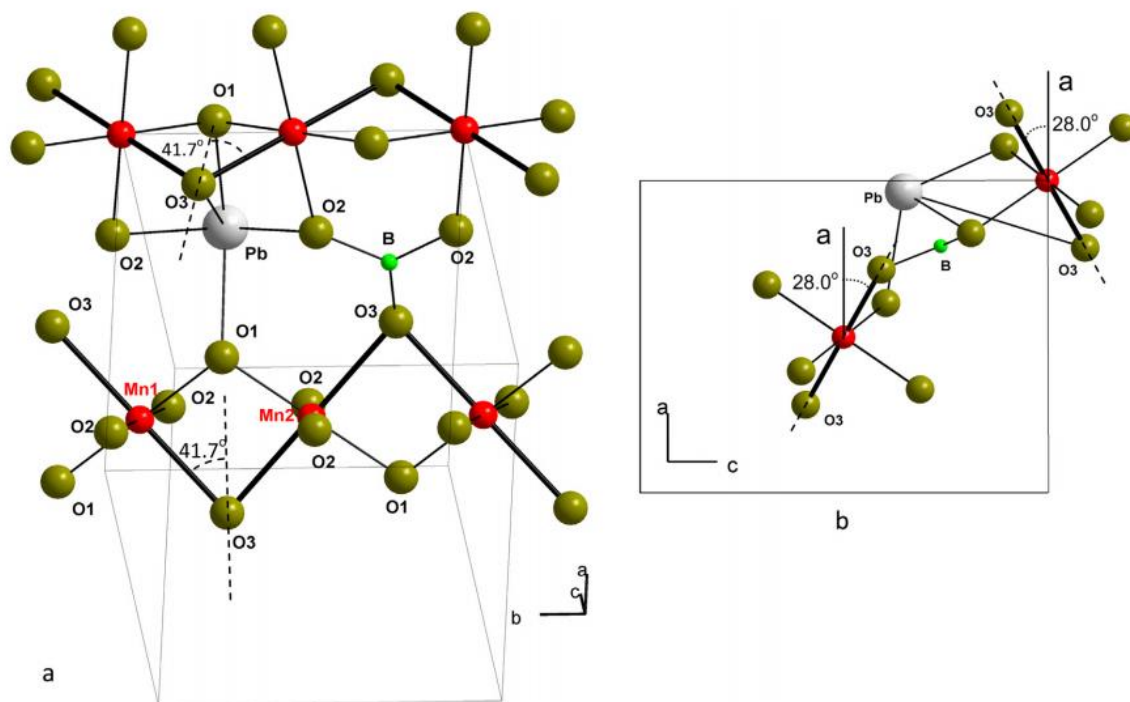


Рисунок 3.10. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{PbMnVO}_4$  – а, вид на две цепочки в  $ac$ -плоскости – б

К сожалению, данный вид расчетов не объясняет физическую причину, почему ферромагнитное упорядочение формируется в единственном представителе этого семейства кристаллов с  $M^{3+} = \text{Mn}$ , но скорее всего, это связано с различием искажений кислородных октаэдров, окружающих ионы  $M^{3+}$ . Изучение кристаллической структуры этого семейства [11, 56] показало, что октаэдры, в которых находятся ионы  $M^{3+} = \text{Cr, Fe}$ , слегка искажены, их искажения, по-видимому, обусловлены влиянием стереохимического иона  $\text{Pb}^{2+}$ . В тоже время, искажения кислородных октаэдров, окружающих  $\text{Mn}^{3+}$ , гораздо сильнее. Расстояния между ионами  $M^{3+}$  и ионами  $\text{O}^{2-}$ , занимающими три неэквивалентные позиции в октаэдре, а также углы связей  $M - \text{O} - M$  через ионы кислорода  $\text{O3}$  и  $\text{O1}$  даны в таблице 3.1.

Расстояния и углы	PbFeVO <sub>4</sub>	PbCrVO <sub>4</sub>	PbMnVO <sub>4</sub>
M-O1, Å	1.923(3)	1.941(6)	1.885(3)
M-O2, Å	2.035(4)	1.989(6)	1.990(3)
M-O3, Å	2.095(4)	2.031(6)	2.225(4)
M-O1-M, °	101.2(2)	99.8(3)	104.0(2)
M-O3-M, °	90.2(2)	94.0(3)	83.8(2)

Таблица 3.1. Длины и углы связей в PbMVO<sub>4</sub>

Из таблицы видно, что в случае с  $M^{3+} = Mn$  кислородный октаэдр испытывает значительное удлинение в направлении ионов O3, а связь M - O1, наоборот, сокращается по сравнению со случаями, когда внутри кислородных октаэдров находятся ионы  $Fe^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ . Значительно изменяются также углы связей M-O-M через эти два иона кислорода. Такие искажения типичны для статического эффекта Яна–Теллера, характерного для трехвалентного состояния иона марганца [63]. Основной электронной конфигурацией иона марганца в сильном кристаллическом поле является  $Mn^{3+} (t^3_{2g}e^1_g)$ . Поскольку октаэдрические фрагменты  $MnO_6$  сильно искажены, можно заключить, что  $e_g$  электрон занимает состояние  $|3z^2 - r^2\rangle$ . Здесь предполагается, что локальная ось z направлена вдоль связи M-O3 (жирная линия на рисунке 3.10). Наиболее эффективному каналу косвенного обмена в цепочке между ионами Mn через связывающие ионы O3 можно дать следующее объяснение. Состояние  $|3z^2 - r^2\rangle_1$  иона Mn1 (нижняя цепочка на рис. 3.10а) перекрывается с  $|2p_z\rangle_1$  состоянием кислородного иона O3, в то время как  $|3z^2 - r^2\rangle_2$  состояние иона Mn2 перекрывается с  $|2p_z\rangle_2$  состоянием того же связывающего иона O3. Поскольку кислородные состояния  $|2p_z\rangle_1$  и  $|2p_z\rangle_2$  почти ортогональны, это косвенное обменное взаимодействие в соответствии с правилом Гуденафа – Канамори – Андерсона [64-66] должно быть ферромагнитным.

Главной причиной сильной магнитной анизотропии  $\text{PbMnVO}_4$  является кристаллическое поле, возникающее в результате искажения октаэдрического окружения ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Во втором порядке теории возмущений спин - спиновое и спин – орбитальное взаимодействия в Ян–Теллеровом искаженном фрагменте  $\text{MnO}_6$  может быть описано при помощи эффективного гамильтониана [63]:

$$H_{\text{eff}} = D_{zz} S_z^2 + D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 \quad (3.1)$$

Здесь ось  $z$  также направлена вдоль  $\text{Mn} - \text{O}_3$  связи. Величина  $D_{zz}$  для  $3d^4$  состояния определена и составляет около  $-2 \text{ см}^{-1}$  [67]. Поскольку эта величина отрицательна [63], легкая ось намагничивания совпадает с осью  $z$ . Предпочтительное направление спинов  $\text{Mn}^{3+}$  в Ян–Теллеровом искаженном октаэдре  $\text{MnO}_6$  было обсуждено в работе [58].

Локальные оси  $z$  соседних ионов марганца  $\text{Mn1}$  и  $\text{Mn2}$  в цепочке образуют угол  $83.4^\circ$ . Вследствие ферромагнитного внутрицепочечного взаимодействия, а также взаимного вращения локальных осей  $z$  октаэдра в каждой цепочке,  $\mathbf{b}$  – компоненты легкой оси намагничивания компенсируют друг друга. Таким образом, учет компоненты  $D_{zz}$  приводит к тому, что в каждой цепочке устанавливается результирующее направление легкой оси, показанное пунктирными линиями на Рис. 3.10а и б. На рисунке 3.10б можно увидеть, что легкие оси соседних цепочек ассиметрично развернуты в плоскости  $ac$  под углом  $28^\circ$  относительно ромбической оси  $a$ . Межцепочечное обменное взаимодействие также является ферромагнитным [62], что приводит к взаимной компенсации  $c$ -компонент легких осей соседних цепочек. В конце концов, легкое направление намагничивания всего кристалла совпадает с ромбической осью  $a$ , что коррелирует с экспериментальными данными. Что касается направления промежуточной оси анизотропии, то оно, скорее всего, определяется положительным вкладом обменной связи  $|\chi_{xy}\rangle_1 - \text{O}_3 - |3z^2 - r^2\rangle_2$  в  $D_{yy}$  и, возможно, вкладом диполь–дипольного взаимодействия.

### Выводы к Главе3:

1. Ферромагнитное состояние, появляющееся в кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  ниже температуры Кюри  $T_C$ , характеризуется сильной магнитной анизотропией. Ромбическая ось  $a$  является легкой, а ось  $c$  – наиболее трудная с полем анизотропии 47 кЭ при  $T = 4.2$  К.

2. Показано, что ферромагнитное взаимодействие в цепочках и сильная анизотропия в этом кристалле обусловлены статическим эффектом Яна-Теллера иона  $\text{Mn}^{3+}$ .

3. Сильная анизотропия приводит к необычно высокому для ферромагнетика значению щели в спектре ФМР, равной 112 ГГц при  $T = 4.2$  К.

4. Магнитные и магниторезонансные исследования показывают, что в сильном магнитном поле индуцированное ферромагнитное состояние сохраняется вплоть до температур, значительно превышающих  $T_C$ .

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. В кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  ферромагнитное взаимодействие в цепочках и сильная магнитная анизотропия обусловлены статическим эффектом Яна-Теллера иона  $\text{Mn}^{3+}$ .

2. Сильная анизотропия приводит к необычно высокому для ферромагнетика значению щели в спектре ФМР, равной 112 ГГц при  $T = 4.2$  К.



## ГЛАВА 4. Особенности магнитного фазового перехода в $\text{PbMnVO}_4$ , обусловленные квазиодномерным характером магнитной структуры [57].

В предыдущей главе было показано, что индуцированный сильным магнитным полем ферромагнитный порядок в  $\text{PbMnVO}_4$  сохраняется в кристалле выше температуры Кюри вплоть до температур, в несколько раз превышающих значение  $T_C$ . Эта особенность была обнаружена при исследовании полевых и температурных зависимостей намагниченности, а также при измерении температурных зависимостей резонансного поля ФМР и щели в спектре. В связи с этой обнаруженной особенностью, целью настоящей главы было детальное изучение в кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное в нулевом магнитном поле, а также в присутствии внешнего магнитного поля.

### 4.1. Экспериментальные результаты

Для корректного сравнения результатов магнитных и теплофизических исследований были измерены температурные зависимости намагниченности и теплоемкости в одинаковых приложенных магнитных полях. На рисунке 4.1 показаны температурные зависимости намагниченности, измеренные в интервале температур 4.2 - 80 К в магнитном поле 3, 10 и 30 кЭ, приложенном в направлении легкого намагничивания (орторомбическая ось  $a$ ). На графике намагниченность приведена в относительном виде, нормированном на максимальное в эксперименте значение намагниченности при  $T = 4.2$  К и поле 70 кЭ (взято из данных рис. 3.3 предыдущей главы). Зависимость для поля 3 кЭ при низких температурах идет ниже остальных кривых. Исходя из полевых зависимостей намагниченности, приведенных на рисунке 3.3, это можно объяснить тем, что в этом поле измерения намагниченность кристалла еще не полностью насыщена из-за доменной структуры. Для сравнения здесь же приведена зависимость намагниченности, измеренная в поле 1 кЭ. Из-за еще более низкой насыщенности в таком поле, намагниченность сохраняется почти

постоянной вплоть до резкого ее уменьшения в области температуры Кюри. Чем больше поле измерения, тем сильнее размывается переход в парамагнитное состояние. В магнитном поле 30 кЭ заметная намагниченность сохраняется еще при температуре 100 К. При этом, как показывает вставка на рисунке 4.1, полевая зависимость намагниченности в малых полях остается нелинейной даже при  $T = 80$  К.

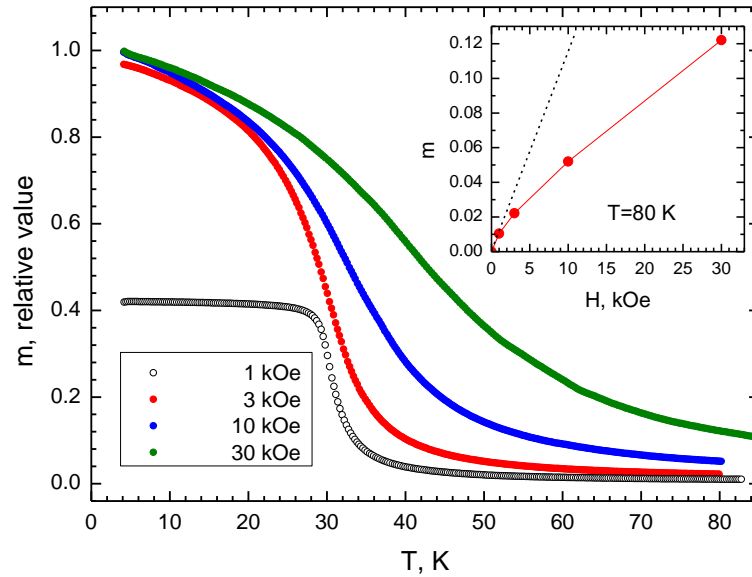


Рисунок 4.1. Температурные зависимости относительной намагниченности  $\text{RbMnVO}_4$ , измеренные при  $H \parallel a$  в полях 1, 3, 10 и 30 кЭ. На вставке – полевая зависимость относительной намагниченности при  $T = 80$  К

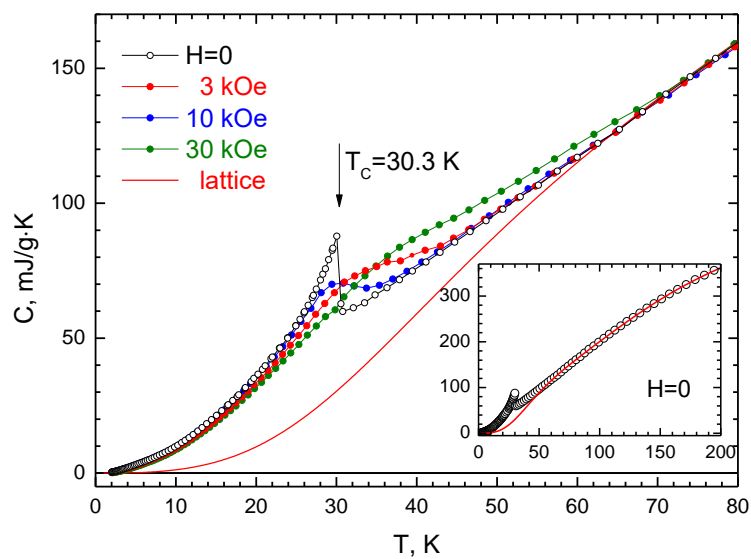


Рисунок 4.2. Температурные зависимости теплоемкости  $\text{RbMnVO}_4$ , измеренные в различных магнитных полях

Теплоемкость также была измерена на монокристаллическом образце в магнитных полях 3, 10 и 30 кЭ (Рис. 4.2). В отсутствие поля теплоемкость имеет ярко выраженную  $\lambda$  - особенность при температуре Кюри, которая по уточненным данным составляет  $T_C = 30.3$  К. В присутствии магнитного поля, как и следовало ожидать, скачок при  $T = T_C$  пропадает, и  $\lambda$  - пик превращается в размытый максимум, который уширяется и смещается в сторону высоких температур по мере увеличения магнитного поля.

