

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико – математических наук

Красноярск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)» - обособленном подразделении «Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

Панкрац Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник «Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук»

Официальные оппоненты:

Еремина Рушана Михайловна, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник «Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского» обособленного структурного подразделения «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук»;

Журавлев Виктор Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиоэлектроники радиофизического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Ведущая организация ФГБУН «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук»

Защита состоится 24 января 2019 года в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.01 Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

по адресу: 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50 стр.38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского и на сайте kirensky.ru

Автореферат разослан

« ____ » _____ 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Втюрин А.Н.

Актуальность темы. Поиск новых материалов является одним из приоритетных направлений физики твердого тела, причем, как фундаментального направления, так и прикладного. Анализ публикаций, выполненных в этом направлении, показывает, что большая часть таких исследований выполняется на поликристаллических образцах. Это связано с относительной простотой синтеза поликристаллических материалов по сравнению с синтезом монокристаллов. С другой стороны, выбор монокристаллов в качестве объектов исследования обеспечивает более высокую информативность получаемых данных о физических свойствах соединений, а также более высокую достоверность результатов исследования. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что поликристаллические образцы могут содержать примеси посторонних фаз, вклад которых искажает истинную картину поведения тех или иных свойств.

Монокристаллы обладают более высокой фазовой однородностью. Однако исходные компоненты – оксиды, используемые для их синтеза, зачастую имеют высокие температуры плавления, и для понижения температур плавления используются растворители - низкотемпературные оксиды: B_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , PbF_2 и их сочетания. Такой способ синтеза монокристаллов получил название раствор- расплавный метод. Для обеспечения максимальной чистоты монокристаллов в ИФ КНЦ СО РАН используется разновидность этого метода, названная псевдо-раствор-расплавным методом [1]. 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 $Pb_2Fe_2Ge_2O_9$ [1], $Pb_3Mn_7O_{15}$ [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 граната [3], в которых замещение иона иттрия редкоземельными металлами 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 [4], 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 [5-8] ($\text{M}^{3+} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}$). Исследования на поликристаллах показали, что в зависимости от иона переходного металла в этих кристаллах формируется коллинеарная антиферромагнитная структура при $\text{M}=\text{Fe}$, скошенная антиферромагнитная структура для $\text{M}=\text{Cr}$ и ферромагнитная в случае $\text{M}=\text{Mn}$. 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 ошибочны. Поэтому в лаборатории резонансных свойств магнитоупорядоченных веществ ИФ СОРАН были начаты работы по выращиванию монокристаллов этого семейства для детального исследования их физических свойств.

Первым объектом изучения в этом семействе были монокристаллы коллинеарного антиферромагнетика PbFeVO_4 [9]. 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 PbFeVO_4 не подтвердились признаки квазиодномерного характера магнитной структуры, о которых говорили авторы предыдущих исследований на поликристаллах [6]. Были также обнаружены магнитодиелектрические аномалии в области магнитного фазового перехода, свидетельствующие о взаимосвязи магнитной и электрической подсистем кристалла.

Первые исследования магнитных свойств PbMnVO_4 , выполненные на поликристаллах [6], констатируют факт уникальности кристалла с $\text{M}=\text{Mn}$, 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 PbMBO_4 , среди которых кристаллы с $\text{M}=\text{Cr}$ имеют явные признаки квазиодномерности магнитной структуры [6], а магнитная структура PbFeVO_4 по данным работы [9] является, скорее всего, трехмерной.

Можно предположить, что смешивание ионов Mn^{3+} и Fe^{3+} в магнитной подсистеме кристалла PbMBO_4 приведет к формированию более сложной магнитной структуры, поскольку магнитные структуры исходных незамещенных кристаллов PbMnVO_4 и 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.

Таким образом, в качестве объекта исследования в диссертационной работе выбраны монокристаллы ортобората марганца PbMnBO_4 и твердого раствора на его основе.

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

Научная новизна. В работе впервые выращены монокристаллы ортоборатов марганца $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ ($x=0, 0.1$) с размерами, достаточными для исследования физических свойств, на которых были впервые исследованы их резонансные и магнитоанизотропные свойства. Соединение с частичным замещением ионов Mn^{3+} ионами Fe^{3+} получено и исследовано впервые. Установлено, что Ян-Теллеровский характер иона 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 ферримагнитоподобная структура, в которой магнитные моменты ионов марганца и железа образуют две ферромагнитные подрешетки, 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 $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ псевдо-раствор-расплавным методом, обеспечивающая высокое качество кристаллов, 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 марганец-содержащих и других оксидных соединений. Обнаруженные экспериментально новые физические явления (например, ориентационный переход, обнаруженный при намагничивании монокристаллов $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ 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 $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ высокого качества с размерами, достаточными для проведения комплексных исследований физических свойств.
2. В кристалле PbMnBO_4 ферромагнитное взаимодействие в цепочках и сильная магнитная анизотропия обусловлены статическим эффектом Яна-Теллера иона Mn^{3+} . Сильная анизотропия приводит к необычно высокому для ферромагнетика значению щели в спектре ФМР, равной 112 ГГц при $T=4.2$ К.
3. Квазиодномерный характер магнитной структуры PbMnBO_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 θ . Исходя из величин T_C и θ , сделаны оценки суммарных параметров обменного взаимодействия внутри цепочки $2J \approx 40.4$ К и между цепочками $4J' \approx 8.8$ К.
4. При частичном замещении ионов марганца ионами железа намагниченность насыщения кристалла $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ уменьшается из-за формирования ферримагнито-подобной структуры, в которой магнитные моменты ионов железа и марганца образуют ферромагнитные подрешетки, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием.
5. В кристаллах $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$, как в чистых, так и частично замещенных, 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. Автором была разработана и применена технология по выращиванию монокристаллов чистого и частично-замещенного ортобората марганца, проведена характеристика кристаллов, измерены магниторезонансные

свойств кристаллов. Также автор проделал обработку полного набора полученных экспериментальных данных, их анализ и интерпретацию.

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: диссертация 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.

Во введении рассмотрена актуальность выбранной диссертационной темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая ценность результатов работы.

Первая глава посвящена литературному обзору, в котором описаны семейства изоморфных кристаллов, в которых наблюдается изменение магнитоанизотропных свойств либо типа магнитного упорядочения в зависимости от парамагнитного иона.

Во второй главе приведена технология выращивания монокристаллов ортоборатов марганца $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ методом псевдо-раствор-расплава и их характеристика. Подобранные технологические режимы синтеза позволяют получать монокристаллы высокого качества с размерами, достаточными для проведения комплексного анализа физических свойств. Монокристаллы $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ ($x \approx 0, 0.1$) имеют одинаковую ромбическую структуру с пространственной группой Pnma . Структурные данные незамещенного PbMnBO_4 хорошо согласуются с данными, опубликованными в работе [6].

Монокристаллы частично замещенного состава $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ ($x \approx 0.1$) были синтезированы впервые. Методом рентгенофлуоресцентного анализа было определено фактическое содержание железа в монокристаллах твердого раствора $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$. Обнаружено небольшое отклонение концентрации железа от закладки по шихте (10 at. %): разброс содержания железа как между отдельными монокристаллами, так и в объеме монокристаллов лежит в интервале $8 \div 15$ at. %.

Третья глава посвящена исследованию магнитных и резонансных свойств монокристалла PbMnVO_4 [10]. Исследования температурных зависимостей восприимчивости $\chi(T)$ (Рис. 1а) показали сильноанизотропный характер магнитной структуры. Зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ (Рис. 1б) в температурном интервале выше 150 К хорошо описываются законом Кюри – Вейсса, полученные значения температуры Кюри $\theta_a = 49$ К, $\theta_b = 51$ К и $\theta_c = 47$ К положительны и заметно превышают $T_C = 31$ К, найденную из максимума производной $d\chi(T)/dT$.