Для вычисления вклада кристаллической решетки в теплоемкость использована модель Дебая-Эйнштейна, этот вклад показан сплошной красной линией на рис. 4.2. Соответствующие температуры Дебая и Эйнштейна равны:  $\theta_D = 245.6$  К и  $\theta_E = 609.6$  К. На вставке показана температурная зависимость теплоемкости, измеренная в нулевом магнитном поле в интервале температур до 200 К. Видно, что решеточный вклад является определяющим при высоких температурах. Отклонение экспериментальной зависимости от решеточного вклада начинается в нулевом магнитном поле при температурах чуть выше 60 К и нарастает с приближением к температуре  $T_C$ . Очевидно, что эти отклонения вызваны флуктуациями, обусловленными установлением магнитного порядка.

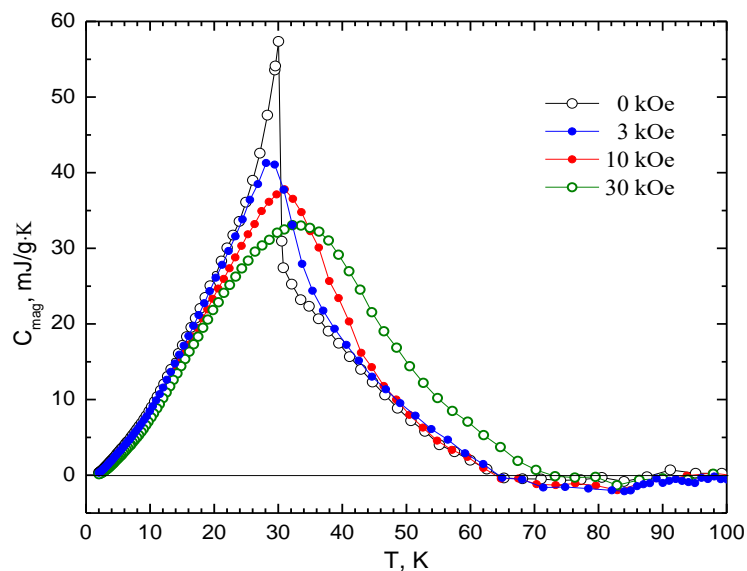


Рисунок 4.3. Температурные зависимости магнитных вкладов в теплоемкость  $\text{PbMnVO}_4$  в различных магнитных полях

Экспериментальную теплоемкость можно представить суммой решеточного  $C_{latt}$  и магнитного  $C_{mag}$  вкладов. Температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость приведена на рисунке 4.3. Действительно, в нулевом поле магнитный вклад в теплоемкость появляется при охлаждении ниже 65 К и скачком увеличивается при температуре Кюри. С приложением магнитного поля этот резкий скачок размывается в гладкий пик, ширина которого растет с увеличением магнитного поля. По мере усиления поля вершина пика смещается в сторону высоких температур.

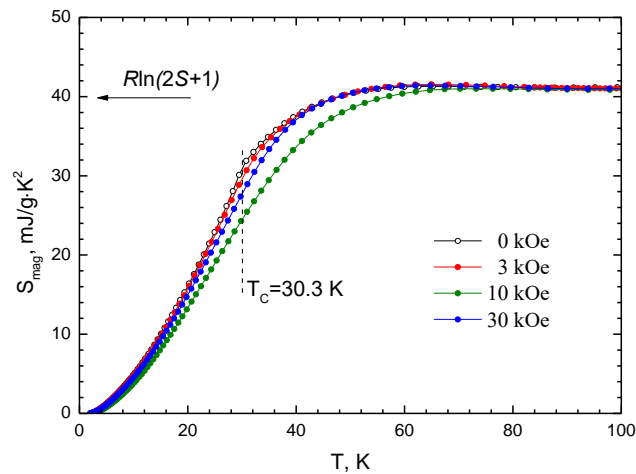


Рисунок 4.4. Температурная зависимость магнитного вклада в энтропию для монокристалла  $\text{PbMnVO}_4$

Магнитный вклад в теплоемкость позволяет рассчитать энтропию (рис. 4.1), связанную с переходом в магнитной подсистеме. Прежде всего нужно отметить, что для всех магнитных полей энтропия стремится к уровню, определяемому величиной  $\Delta S_{mag} = R\ln(2S+1) = 39.71 \text{ mJ/g}\cdot\text{K}$ , подтверждая чисто магнитный характер перехода при температуре Кюри. В то же время скорость стремления к этому уровню зависит от приложенного магнитного поля. Так, в нулевом магнитном поле вклад в энтропию перехода при температуре Кюри достигает 78 % от максимального уровня  $\Delta S$ , а в магнитном поле 30 кЭ – всего 62 %. Соответственно, энтропия перехода в таком магнитном поле достигает насыщения при температуре выше 70 К, в то время как в нулевом поле этот уровень достигается уже к 60 К.

## 4.2. Обсуждение. Роль одномерного характера магнитной структуры в формировании фазового перехода

Таким образом, и теплофизические свойства кристалла  $\text{PbMnVO}_4$ , и его магнитные свойства свидетельствуют о том, что во внешнем магнитном поле индуцированный ферромагнитный порядок сохраняется вплоть до температур, превосходящих  $T_C$  более чем вдвое. Однако и в отсутствие магнитного поля размытие перехода достаточно велико. Если судить по магнитному вкладу в теплоемкость (рис. 4.3), то этот вклад даже в нулевом магнитном поле исчезает только при  $T = 65$  К. Детальное сравнение таких вкладов, измеренных во внешних магнитных полях, показывает, что относительно слабое поле (3 и 10 кЭ) приводит только к размытию скачка в области температуры Кюри, а при дальнейшем нагревании температурные зависимости магнитного вклада совпадают с кривой в отсутствие поля для температур выше  $\sim 40$  К для 3 кЭ и  $\sim 48$  К для 10 кЭ. В то же время в более сильном поле 30 кЭ магнитный вклад в теплоемкость остается существенно выше кривой в отсутствие поля во всей области температур выше  $T_C$  вплоть до исчезновения этого вклада при  $T \approx 72$  К. Такие же особенности можно отметить и в температурной зависимости магнитного вклада в энтропию.

Другой важной особенностью магнитных свойств  $\text{PbMnVO}_4$  является сильное различие между  $T_C$  и парамагнитной температурой Кюри  $\theta$ , полученной из высокотемпературной части магнитной восприимчивости в парамагнитном состоянии. В  $\text{PbMnVO}_4$  парамагнитная температура Кюри взятая здесь для легкого направления намагниченности составляет  $\theta \approx 49$  К и превышает  $T_C$  более чем в полтора раза.

В ферромагнитных металлах и сплавах схожая разница температур привела к появлению термина "размытый магнитный переход" [69], степень размытия обычно характеризуется температурным интервалом  $\Delta T_{sm} = T_\theta - T_C$ . Обычно предполагается, что ближний магнитный порядок сохраняется в этом интервале выше  $T_C$  из-за флуктуаций магнитного порядка. Одной из возможных причин флуктуаций в таких соединениях могут быть неоднородности кристаллической структуры. В качестве примера можно привести ферромагнитный никель [69] с

$T_C = 631$  К, у которого  $\Delta T_{sm} \approx 14$  К, а  $\Delta T_{sm} \ll T_C$ . В металлических сплавах со случайным распределением атомов в кристаллической структуре, значение  $\Delta T_{sm}$  может достичь 70 К [69], оставаясь в любом случае значительно ниже, чем  $T_C$ . По – видимому, значительная разница между  $T_C$  и  $\theta$  в  $\text{PbMnVO}_4$  имеет другой физическую природу, о которой будет сказано дальше.

Сравнение температурной зависимости кривых намагниченности  $\text{PbMnVO}_4$  во внешнем магнитном поле  $H_0$ , направленном вдоль легкой оси намагничивания кристалла, с расчетом в рамках приближения среднего поля проведено на основе гамильтониана для спина  $S = 2$ :

$$H = g\mu_B H_0 \sum_i S_i^z + \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + K_1 \sum_i S_i^{z^2} + K_2 \sum_i S_i^{x^2}, \quad (4.1)$$

с использованием параметров двухосной анизотропии  $K_1 < 0$  и  $K_2 < 0^1$ , полученных из данных по ферромагнитному резонансу [56]. В приближении среднего поля приведенная намагниченность одного иона имеет вид

$$\frac{\langle S_i \rangle}{S} = \sigma = \frac{e^{-\beta K} sh\beta g\mu_B H_{\text{eff}} + 2e^{-4\beta K} sh2\beta g\mu_B H_{\text{eff}}}{0.5 + e^{-\beta K} ch\beta g\mu_B H_{\text{eff}} + 2e^{-4\beta K} ch2\beta g\mu_B H_{\text{eff}}}, \quad (4.2)$$

$$H_{\text{eff}} = H_0 + H_E, \quad K = K_1 - \frac{K_2}{2},$$

где обменное поле имеет вид  $H_E = \lambda S\sigma / g\mu_B$  и учтена секулярная часть одноионной анизотропии  $K / g\mu_B = -11$  кОе. Несекулярная часть анизотропии гамильтониана (4.1)

$$H_{ns} = \frac{K_2}{4} (S^{+2} + S^{-2})$$

дает малую поправку в намагниченность в рассматриваемой области температур и полей и может быть отброшена.

Коэффициент среднего поля  $\lambda$  определялся по экспериментальным значениям как парамагнитной температуры Кюри  $\theta = 49$  К, так и температуры ферромагнитного упорядочения  $T_C = 30.3$  К с использованием следующих выражений:

---

<sup>1</sup> Расчет приведенной намагниченности с учетом одноионной анизотропии выполнен С.Н.Мартыновым [57].

$$\lambda_C = 3kT_C / S(S+1)$$

$$\lambda_\theta = 3k\theta / S(S+1)$$

(4.3)

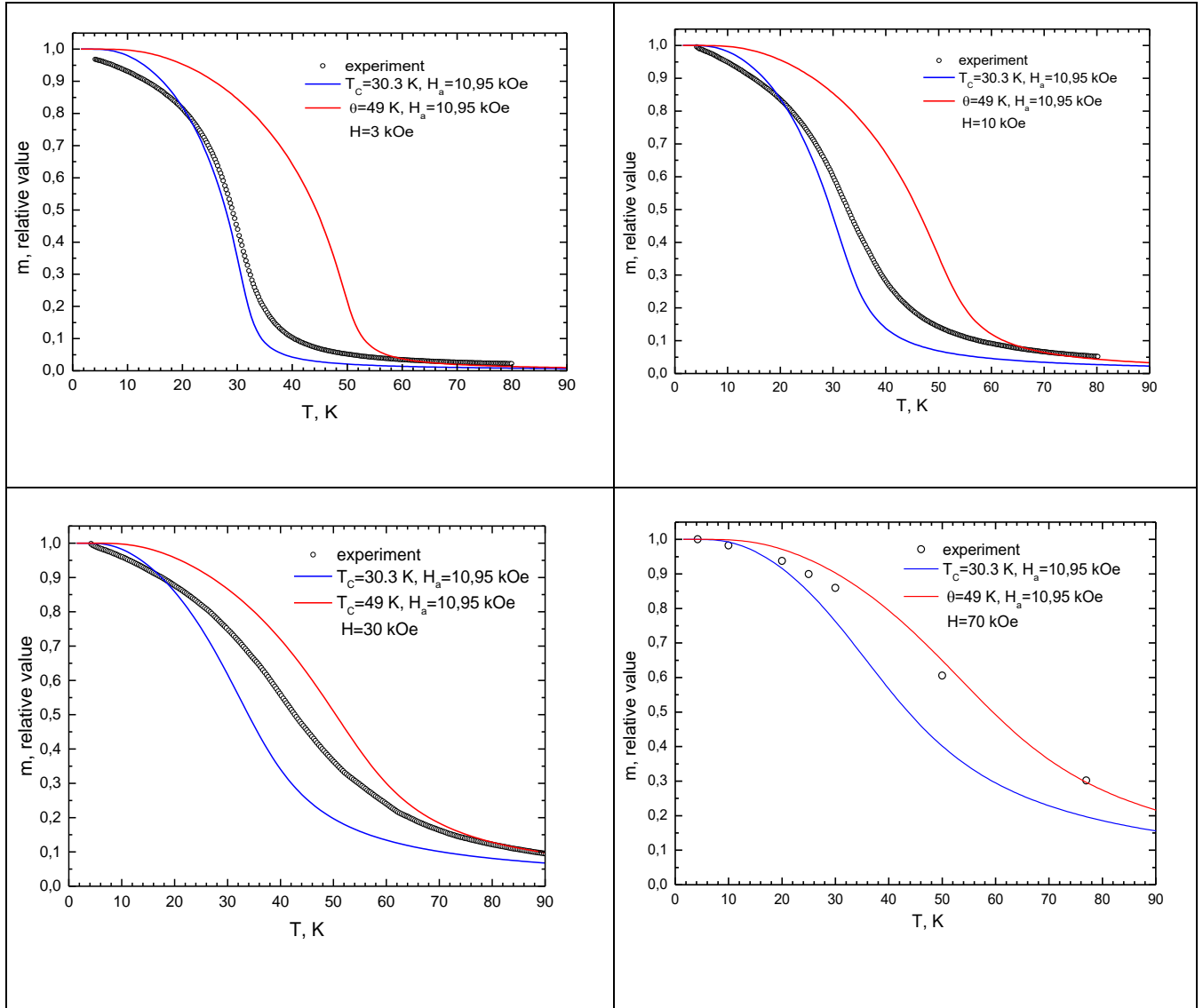


Рисунок 4.5. Сравнение теоретических и экспериментальных температурных зависимостей намагниченности  $\text{PbMnVO}_4$ , измеренных в различных магнитных полях

Теоретические зависимости намагниченности (4.2) для обоих случаев показаны на рисунке 4.5 в сравнении с экспериментальными зависимостями, измеренными в различных внешних магнитных полях, приложенных в направлении легкого намагничивания. Для поля  $H = 70$  кЭ (Рис. 4.5d) экспериментальная зависимость построена с использованием изотерм намагниченности, приведенных на рисунке 3.3 предыдущей главы. При использовании параметра  $\lambda_\theta$ , соответствующего парамагнитной температуре Кюри (красные линии на рис. 4.5), хорошее согласие с экспериментом достигается

в высокотемпературной области  $T \geq 2.5T_c$  и относительно больших магнитных полях  $H_0 \geq 10$  кЭ. Для параметра  $\lambda_c$  теория среднего поля (синие линии) не дает удовлетворительного согласия с экспериментом как ниже, так и выше температуры упорядочения.

Значительное различие между температурой магнитного упорядочения  $T_c$  и парамагнитной температурой Кюри  $\theta$  является признаком либо фрустрации обменных связей либо квазинизкомерного пространственного распределения обменных взаимодействий. Для ферромагнитного упорядочения первая причина отсутствует, поскольку взаимная ориентация спинов ниже температуры упорядочения совпадает с ориентацией во внешнем магнитном поле в высокотемпературном пределе. В то же время кристаллическая структура кристалла создает предпосылки для формирования квазинизкомерной магнитной структуры. Кристаллическая структура этого кристалла и ее роль в формировании магнитной структуры были детально рассмотрены в предыдущей главе. Основной фрагмент структуры – линейные цепочки  $MnO_4$ , построенные из соединенных ребрами  $MnO_6$  октаэдров, в свою очередь цепочки соединены между собой группами  $VO_3$  и  $PbO_4$ . Такая особенность структуры приводит к тому, что обменное взаимодействие между ионами  $Mn^{3+}$  в цепочке сильнее взаимодействия между цепочками, что и может приводить к различию температур  $T_c$  и  $\theta$ . При сильном различии внутри- и межцепочечных взаимодействий в таких структурах наблюдаются и другие особенности: как правило, температуры установления дальнего магнитного порядка достаточно низки, а в парамагнитной области наблюдается широкий пик теплоемкости<sup>2</sup>, обусловленный установлением ближних магнитных корреляций в цепочках. Подобные особенности наблюдались в квазиодномерных магнетиках, сформированных из ферромагнитных цепочек,  $(C_6H_{11}NH_3)CuCl_3$ ,  $(C_6H_{11}NH_3)CuBr_3$  [60, 61] и  $RbFeCl_3$  [62]  $CsNiF_3$  [63].

В отношении размерности магнитной структуры кристаллов группы  $PbM-VO_4$  с  $M = Fe, Mn$  и  $Cr$  в настоящее время нет единого мнения. В работе [11] эти

---

<sup>2</sup> В квазинизкомерных антиферромагнетиках в этой же области температур наблюдается еще и широкий пик магнитной восприимчивости, который отсутствует в квазинизкомерных ферромагнетиках.



кристаллы причислены к квазинизкомерным магнетикам, поскольку авторы обнаружили широкие пики магнитной восприимчивости при измерении на поликристаллах с  $M = \text{Fe}$  и  $\text{Cr}$ . Кроме того, исследование поляризованного Рамановского рассеяния в кристалле  $\text{PbFeVO}_4$  показало [53], что обменное взаимодействие внутри цепочки является доминирующим, что является свидетельством в пользу квазинизкомерного характера магнитной структуры этого антиферромагнетика. О доминирующем характере обменного взаимодействия в цепочке  $\text{PbFeVO}_4$  говорят и результаты вычисления обменных параметров для этого кристалла [62], полученные методом функционала плотности (DFT)  $-J_0/k_B = -21$  К (внутри цепочки) и  $J_2/k_B = -3.9$  К (между цепочками).

Однако измерения [16,52], выполненные на монокристаллическом  $\text{PbFeVO}_4$ , показали отсутствие широкого пика магнитной восприимчивости в парамагнитной области, температурная зависимость восприимчивости в парамагнитной области следует закону Кюри-Вейсса, а наблюдаемый авторами [11] широкий пик восприимчивости обусловлен не корреляциями ближнего магнитного порядка, а вкладом присутствующей в поликристаллическом образце фазы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . К тому же кристалл  $\text{PbFeVO}_4$  обладает достаточно высокой температурой Нееля  $T_N = 114$  К, что совершенно не характерно для квазинизкомерных магнетиков. На основании этих данных в работе [52] был сделан вывод, что кристалл  $\text{PbFeVO}_4$  является, скорее всего, трехмерным антиферромагнетиком.

Похожая ситуация наблюдается в ферромагнетике  $\text{PbMnVO}_4$ . Вычисления обменных параметров для этого кристалла [62] методом DFT также показывают различие обменных параметров внутри цепочки и между ними. Однако температурные зависимости теплоемкости для  $\text{PbMnVO}_4$ , представленные в этой работе, также не обнаруживают широкого пика в парамагнитной области, температурная зависимость теплоемкости в этой области является гладкой и хорошо описывается решеточным вкладом в теплоемкость (см. вставку на рисунке 4.3).

Таким образом, можно подвести следующий итог. Все кристаллы группы  $\text{PbMBO}_4$  с  $M = \text{Fe}, \text{Mn}$  и  $\text{Cr}$  имеют структурные предпосылки для различия величин обменных параметров, описывающих внутри- и междоцепочечные взаимодействия. В этих кристаллах обменные взаимодействия внутри цепочек сильнее, чем между цепочками, что находит качественное подтверждение в теоретических расчетах параметров методом DFT, а также в Рамановских исследованиях кристалла  $\text{PbFeVO}_4$ . Однако в кристаллах с  $M = \text{Fe}$  и  $\text{Mn}$  это различие, по-видимому, не столь велико, и температурная область установления ближнего магнитного порядка в этих кристаллах находится достаточно близко к соответствующим температурам магнитных фазовых переходов. В результате в парамагнитной области обоих кристаллов отсутствуют выраженные максимумы теплоемкости, связанные с установлением ближнего магнитного порядка. С другой стороны, разница внутри- и междоцепочечных обменных взаимодействий в  $\text{PbMnVO}_4$  приводит к тому, что парамагнитная температура Кюри  $T_\theta \approx 49$  К, которая находится из высокотемпературной восприимчивости и определяется суммой обменных взаимодействий, в полтора раза превосходит температуру перехода. И именно эта разница приводит к тому, что размытие магнитного фазового перехода существенно больше, чем в трехмерных магнетиках с изотропным обменным взаимодействием.

Аналогичная ситуация, по-видимому, складывается в  $\text{PbFeVO}_4$ , в котором относительно небольшое различие внутри- и междоцепочечных обменных взаимодействий приводит к тому, что парамагнитная температура Нееля по абсолютной величине ( $\approx 260$  К) более чем вдвое превосходит  $T_N$ . Но такая разница обменных взаимодействий также недостаточна для существования разрешенного широкого максимума восприимчивости в парамагнитной области температур.

И только в  $\text{PbCrVO}_4$ , по-видимому, взаимодействие между цепочками достаточно мало по сравнению с внутрицепочечным, что приводит и к малой величине температуры магнитного фазового перехода ( $T_N = 8$  К), и надежному проявлению максимума магнитной восприимчивости, температура которого  $T(\chi_{\max}) \approx 13$  К превышает  $T_N$  в полтора раза.

Имея экспериментальные значения величин  $T_C$  и  $\theta$  для  $\text{PbMnVO}_4$  и используя их теоретические выражения (4.3), можно определить параметры спинового гамильтониана – как обмен между спинами внутри цепочки  $J$ , так и суммарный междоцепочечный обмен  $z'J'$  (для структуры  $\text{PbMVO}_4$  число соседних цепочек  $z'=4$ ). Параметр одноионной анизотропии  $K$ , использованный для анализа температурного поведения намагниченности (4.2), мал по сравнению как с температурами, при которых проводилось определение  $\theta$ , так и с температурой упорядочения  $T_C$ , увеличивая последнюю на 4 %. Поэтому при дальнейших оценках обменных параметров гамильтониана (4.1) он не учитывался.

Парамагнитная температура Кюри получается асимптотическим пределом  $T \rightarrow \infty$  в выражении для приведенной намагниченности (4.2) с использованием параметра обменного поля для обоих обменных взаимодействий в гамильтониане (4.1) [65]

$$\lambda = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} = J + \frac{z'}{2} J' , \quad (4.4)$$

что дает:

$$\theta = \frac{S(S+1)}{6k} (2J + z'J'). \quad (4.5)$$

Аналитическое выражение для температуры упорядочения квазиодномерного магнетика было получено для цепочки классических спинов  $S=1$  в среднем поле соседних цепочек в континуальном приближении полевой теории Гинзбурга-Ландау [66 - 67] и применялось для описания магнитных свойств  $\text{CsNiF}_3$  [63]. Применяя переход от обменного интеграла в системе классических спинов единичной длины к интегралу в системе квантовых спинов  $J_{\parallel}(J_{\perp}) = S^2 J(J')$  [68], и используя второе слагаемое (4.4) в качестве коэффициента междоцепочечного обменного поля, получаем выражение для температуры упорядочения

$$T_C \cong \frac{S^2}{k} \sqrt{\frac{z'}{3} J' J} . \quad (4.6)$$

Подставляя экспериментальные значения  $T_C$  и  $\theta$  в (4.5) и (4.6), получаем оценку обменных параметров гамильтониана (4.1):

$$J \cong 20.2 \text{ K}, J' \cong 2.1 \text{ K}.$$

Полученное значение обмена внутри цепочки практически совпадает с результатом сравнения восприимчивости  $\text{PbMnVO}_4$  с восприимчивостью одномерной цепочки [67], полученной с использованием классического подхода Фишера [68] ( $J_S = 11\text{K}$  для гамильтониана  $H = -2J_S \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1}$ ). Таким образом, параметры спинового гамильтониана (4.1), полученные из экспериментальных значений  $T_C$  и  $\theta$ , подтверждают цепочечный характер пространственного распределения обменов. Теоретический расчет обменных параметров для этого магнетика, проведенный в работе [62] методом DFT, дает значения  $J = 37 \text{ K}$ ,  $J'_1 = 0.5 \text{ K}$  и  $J'_2 = 3.0 \text{ K}$ , где  $J'_1$  и  $J'_2$  описывают межцепочечные обменные взаимодействия с  $z'_1 = 4$  и  $z'_2 = 8$ , соответственно. Эти значения обменных параметров можно рассматривать только как качественное подтверждение квазиодномерного характера магнитной структуры  $\text{PbMnVO}_4$ , так как оценка парамагнитной температуры Кюри с использованием этих параметров вдвое превышает экспериментальное значение  $\theta$ .

В работе [67] получен интервал температур, в котором применима полевая теория Гинзбурга-Ландау, в обозначениях гамильтониана (4.1) этот интервал имеет вид

$$S^2 J > T > S^2 \sqrt{\frac{z'}{3}} J' J = T_C. \quad (4.7)$$

Таким образом, верхняя граница этого интервала  $T \approx 80 \text{ K}$  количественно соответствует температуре, выше которой приближение среднего поля с параметром  $\lambda_\theta$  хорошо описывает экспериментальные температурные зависимости намагниченности, измеренные в полях  $H_0 \geq 10 \text{ кЭ}$ .

Для температурной зависимости намагниченности  $\text{PbMnVO}_4$  при  $T < T_C$  характерен быстрый спад намагниченности с повышением температуры в области низких температур. Такой же спад наблюдался для подрешеточной намагниченности в  $\text{CsNiF}_3$  [63]. Это объяснялось существованием в упорядоченной фазе нелинейных возбуждений типа *sin-Gordon* [69] в цепочечном

магнетике с малой анизотропией в легкой плоскости. В  $\text{PbMnVO}_4$  величина анизотропии значительно меньше вышеупомянутой температуры магнитных измерений, что создает условия для существования подобных возбуждений, уменьшающих намагниченность.

Расчет температурной зависимости магнитного вклада в теплоемкость во внешнем поле может быть проведен как ниже, так и выше  $T_C$  аналогично [70-72]:

$$C_m = \frac{dE_m}{dT} = \frac{d}{dT} H_{\text{eff}} M, \quad (4.8)$$

где  $E_m$  – магнитная энергия, а  $H_{\text{eff}}$  определено в (4.2). При этом для расчета может быть использована как температурная зависимость намагниченности (4.2), вычисленная в рамках приближения среднего поля, так и экспериментально измеренная зависимость (Рис. 4.1). В обоих случаях обменное поле записывается в виде  $H_E = \lambda M / g^2 \mu_B^2$ . Подстановка этого выражения в (4.8) дает

$$C_m = \left( H_0 + \frac{2\lambda M}{g^2 \mu_B^2} \right) \frac{d}{dT} M. \quad (4.9)$$

Множитель 1/2, на который умножается в работах [69-71] обменный член эффективного поля, должен учитываться на этапе перехода от гамильтониана обменного взаимодействия к обменному полю  $H_{E1,2}$  от каждой обменной связи

$$JS_1 S_2 \rightarrow g\mu_B (\mathbf{H}_{E2} S_1 + \mathbf{H}_{E1} S_2), \quad \mathbf{H}_{E1} = \mathbf{H}_{E2} = \frac{\lambda \langle \mathbf{S} \rangle}{g\mu_B}, \quad (4.10)$$

что необходимо, чтобы избежать удвоения полной обменной энергии спинов. Такой учет приводит к появлению этого множителя у числа магнитных соседей при сопоставлении параметра  $\lambda$  и обменных интегралов (4.4).

На рисунке 4.6 представлены результаты сравнения теоретических зависимостей магнитного вклада в теплоемкость (4.9) с экспериментальными, измеренными в полях 3 и 30 кЭ.