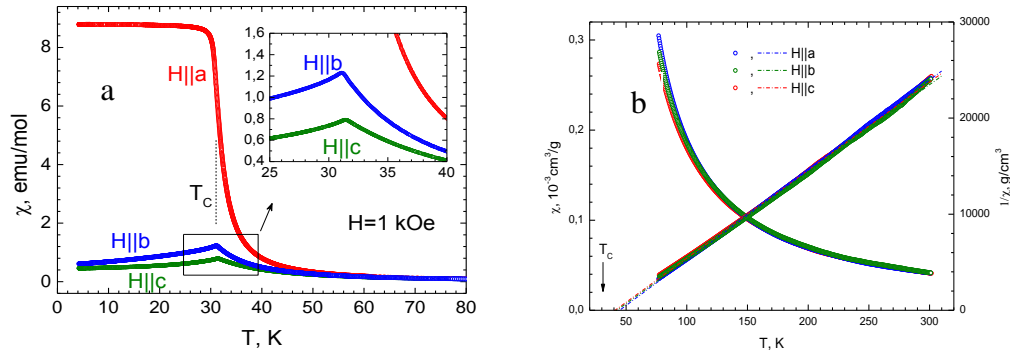


Рисунок 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости PbMnVO_4 (а) и обратной магнитной восприимчивости (б) вдоль трех ромбических осей, $H = 1$ кЭ.

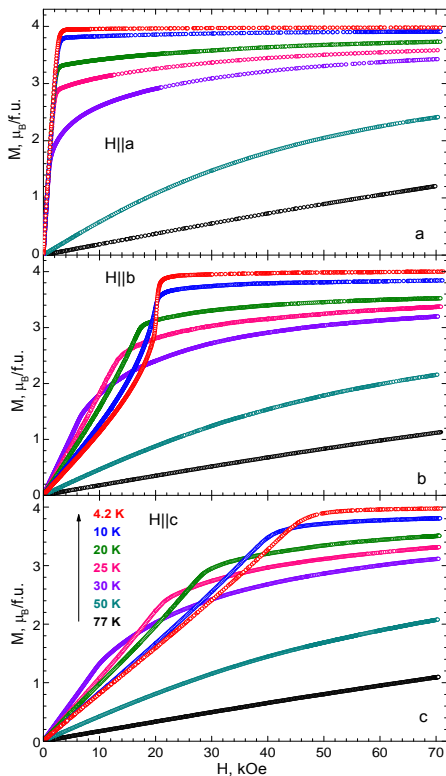


Рисунок 2. Полевые зависимости намагниченности PbMnVO_4 , измеренные вдоль трех ромбических осей в различных температурах.

Температура T_C , а также направление легкой оси, совпадающей с ромбическим направлением a , коррелируют с нейтронными данными [6], ромбическая ось c для PbMnVO_4 является трудным направлением намагничивания.

Сильная магнитная анизотропия наблюдается в упорядоченной области температур, что видно из полевых зависимостей намагниченности (рис.2). Эти зависимости подтверждают, что ромбическая ось a является легкой, а ось c – наиболее трудная, насыщение намагниченности в этом направлении происходит в поле 47 кЭ при $T = 4.2$ К.

Намагниченность насыщения составляет $3.92 \mu_B/\text{f.u.}$ при $T = 4.2$ К, что хорошо согласуется с теоретическим значением $4 \mu_B$ для парамагнитного иона Mn^{3+} и

подтверждает ферромагнитный характер упорядочения. Полевые зависимости намагниченности остаются слабо нелинейными при повышении температуры вплоть до 77 К. Сильная анизотропия также определяет резонанс-

ные свойства PbMnVO_4 , частотно-полевые зависимости ФМР для всех трех орторомбических осей характеризуются одинаковой энергетической щелью $\nu_c = \gamma \sqrt{H_{Ab} H_{Ac}}$, значение которой 112 ГГц при $T = 4.2$ К необычно велико для ферромагнетика.