На рисунках приведены результаты расчетов как с использованием экспериментальных зависимостей намагниченности (красные линии), так и в приближении среднего поля (синие линии). При этом пунктирные и сплошные линии соответствуют использованию в (4.9), соответственно,  $\lambda_c$  или  $\lambda_\theta$  в качестве обменного параметра.

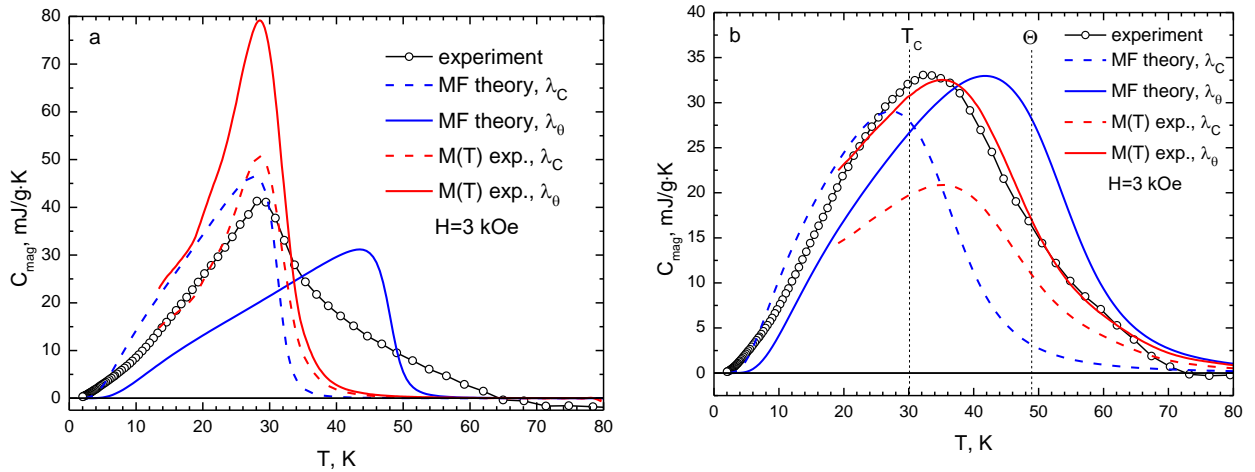


Рисунок 4.6. Температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость, измеренные в магнитных полях 3 кЭ (а) и 30 кЭ (б). Точки - эксперимент, линии – расчет

Сравнение показывает, что при использовании экспериментальной температурной зависимости намагниченности и коэффициента среднего поля  $\lambda = \lambda_\theta$  достигается наилучшее согласие с экспериментом в сильном магнитном поле  $H_0 \geq 30$  кЭ. Причем, в этом случае хорошее описание экспериментальных данных наблюдается не только в области высоких температур, но и в окрестности  $T_C$ . В слабом магнитном поле  $H = 3$  кЭ согласие с экспериментальными данными неудовлетворительное при любых способах расчета теоретической зависимости: ни для приближения среднего поля, ни с использованием экспериментальной зависимости  $M(T)$ . По-видимому, в слабых магнитных полях в выражении для эффективного поля  $H_{eff}$  в (4.8) необходимо учитывать также и магнитную анизотропию, сопоставимую с  $H_0$ .

Хотя в  $\text{PbMnVO}_4$  обмен внутри магнитных цепочек превышает межцепочечный обмен на порядок, полный межцепочечный обмен  $z'J'$  сопоставим с  $2J$ , что и приводит к температуре упорядочения  $T_C$ , отличающейся от парамагнитной температуры  $\theta$  в 1.5 раза. Кроме того, из-за сравнительно небольшой разницы внутри- и межцепочечных взаимодействий в этом кристалле влияние ближнего магнитного порядка в цепочках имеет свои особенности. В

классических квазиодномерных магнитных материалах, в которых соотношение обменов  $J'/J \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ , широкий максимум теплоемкости, обусловленный установлением ближнего магнитного порядка в цепочках, находится в парамагнитной области вдали от температуры магнитного фазового перехода. Именно такие четко выраженные широкие максимумы теплоемкости, наблюдались в уже упомянутых системах [70-72, 73]. В другом предельном случае трехмерных магнитных материалов с изотропным обменным взаимодействием магнитный вклад в удельную теплоемкость не спадает до нуля при температуре фазового перехода, и в определенном температурном интервале наблюдается «хвост» (обычно небольшой) выше  $T_C$ , из-за корреляций трехмерного ближнего магнитного порядка.

Кристалл  $\text{PbMnVO}_4$  относится к промежуточному случаю, когда существует только пятикратное различие между полными межцепочечным  $-z'J'$  и внутрицепочечным  $2J$  обменными взаимодействиями. Поэтому широкий пик магнитной теплоемкости из-за ближнего порядка в цепочках накладывается на этот «хвост» и плохо различим на его фоне. Чтобы проиллюстрировать этот эффект, можно вычесть вклад одномерной цепочки Гейзенберга для  $S = 1/2$  [74] из экспериментальной температурной зависимости магнитной теплоемкости в поле  $H = 0$ . На рисунке 4.7 этот вклад построен для  $J = 20$  К и показан пунктирной линией. Вычитание имеет смысл при температурах  $T > T_C$ , поскольку в упорядоченной области имеется дальний магнитный порядок. Результат вычитания, показанный красной линией на рисунке 4.7, представляет собой вклад трехмерных корреляций, и форма этой зависимости вполне соответствует обычному поведению магнитного вклада в теплоемкость для магнетиков с изотропным обменным взаимодействием.

Такая иллюстрация является только качественной, поскольку здесь используется вклад одномерных цепочек с  $S = 1/2$ . Тем не менее, этот результат наглядно демонстрирует, что в квазиодномерных магнетиках с относительно небольшой разницей внутри- и межцепочечных взаимодействий корреляции ближнего порядка в цепочках не приводят к формированию хорошо различимого

широкого максимума теплоемкости в парамагнитной области, но увеличивают температурный интервал выше  $T_C$ , в котором наблюдается заметный магнитный вклад в теплоемкость. Это позволяет отнести данный ферромагнетик к цепочечным магнетикам с промежуточной магнитной мерностью между квазиодномерной и трехмерной.

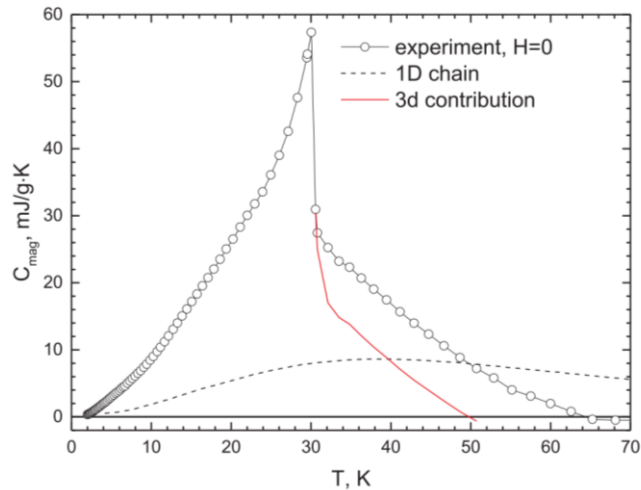


Рисунок 4.7. Магнитный вклад в теплоемкость в поле  $H = 0$ , как сумма 1D и 3D вкладов.

В этом случае корректное применение, как квазиодномерного подхода, так и приближения среднего поля позволяет количественно правильно описать экспериментальные данные в рамках сравнительно простого гамильтониана (4.1). Тем не менее, следует отметить, что использованный гамильтониан является весьма грубым приближением. В нем не учтены ряд особенностей кристаллической структуры, а именно неэквивалентность как магнитных цепочек, так и окружения спинов в цепочках. Эти особенности приведут к развороту локальных осей анизотропии для ионов  $\text{Mn}^{3+}$  как в соседних позициях в цепочке, так и в соседних цепочках. Кроме того, анизотропия парамагнитной температуры Кюри указывает на наличие дополнительных механизмов анизотропии помимо одноионного. Поэтому её описание в рамках гамильтониана (4.1) следует рассматривать только как первое приближение.



#### **Выводы к Главе 4.**

1. Магнитные и тепловые свойства ферромагнетика  $\text{PbMnVO}_4$  исследованы в области температуры Кюри  $T_C = 30.3$  К. Обнаружено, что даже в нулевом магнитном поле магнитный вклад в теплоемкость сохраняется в значительном температурном интервале вплоть до температуры  $\sim 65$  К. В магнитном поле 30 кЭ этот вклад исчезает только выше 70 К.

2. Нелинейный характер полевых зависимостей намагниченности также сохраняется в широком температурном интервале выше  $T_C$ . Сделано предположение, что такой температурный интервал, а также различие  $T_C$  и парамагнитной температуры Кюри  $\theta = 49$  К обусловлены квазиодномерным характером магнитной структуры  $\text{PbMnVO}_4$ .

3. С использованием оценки  $T_C$  из полевой теории Гинзбурга-Ландау и  $\theta$  сделаны оценки суммарных параметров обменного взаимодействия внутри цепочки  $2J \approx 40.4$  К и между цепочками  $4J' \approx 8.8$  К.

4. Сделаны оценки температурного интервала применимости полевой теории Гинзбурга-Ландау. Выше этого интервала приближение среднего поля хорошо описывает экспериментальные температурные зависимости намагниченности в сильном магнитном поле, а теплоемкость определяется решеточным вкладом.

5. Относительно слабое различие внутри- и межцепочечного взаимодействий приводят к тому, что максимум теплоемкости, связанный с установлением ближнего порядка в цепочках, располагается вблизи температуры Кюри и не различим в виде отдельного максимума.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Квазиодномерный характер магнитной структуры  $\text{PbMnVO}_4$  приводит к протяженному температурному интервалу существования магнитного вклада в теплоемкость выше температуры Кюри  $T_C$  даже в отсутствие магнитного поля и сильному различию  $T_C$  и парамагнитной температуры Кюри  $\theta$ .

2. Исходя из величин  $T_C$  и  $\theta$ , сделаны оценки суммарных параметров

обменного взаимодействия внутри цепочки  $2J \approx 40.4$  К и между цепочками  $4J' \approx 8.8$  К.

## ГЛАВА 5. Формирование ферримагнито-подобной структуры при частичном замещении в кристалле $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ ( $x \approx 0.1$ ) [84]

### 5.1. Статические магнитные свойства $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$

Монокристалл  $\text{PbMnVO}_4$ , исследованию которого были посвящены предыдущие главы этой работы, является единственным ферромагнетиком с сильной анизотропией магнитных свойств в семействе  $\text{PbMVO}_4$ , что связано с искажением кислородных октаэдров, внутри которых находятся Ян - Теллеровские ионы  $\text{Mn}^{3+}$ . Остальные представители этого семейства,  $\text{PbFeVO}_4$  и  $\text{PbCrVO}_4$ , являются антиферромагнетиками. Целью настоящей главы является изучение твердых растворов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  при малом (частичном) замещении ионами  $\text{Fe}^{3+}$  на предмет изменения их магнитной структуры, магнитных и резонансных свойств.

### 5.1. Статические магнитные свойства $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$

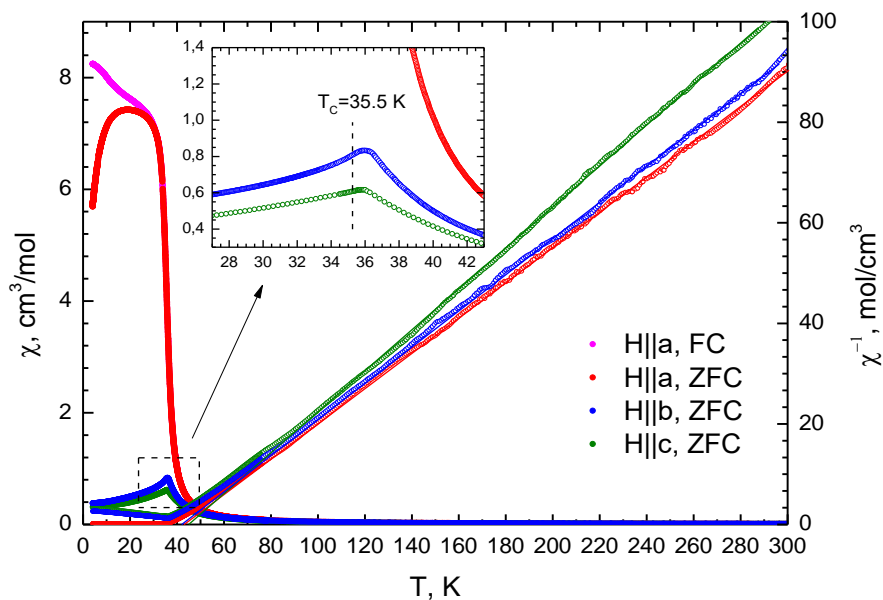


Рисунок 5.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  вдоль трех кристаллографических направлений,  $H=1$  кЭ

Температурные и полевые зависимости намагниченности замещенного монокристалла были измерены Балаевым А.Д. Эти зависимости (рис. 5.1) были

получены для трех кристаллографических направлений в поле  $1\text{кЭ}$ , их характер схож с аналогичными зависимостями, измеренными на незамещенном кристалле. Температура перехода получена из максимума производной  $d\chi/dT$  для  $H||a$  и составляет  $T_C = 35.5\text{ К}$ , что несколько выше, чем в незамещенном  $\text{PbMnVO}_4$ . Исходя из температурных зависимостей магнитной восприимчивости, легкая ось совпадает с кристаллографическим направлением  $a$ , а два других направления,  $b$  и  $c$ , являются трудными, причем направление  $c$  является самым трудным.

При низких температурах зависимости  $\chi$  (Т) для  $H||a$  показывают различный ход при охлаждении в магнитном поле и без поля, что обусловлено образованием доменной структуры. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, также как и в  $\text{PbMnVO}_4$ , в направлениях ромбических осей  $b$  и  $c$  характеризуются острыми максимумами в области магнитного фазового перехода, свидетельствующими о том, что оба этих направления являются трудными осями намагничивания.

Температурные зависимости обратной восприимчивости в парамагнитной области, измеренные вдоль трех ромбических направлений, представлены на рисунке 5.1. В парамагнитной области выше  $100\text{ К}$ , данные зависимости хорошо аппроксимируются законом Кюри – Вейсса. Для трех ромбических направлений были вычислены парамагнитные температуры Кюри  $\theta_a = 43\text{ К}$ ,  $\theta_b = 42\text{ К}$  и  $\theta_c = 45\text{ К}$  и эффективные магнитные моменты  $\mu_a = 4.75\ \mu_B$ ,  $\mu_b = 4.71\ \mu_B$ ,  $\mu_c = 4.45\ \mu_B$ . Величины эффективных магнитных моментов несколько меньше, чем теоретическое значение  $\mu_{теор} = 5,1\ \mu_B$ . Следует отметить, что в замещенном кристалле разница между  $T_C$  и парамагнитной температурой Кюри несколько меньше, чем в незамещенном кристалле. По-видимому, при замещении ионами железа разница между обменными взаимодействиями внутри цепочек и между ними становится меньше, чем в незамещенном кристалле. Этот результат коррелирует с ростом температуры Кюри при замещении, обусловленным увеличением обменного взаимодействия между цепочками.

Петля гистерезиса (рис. 5.2), измеренная при температуре жидкого гелия в магнитном поле, приложенном вдоль ромбической оси  $a$ , показывает наличие

спонтанного магнитного момента. Стоит отметить, что коэрцитивное поле в кристалле с частичным замещением ионами Fe  $H_C = 220$  Э больше, чем в  $\text{PbMnVO}_4$ , в котором оно составляет 50 Oe (рис. 3.6 главы 3).

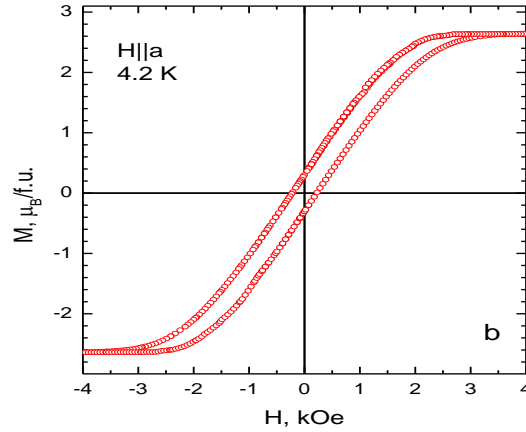


Рисунок 5.2. Петля гистерезиса  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ , измеренная вдоль ромбической оси  $a$  при  $T = 4.2$  К

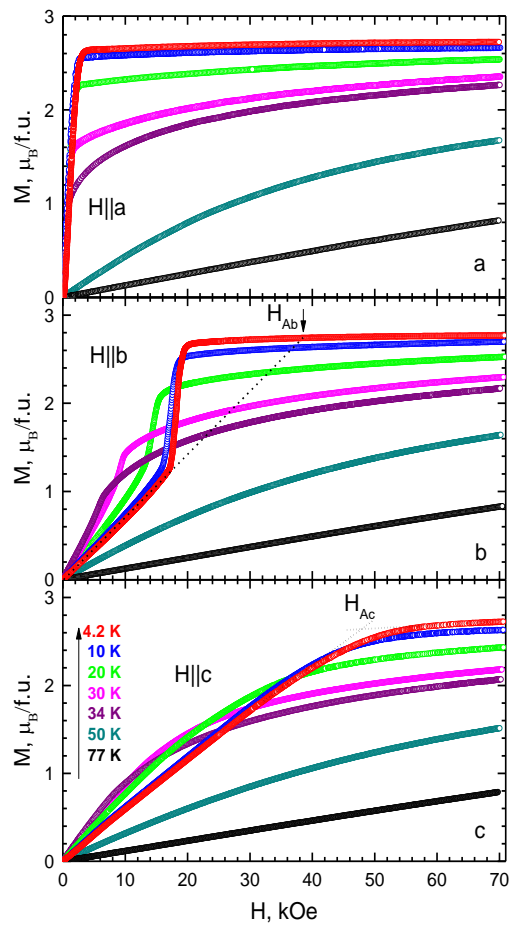


Рисунок 5.3. Полевые зависимости намагниченности  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ , измеренные вдоль кристаллографических направлений в различных температурах.

Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$ , измеренные вдоль трех ромбических направлений в сильных магнитных полях, также демонстрируют ярко выраженную магнитную анизотропию (рис. 5.3). Как и в незамещенном кристалле, легкая ось намагничивания совпадает с ромбическим направлением  $a$ . Отметим, что намагниченность насыщения, найденная из высокополевой части  $M(H)$ , составляет  $M_s = 2.67 \mu\text{B/f.u.}$  при  $T=4.2 \text{ K}$ , что существенно меньше значения  $\sim 4 \mu\text{B/f.u.}$  в незамещенном образце. Такое уменьшение намагниченности можно объяснить образованием ферромагнитной структуры, в которой подсистемы ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  образуют две ферромагнитных подсистемы, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием. Аналогичная модель использовалась для объяснения магнитной фазовой диаграммы в семействе твердых растворов  $\text{BiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  [50-51]. В этом случае намагниченность насыщения в расчете на формульную единицу определяется следующим уравнением:

$$M_s = M_{Mn} \cdot (100 - x) - M_{Fe} \cdot x, \quad (5.1)$$

в котором  $M_{Mn} = 4 \mu\text{B}$  и  $M_{Fe} = 5 \mu\text{B}$  - магнитные моменты ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а  $x$  - коэффициент замещения в единицах ат.%. Исходя из величины  $M_s = 2.67 \mu\text{B/f.u.}$  при  $T=4.2 \text{ K}$ , получаем коэффициент замещения  $x = 14,8 \text{ ат.}\%$ . Это значение близко к найденному из рентгенофлуоресцентного анализа.

Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температурах ниже  $T_C$  вдоль ромбической оси  $b$  (Рис. 5.3), имеют своеобразный вид, который наиболее ярко проявляется при температурах ниже  $20 \text{ K}$ . На начальном участке намагниченность монотонно и практически линейно увеличивается с ростом поля, а затем при достижении некоторого критического поля  $H_c$  намагниченность скачком увеличивается до насыщения. На вставке рисунка 5.4 в увеличенном масштабе приведен фрагмент полевой зависимости намагниченности в районе скачка намагниченности при  $T = 4.2 \text{ K}$ . Видимый гистерезис зависимости при измерении как с увеличением, так и с уменьшением поля, позволяет

рассматривать этот скачок как ориентационный переход первого рода. Если обратиться к полевым зависимостям намагниченности в  $\text{PbMnVO}_4$  (рис.3.3 главы 3), то видно, что и в незамещенном кристалле насыщение намагниченности для этого же направления поля также происходит скачком, хотя он выражен слабее, чем в замещенном монокристалле, и отчетливо проявляется только при температурах ниже 10 К. По-видимому, физическая причина такого ориентационного перехода обусловлена особенностями магнитной структуры этого семейства кристаллов. Причина сильной магнитной анизотропии в этом кристалле, упомянутая в главе 3, по-видимому, связана с Ян-Теллеровскими искажениями кислородных октаэдров, окружающих ионы  $\text{Mn}^{3+}$ . Особенность магнитной структуры кристалла  $\text{PbMnVO}_4$  (как чистого, так и частично замещенного) заключается в том, что макроскопическая магнитная анизотропия характеризуется легкой осью намагничивания, совпадающей с ромбической осью  $a$ , а две другие ромбические оси  $b$  и  $c$  являются трудными. В то же время направления локальных осей анизотропии сильно отличаются от усредненных макроскопических направлений. В частности, локальные оси анизотропии соседних ионов в цепочке, вытянутой вдоль оси  $b$ , образуют друг с другом угол  $\sim 83.4^\circ$  (рис. 3.10). Кроме того, плоскости локальных осей анизотропии соседних цепочек, связанных обменным взаимодействием, симметрично развернуты относительно  $ac$ -плоскости на углы  $\pm 28^\circ$ . Скорее всего, сильная магнитная анизотропия, а также сложная картина локальных осей анизотропии приводят к тому, что намагничивание вдоль цепочки (ось  $b$ ) сопровождается ориентационным переходом. Температурная зависимость критического поля перехода  $H_c$ , определяемого как поле, соответствующее середине скачка, показана на рисунке 5.6.

При намагничивании вдоль ромбической оси  $c$  кривые  $M(H)$  близки к соответствующим зависимостям в незамещенном  $\text{PbMnVO}_4$ . В упорядоченной области температур намагниченность линейно растет с полем почти до насыщения, поля насыщения намагниченности  $H_{Ac}$  определялись как поля, при которых пересекаются прямые линии, аппроксимирующие линейные участки

зависимости до и после насыщения (пунктирные линии на рисунке 5.3). Температурная зависимость полей насыщения  $H_{Ac}$  также показана на рисунке 5.4.

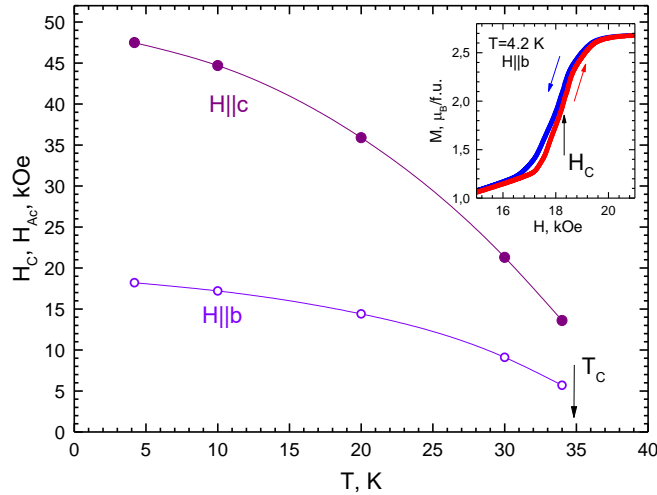


Рисунок 5.4. Температурные зависимости критического поля  $H_c$  при  $H||b$  и поля анизотропии при  $H||c$ . На вставке: гистерезис полевой зависимости для  $H||b$  при  $T = 4.2$  К.

В парамагнитной области температур полевые зависимости намагниченности для всех ромбических направлений остаются нелинейными вплоть до азотных температур, как и в незамещенном  $PbMnVO_4$  (рис. 3.3 в главе 3).

## 5.2. Ферромагнитный резонанс $PbMn_{1-x}Fe_xVO_4$

ФМР исследован на монокристаллах  $PbMn_{1-x}Fe_xVO_4$  при  $T = 4.2$  К в интервале частот 30 – 125 ГГц для двух ориентации магнитного поля -  $H||b$  и  $H||c$ . Измерения выполнены на образце в виде параллелепипеда с длинным ребром монокристалла, совпадающим с ромбической осью  $b$ .



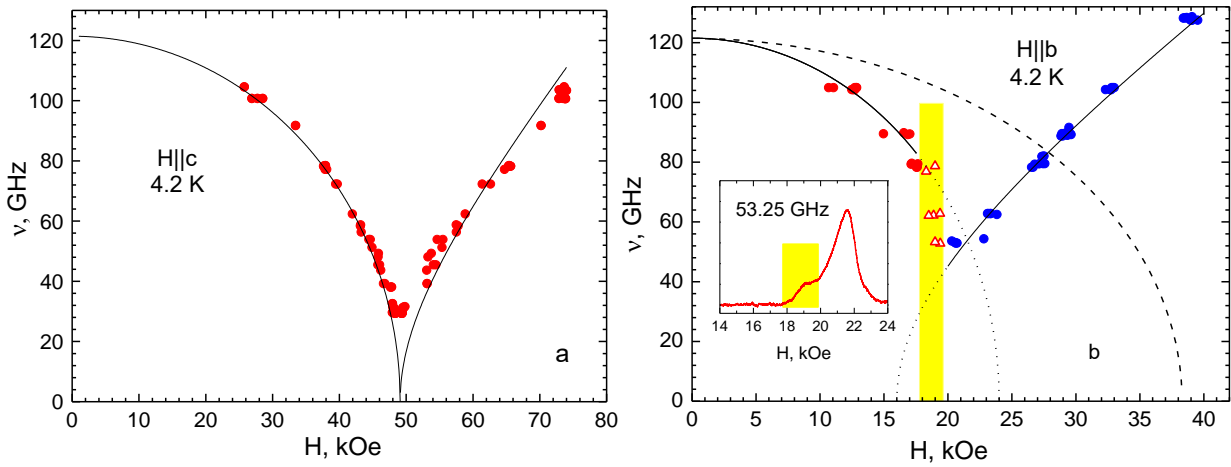


Рисунок 5.5. Частотно-полевые зависимости ФМР монокристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  при  $T = 4.2$  К для разных ориентаций магнитного поля:  $a - H||c$ ,  $b - H||b$ . На вставке показан спектр ФМР для  $H||b$ , измеренный при частоте 53.25 ГГц. Желтая полоса на рисунке (b) и на вставке показывает область полей, в которой происходит спин-ориентационный переход.

Частотно-полевая зависимость ФМР в магнитном поле, приложенном вдоль орторомбической оси  $c$ , приведена на рисунке 5.5а. Зависимость имеет вид, типичный для ориентации поля в трудном направлении. Характерная особенность такой зависимости - это смягчение резонансной частоты в области поля анизотропии. Экспериментальные данные для этой ориентации магнитного поля  $H||c$  хорошо описываются теоретическими зависимостями, полученными для ромбического ферромагнетика [59]:

$$H < H_{Ac}, \quad \nu = \gamma \sqrt{H_{Ab} H_{Ac} - \frac{H^2 H_{Ab}}{H_{Ac}}}, \quad (5.2)$$

$$H > H_{Ac}, \quad \nu = \gamma \sqrt{H + (H_{Ab} - H_{Ac})} \cdot \sqrt{H - H_{Ac}}.$$

Здесь  $\gamma$  – гиромагнитное отношение,  $H_{Ab}$  и  $H_{Ac}$  – поля магнитной анизотропии для направлений  $b$  и  $c$ , соответственно. Сплошными линиями на рисунке показаны теоретические зависимости, построенные с подгоночными параметрами, представленными в Таблице 5.1. Найденное значение поля анизотропии  $H_{Ac}$

совпадает с величиной поля насыщения, полученной из полевой зависимости намагниченности для этого направления при  $T = 4.2$  К. А поле анизотропии  $H_{Ab} = 38,3$  кЭ близко к значению поля насыщения, которое получается при пересечении уровня намагниченности насыщения с пунктирной линией (рис. 5.3b), являющейся продолжением начального линейного участка полевой зависимости. Для температуры  $T = 4.2$  К это поле помечено на рисунке 5.3b стрелкой, именно такая величина поля насыщения наблюдалась бы в этом направлении в отсутствие ориентационного перехода.

Энергетическая щель в спектре ФМР при температуре жидкого гелия составляет  $\nu_c = 121.5$  ГГц, что несколько выше, чем в незамещенном кристалле 112 ГГц. Такое увеличение щели обусловлено усилением магнитной анизотропии при замещении марганца ионами железа, которое подтверждается также незначительным увеличением полей насыщения на полевых зависимостях намагниченности (Рис.5.3b, c) по сравнению с незамещенным кристаллом. На первый взгляд, усиление анизотропии при частичном замещении сильноанизотропных ионов  $Mn^{3+}$  ионами  $Fe^{3+}$ , является неожиданным. Хотя не удалось обнаружить спин-флоп переход в  $PbFeVO_4$  [16,52] и оценить поле анизотропии для этого кристалла, из общих соображений ясно, что анизотропные свойства  $S$ -иона  $Fe^{3+}$  значительно слабее, чем анизотропия иона  $Mn^{3+}$ . Поэтому логично было бы ожидать уменьшение магнитной анизотропии при замещении, однако эксперимент показывает обратное. По-видимому, в замещенном кристалле кислородные октаэдры, окружающие соседние ионы  $Mn^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , испытывают дополнительные искажения по сравнению с позициями этих ионов в незамещенных кристаллах  $PbMnVO_4$  и  $PbFeVO_4$ , что и является причиной усиления анизотропных свойств при частичном замещении.

Резонансные свойства как замещенного, так и незамещенного кристаллов вдоль направлений  $H//c$  очень похожи, за исключением отмеченного выше изменения энергетических щелей в спектре ФМР. В то же время, для направления  $H//b$  частотно-полевые зависимости замещенного кристалла имеют больше отличий (рис.5.5b), в отличие от  $PbMnVO_4$ , смягчение резонансной моды в  $PbMn_1$ .

$x\text{Fe}_x\text{VO}_4$  не происходит до нулевой частоты, резонансное поглощение в области полей анизотропии для этого направления не наблюдается на частотах ниже  $\sim 50$  ГГц. По-видимому, это обусловлено тем, что при намагничивании кристалла в этом направлении магнитные моменты плавно поворачиваются в направлении магнитного поля только до некоторого критического поля, при достижении которого они скачком поворачиваются вдоль направления  $b$ . Область магнитных полей, в которой происходит ориентационный переход, помечена на рисунке желтой полосой. В пределах этой области наблюдаются особенности, обусловленные изменением коэффициента отражения от закороченного волновода с образцом, вызванным изменением магнитного состояния кристалла при ориентационном переходе. На вставке рисунка 5.5b показан фрагмент спектра резонансного поглощения на частоте 53.25 ГГц, где в области ориентационного перехода, помеченной желтой полосой, наблюдается такое изменение сигнала, вызванное переориентацией магнитной структуры кристалла. Поскольку такие особенности наблюдаются в этой области полей на разных частотах, они представляют собой нерезонансный отклик. На частотно-полевой зависимости экспериментальные точки, соответствующие нерезонансному отклику, помечены треугольниками.

Описание частотно-полевых зависимостей ФМР для случая  $H//b$  по формулам (5.2) с заменой  $H_{Ac} \leftrightarrow H_{Ab}$  [59] имеет смысл только за пределами области переориентации. Такое описание с параметрами, найденными для случая  $H//c$ , оказалось неудачным. На рисунке пунктирной линией показана теоретическая зависимость, вычисленная для спадающей ветви ФМР для  $H < H_{Ab} = 38.3$  кЭ с указанным набором параметров, эта зависимость существенно отличается от экспериментальной. Формально хорошее описание экспериментальных данных с помощью зависимостей (5.2) можно получить с использованием следующих наборов параметров, также представленных в Таблице 5.1. Сплошными линиями на рисунке 5.5b показаны частотно-полевые зависимости, вычисленные для этих наборов параметров в соответствующих интервалах магнитных полей. Видно, что поля, соответствующие смягчению резонансных частот, существенно меньше

величины 38.3 кЭ и различаются для спадающей и растущей ветвей ФМР. Стоит отметить, что происходит перекрытие областей существования состояний до и после перехода, что как раз характерно для фазового перехода первого рода.

Ориентация и диапазон полей	$\gamma$ , MHz/Oe	$H_{Ab}$ , kOe	$H_{Ac}$ , kOe
$H  c, H < H_{Ac}, H > H_{Ac}$	$2.80 \pm 0.02$	$38.3 \pm 0.4$	$49.1 \pm 0.3$
$H  b, H < H_c$	$3.5 \pm 0.1$	$24.0 \pm 0.5$	$49.1 \pm 0.3$
$H  b, H > H_c$	$3.1 \pm 0.1$	$16.0 \pm 0.5$	$49.1 \pm 0.3$

Таблица 5.1. Параметры подгонки частотно-полевых зависимостей ФМР для  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$

В легком направлении при  $H||a$  резонансная частота ФМР практически линейно увеличивается с ростом магнитного поля. При такой ориентации магнитного поля не удалось пронаблюдать ФМР в кристалле  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  из-за близости щели в спектре ФМР к верхнему пределу диапазона рабочих частот спектрометра.

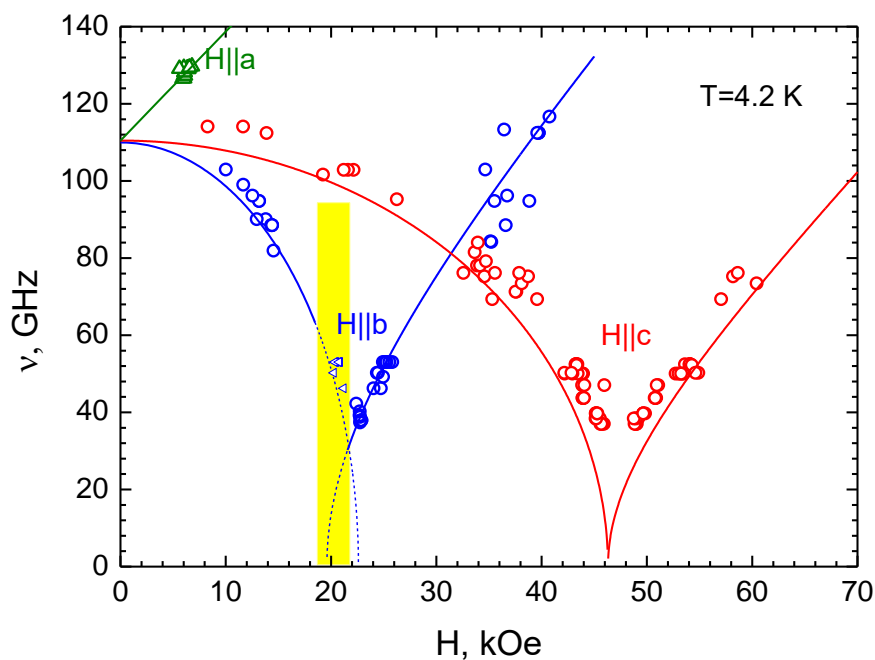


Рисунок 5.6. Частотно-полевые зависимости ФМР монокристалла  $\text{PbMnVO}_4$  при  $T=4.2$  К с исправленными подгоночными кривыми для ромбического ферромагнетика. Желтая полоса на рисунке показывает область полей, в которой происходит спин - ориентационный переход

После анализа частотно – полевых зависимостей ФМР в монокристалле  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  стало понятно, что в незамещенном кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  (рис. 3.7) описание этих зависимостей ФМР одним набором параметров  $\gamma = 3.4$  МГц/Э,  $H_{Ab}= 22.6$  кЭ и  $H_{Ac}= 47.5$ кЭ некорректно. Поэтому, как в случае с замещенным кристаллом, резонансные свойства  $\text{PbMnVO}_4$  были описаны с разными наборами параметров, которые представлены таблице 5.2.

Ориентация и диапазон полей	$\gamma$ , МГц/Ое	$H_{Ab}$ , кОе	$H_{Ac}$ , кОе
$H  a$	$2.8 \pm 0.02$	$33.62 \pm 0.4$	$46.3 \pm 0.3$
$H  c, H < H_{Ac}, H > H_{Ac}$	$2.8 \pm 0.02$	$33.62 \pm 0.4$	$46.3 \pm 0.3$
$H  b, H < H_c$	$3.4 \pm 0.1$	$22.6 \pm 0.5$	$46.3^*$
$H  b, H > H_c$	$3.1 \pm 0.1$	$19.6 \pm 0.5$	$46.3^*$

Таблица 5.2. Параметры подгонки частотно-полевых зависимостей ФМР для незамещенного монокристалла  $\text{PbMnVO}_4$ . \* - значение фиксировано.

При описании зависимостей ФМР  $\text{PbMnVO}_4$  для ориентаций поля  $H||a$  и  $H||c$  гиромагнитное отношение  $\gamma$  оказалось равным  $2.8$  МГц/Ое, а поле анизотропии  $H_{Ab}$ , также как и для  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ , подбиралось с учетом аппроксимации начального линейного участка кривой намагничивания для этого направления. Для зависимостей ФМР при ориентации поля  $H||b$ , как и в случае замещенного кристалла, параметрами подгонки являлись  $\gamma$  и  $H_{Ab}$ , а поле  $H_{Ac}$  было фиксированным. В результате получилось два набора параметров для интервалов полей, которые разделяет область ориентационного перехода вблизи  $H \approx H_c$ , помеченная желтой полосой на рис. 5.6. Таким образом, оказывается, что хотя в незамещенном кристалле  $\text{PbMnVO}_4$  ориентационный переход проявляется слабее,

чем в замещенном, но он также существенно влияет на описание резонансных свойств кристалла.

### 5.3 Исследование теплоёмкости монокристалла $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$

Температурная зависимость теплоемкости кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ , измеренная в нулевом магнитном поле (рис. 5.7, закрашенные кружки). Здесь же для сравнения показана температурная зависимость теплоемкости (открытые кружки) для  $H = 0$  для незамещенного кристалла  $\text{PbMnVO}_4$  из главы 4 (рис. 4.2). Четко выделенный  $\lambda$ -пик теплоемкости показывает, что температура Кюри  $T_c = 34.2$  К незначительно повысилась по сравнению с незамещенным кристаллом. Как и в случае с  $\text{PbMnVO}_4$ , пик теплоемкости размывается в магнитном поле  $H = 3$  кЭ, а максимум теплоемкости смещается в сторону более высокой температуры. По этой причине значение температуры Кюри, полученное из температурной зависимости теплоемкости, является более точным, чем найденное из магнитных измерений в магнитном поле.

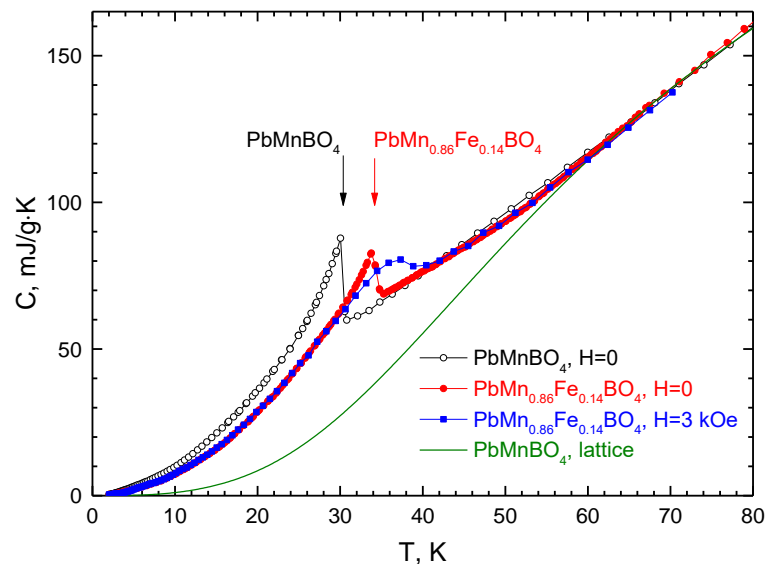


Рисунок 5.7. Температурные зависимости теплоёмкости для  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  в  $H = 0$  кЭ (закрашенные кружки) и в поле  $H = 3$  кЭ (закрашенные квадраты). Зависимость  $C(T)$  для  $\text{PbMnVO}_4$  (открытые кружки), а также его решеточный вклад (сплошная линия).

Температурная зависимость теплоемкости кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ , измеренная в нулевом магнитном поле (рис. 5.7, закрашенные кружки). Здесь же для сравнения показана температурная зависимость теплоемкости (открытые кружки) при  $H = 0$  для незамещенного кристалла  $\text{PbMnBO}_4$  из главы 4 (рис. 4.2). Четко выделенный  $\lambda$ -пик теплоемкости показывает, что температура Кюри  $T_c = 34.2$  К незначительно повысилась по сравнению с незамещенным кристаллом. Как и в случае с  $\text{PbMnBO}_4$ , пик теплоемкости размывается в магнитном поле  $H = 3$  кЭ, а максимум теплоемкости смещается в сторону более высокой температуры. По этой причине значение температуры Кюри, полученное из температурной зависимости теплоемкости, является более точным, чем найденное из магнитных измерений в магнитном поле.

Также на рисунке сплошной линией показан решеточный вклад в теплоемкость кристалла  $\text{PbMnBO}_4$ , вычисленный в приближении Дебая-Эйнштейна (глава 4). Экспериментальную теплоемкость кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$  можно представить как сумму магнитного и решеточного вкладов, температурная зависимость магнитного вклада в теплоемкость для  $H = 0$  приведена на рисунке 5.8.

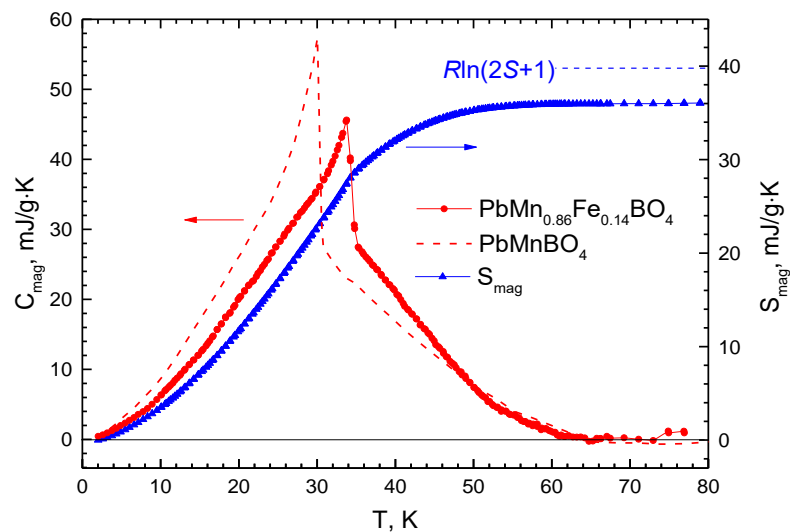


Рисунок 5.8. Температурные зависимости магнитного вклада теплоёмкости  $C_{\text{mag}}(T)$  для  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$  в  $H = 0$  кЭ (закрашенные кружки) и магнитная энтропия кристалла (закрашенные треугольники). Зависимость  $C_{\text{mag}}(T)$  для  $\text{PbMnBO}_4$  при  $H = 0$  кЭ (пунктирная линия).

Сравнение ее, с аналогичной температурной зависимостью  $C_{\text{mag}}(T)$  для незамещенного  $\text{PbMnVO}_4$ , показанной пунктирной линией, показывает, что в парамагнитной области магнитный вклад сохраняется в значительном температурном интервале выше  $T_C$ . Что в совокупности с отмеченной выше нелинейностью полевых зависимостей намагниченности в парамагнитной области свидетельствует о том, что квазиодномерный характер магнитной структуры кристалла  $\text{PbMnVO}_4$ , упомянутый в главе 4, наблюдается и в случае замещенного кристалла. Но тем не менее, "хвост" магнитного вклада в теплоемкость в  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  спадает несколько быстрее, чем в незамещенном кристалле. Это позволяет предположить, что при замещении ионами железа разница обменных взаимодействий внутри цепочек и между ними становится меньше, чем в чистом  $\text{PbMnVO}_4$ . Такое предположение кажется вполне разумным, если учесть факт того, что разница между температурой Кюри  $T_C$  и парамагнитной температурой Кюри  $\theta$  заметно уменьшилась при замещении.

Магнитный вклад в теплоемкость позволяет рассчитать энтропию (рис.5.8), связанную с переходом в магнитной подсистеме. Нужно отметить, что энтропия стремится к уровню, определяемому величиной  $\Delta S_{\text{mag}} = R \ln(2S+1) = 39.71 \text{ mJ/g}\cdot\text{K}$ , подтверждая чисто магнитный характер перехода при температуре Кюри. Однако видно, что величина этого уровня несколько ниже, чем в незамещенном  $\text{PbMnVO}_4$ , что возможно связано с тем, что для получения температурной зависимости магнитного вклада теплоёмкости была использована зависимость решеточного вклада для  $\text{PbMnVO}_4$ .

### **Выводы к Главе 5.**

1. В монокристалле  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x \approx 0.1$ ) проведены исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности, ферромагнитного резонанса, а также теплоемкости.

2. Замещение ионами железа привело к увеличению температуры Кюри до 34.2 К по сравнению с 30.3 К в незамещенном кристалле. Увеличение



температуры Кюри при замещении по сравнению с чистым ортоборатом марганца можно объяснить тем, что ионы железа усиливают обменное взаимодействие между цепочками.

3. Замещение вызвало усиление магнитной анизотропии и уменьшение намагниченности насыщения. Уменьшение намагниченности объясняется в рамках модели ферримагнито - подобной структуры, в которой магнитные моменты ионов железа и марганца образуют ферромагнитные подсистемы, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием.

4. При намагничивании вдоль ромбической оси  $b$  обнаружен ориентационный магнитный переход первого рода, при котором вектор намагниченности при достижении критического магнитного поля скачком поворачивается к направлению поля. Аналогичный, но менее выраженный переход существует и в незамещенном кристалле  $\text{PbMnVO}_4$ .

5. Частотно – полевые зависимости ФМР, измеренные вдоль оси  $c$ , хорошо описываются уравнениями для ромбического ферромагнетика с единым набором параметров для обеих ветвей резонанса. Аналогичные зависимости, измеренные вдоль ромбической оси  $b$ , не допускают адекватного описания в модели простого ромбического ферромагнетика, что отражает сложный характер трансформации магнитной структуры при намагничивании вдоль этого направления. Усиление магнитной анизотропии при замещении привело к увеличению щели в спектре ФМР до 121.5 ГГц при  $T = 4.2$  К.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. При частичном замещении ионов марганца ионами железа намагниченность насыщения кристалла  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  уменьшается из-за формирования ферримагнито-подобной структуры, в которой магнитные моменты ионов железа и марганца образуют ферромагнитные подсистемы, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием.

2. При намагничивании вдоль ромбической оси  $b$  обнаружен ориентационный магнитный переход первого рода, при котором вектор

намагниченности при достижении критического магнитного поля скачком поворачивается к направлению поля.

### Заключение

В работе выращены монокристаллы ортоборатов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x \approx 0, 0.1$ ) и изучены их магнитные, теплофизические и резонансные свойства. Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Впервые выращены монокристаллы ортоборатов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x \approx 0, 0.1$ ) с размерами, пригодными для исследования физических свойств.

2. Полученные монокристаллы характеризуются сильной магнитной анизотропией ниже  $T_C$ . Ромбическая ось  $a$  является легкой, а ось  $c$  – наиболее трудная с полем анизотропии 47 кЭ при  $T = 4.2$  К для  $\text{PbMnVO}_4$ . Сильная анизотропия и ферромагнитное взаимодействие между ионами  $\text{Mn}^{3+}$  в цепочках обусловлены статическим эффектом Яна-Теллера иона  $\text{Mn}^{3+}$ .

3. Обнаружено, что магнитный вклад в теплоемкость кристаллов  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  даже в нулевом магнитном поле сохраняется в значительном температурном интервале выше  $T_C$ , а в сильном магнитном поле этот интервал увеличивается. Существование такого интервала, а также различие  $T_C$  и парамагнитной температуры Кюри  $\theta$  обусловлены квазиодномерным характером магнитной структуры этих кристаллов.

4. С использованием оценки  $T_C$  из полевой теории Гинзбурга-Ландау и  $\theta$  сделаны оценки суммарных параметров обменного взаимодействия внутри цепочки  $2J \approx 40.4$  К и между цепочками  $4J' \approx 8.8$  К для кристалла  $\text{PbMnVO}_4$ . Показано, что выше температуры  $T \approx 80$  К приближение среднего поля с обменным параметром, вычисленным из парамагнитной температуры Кюри  $\theta$ , хорошо описывает экспериментальные температурные зависимости намагниченности в сильном магнитном поле, а теплоемкость определяется решеточным вкладом.

5. Частичное замещение ионов марганца ионами железа в монокристалле  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  ( $x \approx 0.1$ ) вызвало усиление магнитной анизотропии и уменьшение намагниченности насыщения. Уменьшение намагниченности объясняется в рамках модели ферримагнито-подобной структуры, в которой магнитные моменты ионов железа и марганца образуют две ферромагнитно упорядоченные подсистемы, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием.

6. При намагничивании вдоль ромбической оси  $b$  в кристаллах  $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ , как чистых, так и частично замещенных, обнаружен ориентационный магнитный переход первого рода, при котором вектор намагниченности при достижении критического магнитного поля скачком поворачивается к направлению поля.

## Список литературы

1. Moore P. B. The kentrolite-melanotekite series,  $Pb_2(Mn, Fe)_2O_2[Si_2O_7]$ : Chemical crystallographic relations, lone-pair splitting, and cation relation to  $8URe_2$  / P. B. Moore, P. K. Sen Gupta, S. Jinchuan, E. O. Schlemper // *American Mineralogist*. – 1991. – Т. 76. – №. 7-8. – С. 1389-1399.
2. Petrakovskii G. A. Magnetic properties of  $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$  single crystals / G. A. Petrakovskii, M. A. Popov, A. D. Balaev, K. A. Sablina, O. A. Bayukov, D. A. Velikanov, A. M. Vorotynov, A. F. Bovina, A. D. Vasil'ev, M. Boehm // *Physics of the Solid State*. – 2009. – Т. 51. – №. 9. – С. 1853-1858.
3. Petrakovskii G. Weak ferromagnetism in  $CuB_2O_4$  copper metaborate / G. Petrakovskii, D. Velikanov, A. Vorotynov, A. Balaev, K. Sablina, A. Amato, B. Roessli, J. Schefer, U. Staub // *JMMM*. – 1999. – Т. 205. – №. 1. – С. 105-109.
4. Петраковский Г. А. Синтез и магнитные свойства монокристаллов  $Cu_3B_2O_6$  / Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротинов, О.А. Баюков, А.Ф. Бовина, Г.В. Бондаренко, Р. Шимчак, М. Баран, Г. Шимчак // *ФТТ*. – 1999. – Т. 41. – №. 4. – С. 677-679.
5. Petrakovskii G. A. Magnetic, resonance, and electrical properties of single crystal and amorphous  $Bi_2CuO_4$  / G.A. Petrakovskii, K.A. Sablina, A.M. Vorotynov, V.N. Vasiliev, A.I. Kruglik, A.D. Balaev, D.A. Velikanov, N.I. Kiselev // *Solid state communications*. – 1991. – Т. 79. – №. 4. – С. 317-320.
6. Saprionova, N. V. Synthesis of  $MnGeO_3$  polycrystalline and single-crystal samples and comparative analysis of their magnetic properties / N. V. Saprionova, N. V. Volkov, K. A. Sablina, G. A. Petrakovskii, O. A. Bayukov, A. M. Vorotynov, D. A. Velikanov, A. F. Bovina, A. D. Vasilyev, G. V. Bondarenko // *Physica status solidi (b)*. – 2009. – Т. 246. – №. 1. – С. 206-214.
7. Volkov N. V. Magnetic properties of the mixed-valence manganese oxide  $Pb_3Mn_7O_{15}$  / N. V. Volkov, K. A. Sablina, O. A. Bayukov, E. V. Eremin, G. A. Petrakovskii, D. A. Velikanov, A. D. Balaev, A. F. Bovina, P. Böni, E. Clementyev // *JPCM*. – 2008. – Т. 20. – №. 5. – С. 055217.

8. Белов К. П. Новые магнитные материалы—ферриты-гранаты / К. П. Белов, М. А. Зайцева // УФН. – 1958. – Т. 66. – №. 9. – С. 141-144.
9. Graf D.L. The crystal structure of huntite,  $Mg_3Ca(CO_3)_4$  / D. L. Graf, W. F. Bradley // Acta Cryst. – 1962. – Т. 15. – №. 3. – С. 238-242.
10. Park H.  $PbGaBO_4$ , an orthoborate with a new structure-type / H. Park and J. Barbier // Acta Cryst. Section E: Structure Reports Online. – 2001. – Т. 57. – №. 9. – С. i82-i84.
11. Park H. Synthesis, crystal structure, crystal chemistry, and magnetic properties of  $PbMBO_4$  (M= Cr, Mn, Fe): a new structure type exhibiting one-dimensional magnetism / H. Park, R. Lam, J. E. Greedan, J. Barbier // Chem. mat. – 2003. – Т. 15. – №. 8. – С. 1703-1712.
12. Fischer R. X. Crystal chemistry of borates and borosilicates with mullite-type structures: a review / R. X. Fischer, H. Schneider // European Journal of Mineralogy. – 2008. – Т. 20. – №. 5. – С. 917-933.
13. Murshed M. M. Transition-metal substitution in  $PbAlBO_4$ : Synthesis, structural and spectroscopic studies of manganese containing phases / M. M. Murshed, A. Rusen, , R. X. Fischer, T. M. Gesing // Materials Research Bulletin. – 2012. – Т. 47. – №. 6. – С. 1323-1330.
14. Gesing T. M. Structural properties of mullite-type  $Pb(Al_{1-x}Mn_x)BO_4$  / C. B. Mendive, M. Curti, D. Hansmann, G. Nénert, P. E. Kalita, K. E. Lipinska, A. Huq, A. L. Cornelius, M. M. Murshed// Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 2013. – Т. 228. – №. 10. – С. 532-543.
15. Murshed M. M. Crystal structure of mullite-type  $PbMn_{0.5}Al_{0.5}BO_4$  determined by combined X-ray and neutron diffraction data / M. M. Murshed, G. Nénert, T. M. Gesing // Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures. – 2012. – Т. 227. – №. 3. – С. 285-286.
16. Pankrats A. Magnetic and dielectric properties of the  $PbFeBO_4$  single crystal / A.Pankrats, K.Sablina, D.Velikanov, A.Vorotynov, O.Bayukov, A.Eremin, M.Molokeev, S.Popkov, A.Krasikov // JMMM. – 2014. – No. 353. – pp. 23-28.

17. Кадомцева А. М., Попов Ю. Ф. 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, А. А. Мухин, В. Ю. Иванов, А. М. Кузьменко, Л. Н. Безматерных // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87. – №. 1. – С. 45-50
18. Popova E. A. 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, A. A. Demidov, N. P. Kolmakova, I. A. Gudim, L. N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Büchner, C. Hess, R. Klingeler // Phys. Rev. B. – 2007. – Т. 75. – №. 22. – С. 224413.
19. Ritter C. Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, I. Gudim // JPCM. – 2007. – Т. 19. – №. 19. – С. 196227.
20. Popova E. A. Magnetization and specific heat of  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal / E. A. Popova, N. Tristan, A. N. Vasiliev, V. L. Temerov, L. N. Bezmaternykh, N. Leps, B. Büchner, R. Klingeler // The European Physical Journal B. – 2008. – Т. 62. – №. 2. – С. 123-128.
21. Usui T. Observation of quadrupole helix chirality and its domain structure in  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, T. Kimura // Nature materials. – 2014. – Т. 13. – №. 6. – С. 611.
22. Stanislavchuk T. N., Chukalina E. P., Popova M. N. 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, L.N.Bezmaternykh, I.A.Gudim // Physics Letters A. – 2007. – Т. 368. – №. 5. – С. 408-411.
23. 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, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, А. В.

- Кувардин, Е. А. Попова// Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83. – №. 11. – С. 600-605.
24. Ritter C. 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, A. Vorotynov // JPCM. – 2012. – Т. 24. – №. 38. – С. 386002.
  25. Dyakonov V. P. Magnetic and EPR studies of the  $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal / V. P. Dyakonov, R. Szymczak, A. D. Prokhorov, E. Zubov, A. A. Prokhorov, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, M. Berkowski, V. Varyukhin, H. Szymczak // The European Physical Journal B. – 2010. – Т. 78. – №. 3. – С. 291-298.
  26. Ritter C. Magnetic structure in iron borates  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  (R= Y, Ho): a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak // JPCM. – 2008. – Т. 20. – №. 36. – С. 365209
  27. Popova E. A. 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, L. N. Bezmaternykh, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner // JPCM. – 2010. – Т. 22. – №. 11. – С. 116006.
  28. Levitin R. Z. Cascade of phase transitions in  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / R. Z. Levitin, E. A. Popova, R. M. Chtsherbov, A. N. Vasiliev, M. N. Popova, E. P. Chukalina, S. A. Klimin, P. H. M. van Loosdrecht, D. Fausti, L. N. Bezmaternykh // JETP Letters. – 2004. – Т. 79. – №. 9. – С. 423-426.
  29. Kay H. F. Structure and properties of  $\text{CaTiO}_3$  / H. F. Kay, P. C. Bailey // Acta Cryst. – 1957. – Т. 10. – №. 3. – С. 219-226.
  30. Geller S. Crystal structure of gadolinium orthoferrite,  $\text{GdFeO}_3$  / S. Geller // The Journal of Chemical Physics. – 1956. – Т. 24. – №. 6. – С. 1236-1239.
  31. Geller S. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$  / S. Geller, E. A. Wood // Acta Cryst. – 1956. – Т. 9. – №. 7. – С. 563-568.
  32. Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D. The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites / M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier // Acta Cryst. Sec. B:

- Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1970. – Т. 26. – №. 12. – С. 2008-2022.
33. Белов К. П. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках / К. П. Белов – Наука, 1979.
  34. Gilleo M. A. Superexchange interaction energy for  $\text{Fe}^{3+}$ -O- $2\text{-Fe}^{3+}$  linkages / M.A. Gilleo // Phys.Rev. – 1958. – Т. 109. – №. 3. – С. 777.
  35. Maezono R. Spin and orbital ordering in double-layered manganites / R. Maezono, N. Nagaosa // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – No. 3. – 1825-1830.
  36. Pai. G. V. Magnetic phases of electron-doped manganites / G. V. Pai // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63. – 064431.
  37. Okuda T. Low-temperature transport properties in a bilayered manganite  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$  / T. Okuda, T. Kimura, and Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60. – No. 5. – 3370-3374.
  38. Nair S. Phase separation, memory effects, and magnetization steps in single crystalline  $\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$  / Sunil Nair, A. K. Nigam, A. V. Narlikar, D. Prabhakaran, and A. Boothroyd // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – 132407.
  39. Kubota M. Relation between Crystal and Magnetic Structures of Layered Manganite  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $0.30 \leq x \leq 0.50$ ) / M.Kubota, H.Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, Y. Endoh// Journal of the Physical Society of Japan. – 2000. – Vol. 69. –No.6.–pp. 1606-1609.
  40. Park J.-H. Competition between lattice distortion and charge dynamics for the charge carriers of double-layered manganites / J.-H. Park, T. Kimura, Y. Tokura // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – No. 20. – 330-333.
  41. Catalan G. Physics and applications of bismuth ferrite / G. Catalan, J.F. Scott // Advanced materials. – 2009. – Т. 21. – №. 24. – С. 2463-2485.
  42. Belik A. A. Polar and nonpolar phases of  $\text{BiMO}_3$ : A review / A.A. Belik // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – Т. 195. – С. 32-40.
  43. Belik A. A. Neutron powder diffraction study on the crystal and magnetic structures of  $\text{BiCoO}_3$  / A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S.



- Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi // *Chemistry of materials*. – 2006. – T. 18. – №. 3. – C. 798-803.
44. Colin C. V. Symmetry adapted analysis of the magnetic and structural phase diagram of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{CrO}_3$  / C. V. Colin, A. G. Pérez, P. Bordet, C. Goujon, C. Darie // *Phys. Rev. B*. – 2012. – T. 85. – №. 22. – C. 224103.
45. Goujon C. Magnetic and crystal structures of  $\text{BiCrO}_3$  / A. Belik, S. Iikubo, T. Yokosawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi // *Solid State Sciences*. – 2010. – T. 12. – №. 5. – C. 660-664.
46. Goujon C. High pressure synthesis of  $\text{BiCrO}_3$ , a candidate for multiferroism / C. Goujon, C. Darie, M. Bacia, H. Klein, L. Ortega, P. Bordet // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2008. – T. 121. – №. 2. – C. 022009.
47. Belik A. A., Iikubo S., Yokosawa T. Origin of the monoclinic-to-monoclinic phase transition and evidence for the centrosymmetric crystal structure of  $\text{BiMnO}_3$  / A. A. Belik, S. Iikubo, T. Yokosawa, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, M. Azuma, M. Takano, K. Kimoto, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – T. 129. – №. 4. – C. 971-977.
48. Sugawara F. Magnetic properties and crystal distortions of  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{BiCrO}_3$  / F. Sugawara, S. Iiida, Y. Syono, S. Akimoto // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1968. – T. 25. – №. 6. – C. 1553-1558.
49. Montanari E. Structural anomalies at the magnetic transition in centrosymmetric  $\text{BiMnO}_3$  / E. Montanari, G. Calestani, L. Righi, E. Gilioli, F. Bolzoni, K. S. Knight, P. G. Radaelli // *Phys. Rev. B*. – 2007. – T. 75. – №. 22. – C. 220101.
50. Belik A. A. Solid Solutions between  $\text{BiMnO}_3$  and  $\text{BiCrO}_3$  / A.A. Belik // *Inorg. Chem.* – 2016. – T. 55. – №. 23. – C. 12348-12356.
51. Montanari E. Room temperature polymorphism in metastable  $\text{BiMnO}_3$  prepared by high-pressure synthesis / E. Montanari, L. Righi, G. Calestani, A. Migliori, E. Gilioli, F. Bolzoni // *Chem. Matter.* – 2005. – T. 17. – №. 7. – C. 1765-1773.

52. Pankrats A. Magnetic and dielectric properties of  $\text{PbFeBO}_4$  and  $\text{PbMnBO}_4$  single crystals / A.I. Pankrats, K.A. Sablina, D.A. Velikanov, O.A. Bayukov, A.M. Vоротынов, A.D. Balaev, M.S. Molokeeв, M.I. Kolkov // *Solid State Phenomena*. – 2014. – Vol.215. – No.160. – pp. 372 - 377.
53. Prosnikov M. A. Lattice and magnetic dynamics of a quasi-one-dimensional chain antiferromagnet  $\text{PbFeBO}_4$  / M. A. Prosnikov, A. N. Smirnov, V. Yu. Davydov, K. A. Sablina, R. V. Pisarev // *JPCM*. – 2016. – T. 29. – №. 2. – C. 025808.
54. Volkov N. V. Magnetic phase diagram of the olivine-type  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  single crystal estimated from magnetic, resonance and thermodynamic properties / N. V. Volkov, N. V. Mikhashenok, K. A. Sablina, O. A. Bayukov, M. V. Gorev, A. D. Balaev, A. I. Pankrats, V. I. Tugarinov, D. A. Velikanov, M. S. Molokeeв, S. I. Popkov // *JPCM*. – 2013. – T. 25. – №. 13. – C. 136003.
55. Toropov N. A. Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem: Spravochnik (Phase Diagrams of Silicate Systems: A Handbook) / N.A. Toropov. – L.: Nauka. – 1969.
56. Pankrats A. Ferromagnetism and strong magnetic anisotropy of the  $\text{PbMnBO}_4$  orthoborate single crystals / A. Pankrats, K. Sablina, M. Eremin, A. Balaev, M. Kolkov, V. Tugarinov, A. Bovina // *JMMM*. – 2016. – T. 414. – C. 82-89.
57. Pankrats A. Peculiarities of a magnetic transition in a quasi-one-dimensional ferromagnet  $\text{PbMnBO}_4$  / A. Pankrats, M. Kolkov, S. Martynov, S. Popkov, A. Krasikov, A. Balaev, M. Gorev // *JMMM*. – 2019. – T. 471. – C. 416-422.
58. Тугаринов В. И., Макиевский И. Я., Панкрац А. И. Автоматизированный спектрометр магнитного резонанса с импульсным магнитным полем / В. И. Тугаринов, И. Я. Макиевский, А. И. Панкрац // *Приборы и техника эксперимента*. – 2004. – №. 4. – С. 57-61.
59. Pankrats A.I., Tugarinov V. I., Sablina K.A. Magnetic resonance in new copper oxide  $\text{Cu}_5\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{14}$  with triclinic symmetry / A.I. Pankrats, V. I. Tugarinov, K.A. Sablina // *JMMM*. – 2004. – V. 279, No.2-3. – P. 231-234.

60. Smith D. O. Magnetization of a magnetite single crystal near the Curie point / D.O. Smith // *Physical Review*. – 1956. – Т. 102. – №. 4. – С. 959.
61. Borovik-Romanov A. S., Ozhogin V. I. WEAK FERROMAGNETISM IN AN ANT/FERROMAGNETIC  $\text{CoCO}_3$  SINGLE CRYSTAL / A. S. Borovik-Romanov, V. I. Ozhogin // *Soviet Physics JETP*. – 1961. – Т. 12. – №. 1.
62. Koo H.-J., Whangbo M. H. Density functional investigation of the magnetic properties of  $\text{PbMBO}_4$  (M= Cr, Mn, Fe) / H.-J. Koo, M. H. Whangbo // *Solid State Communications*. – 2009. – Т. 149. – №. 15-16. – С. 602-604.
63. Abragam A. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions / A. Abragam, B. Bleaney. – 1970.
64. Goodenough J. B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3-\lambda$  / J. B. Goodenough // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. – Т. 6. – №. 2-3. – С. 287-297.
65. Kanamori J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / J. Kanamori // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1959. – Т. 10. – №. 2-3. – С. 87-98.
66. Anderson P. W. New approach to the theory of superexchange interactions / P. W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1959. – Т. 115. – №. 1. – С. 2.
67. Ono K. Paramagnetic resonance in chromous sulfate pentahydrates / K. Ono, S. Koide, H. Sekiyama, H. Abe // *Phys. Rev.* – 1954. – Т. 96. – №. 1. – С. 38.
68. Whangbo M. H. Prediction of Spin Orientations in Terms of HOMO–LUMO Interactions Using Spin–Orbit Coupling as Perturbation / M.- H. Whangbo, E. E. Gordon, H. Xiang, H.-J. Koo, C. Lee// *Acc. Chem. Res.* – 2015. – Т. 48. – №. 12. – С. 3080-3087.
69. Белов К. П. Термодинамический метод изучения ферромагнитных превращений в сплавах / К. П. Белов, А. Н. Горяга // *ФММ*. – 1956. – Т. 2. – №. 3. – С. 441.
70. Groenendijk H. A. Crystal structure and magnetic properties of cyclohexylammoniumtrichlorocuprate (II): A quasi 1d Heisenberg  $S = 1/2$  ferromagnet /

- H. A. Groenendijk, H. W. J. Blöte, A. J. van Duynveldt, R.M.Gaura, C.P.Landee, R.D.Willett // *Physica B+ C.* – 1981. – T. 106. – №. 1. – C. 47-58.
71. Kopinga K. Static properties of an easy-plane ferromagnetic  $S = 1/2$  chain: Comparison of numerical results and experimental data on  $[C_6H_{11}NH_3]CuBr_3$  / K. Kopinga, T. Delica, H. Leschke // *Phys. Rev. B.* – 1989. – T. 40. – №. 10. – C. 7239.
72. Montano P. A. Linear Chains with a Ferromagnetic Interaction in  $RbFeCl_3$  / P. A. Montano, E. Cohen, H. Shechter, and J. Makovsky // *Phys. Rev. B.* – 1973. – T. 7. – №. 3. – C. 1180
73. Dupas C. Low-temperature magnetic properties of three linear  $S=1$  ferromagnets with an easy plane anisotropy: TMNB, TMNC and  $CsNiF_3$  / C. Dupas, J. –P. Renard // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1977. – T. 10. – №. 24. – C. 5057.
74. Martynov S. N. Flat and conical incommensurate magnetic structures in the two-subsystem partially frustrated Heisenberg ferrimagnet / S. N. Martynov // *JMMM.* – 2016. – T. 398. – C. 121-126.
75. Scalapino D. J. Generalized Ginzburg-Landau theory of pseudo-one-dimensional systems / D. J. Scalapino, Y. Imry, P. Pincus // *Phys. Rev. B.* – 1975. – T. 11. – №. 5. – C. 2042.
76. McGurn A. R., Scalapino D. J. One-dimensional ferromagnetic classical-spin-field model / A. R. McGurn, D. J. Scalapino // *Phys. Rev. B.* – 1975. – T. 11. – №. 7. – C. 2552.
77. Fisher M. E. Magnetism in one-dimensional systems—the Heisenberg model for infinite spin / M. E. Fisher // *Am. J. Phys.* – 1964. – T. 32. – №. 5. – C. 343-346.
78. Mikeska H. J. Solitons in a one-dimensional magnet with an easy plane / H. J. Mikeska // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1978. – T. 11. – №. 1. – C. L29.
79. Mattis D. C. The Theory of magnetism: an introduction to the study of cooperative phenomena / D.C. Mattis – Harper & Row, 1965.

80. Smart J. S. Effective field theories of magnetism / S. J. Smart – Saunders, 1966. – №. 2.
81. Ahmet T. The Specific Heat Of Matter At Low Temperatures / T. Ahmet. – World Scientific, 2003.
82. Lebesque J. V. CsNiF<sub>3</sub>: Ferromagnetic chains with XY like anisotropy / J.V.Lebesque, J.Snel, J.J.Smit //Solid State Communications. – 1973. – T. 13. – №. 3. – C. 371-376.
83. Bonner J.C. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling / J.C. Bonner, M.E. Fisher // Phys. Rev. – 1964. – T. 135. – №. 3A. – C. A640.
84. Pankrats A. Forming a ferrimagnetic-like structure in the PbMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>BO<sub>4</sub> ( $x \approx 0.1$ ) single crystal upon partial substitution / A. Pankrats, M. Kolkov, A. Balaev, A. Shabanov , A. Vasiliev // JMMM. – 2020. – T. 497. – C. 165997.