Для существования ферромагнетизма в PbMnVO_4 обменные взаимодействия внутри и между цепочками должны быть ферромагнитными. Из сравнения структурных параметров кристаллов семейства PbMVO_4 видно, что кислородные октаэдры, внутри которых находятся ионы Mn^{3+} , искажены значительно сильнее, чем октаэдры остальных изоморфных соединений этого семейства. Такие искажения типичны для статического эффекта Яна–Теллера, характерного для трехвалентного состояния иона марганца [11]. Можно заключить, что вследствие сильных одноосных искажений октаэдра MnO_6 e_g -электрон иона Mn^{3+} занимает состояние $|3z^2 - r^2\rangle$. Такие состояния, принадлежащие двум соседним ионам Mn^{3+} в цепочке, перекрываются, соответственно, с состояниями $|2p_z\rangle_1$ и $|2p_z\rangle_2$ связывающего иона кислорода. И поскольку такие два состояния почти ортогональны, это косвенное обменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} в цепочке в соответствии с правилом Гуденафа – Канамори – Андерсона [12-14] является ферромагнитным.

Также нужно отметить, что сильные искажения кислородного октаэдра MnO_6 , обусловленные статическим эффектом Яна–Теллера, являются причиной сильной магнитной анизотропии в кристалле PbMnVO_4 .

В четвертой главе исследуется переход в кристалле PbMnVO_4 [15] из ферромагнитного в парамагнитное состояние в нулевом магнитном поле, а также в присутствии внешнего магнитного поля.

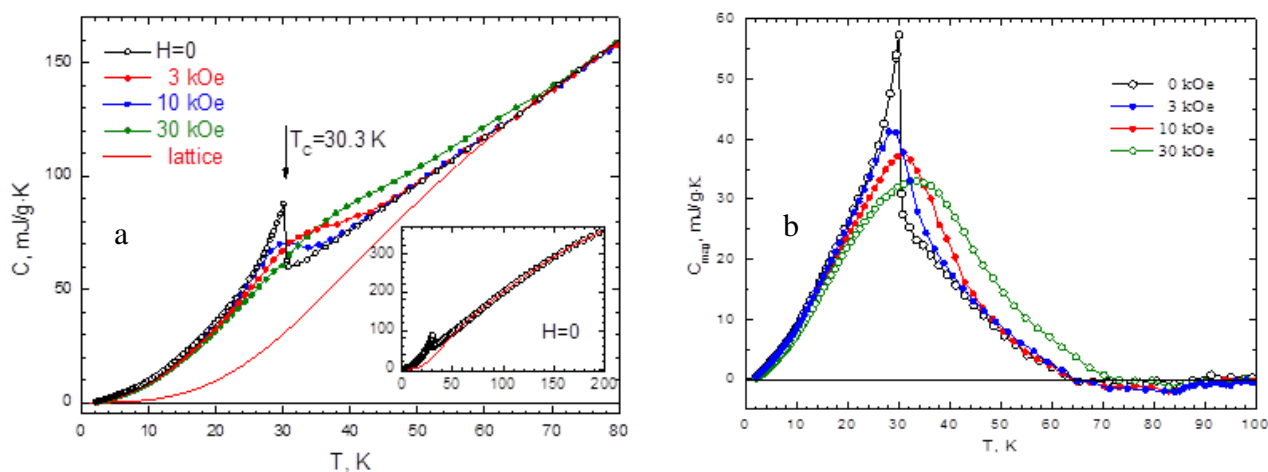


Рисунок 3. Температурные зависимости: а - теплоемкости PbMnVO_4 и б- магнитного вклада в теплоемкость, измеренные в различных магнитных полях.

Измеренные температурные зависимости теплоемкости (рис. 3а) позволили уточнить температуру перехода: $T_C = 30.3$ К. Нужно отметить, что широкий максимум теплоемкости в пара-

магнитной области, характерный для квазиодномерных магнетиков, на этих зависимостях не наблюдается. В то же время магнитный вклад в теплоемкость (рис. 3b), измеренный в нулевом магнитном поле, сохраняется в широком интервале температур выше T_C вплоть до температур, более чем в два раза превышающих температуру Кюри. В магнитном поле этот интервал становится еще больше. Другой важной особенностью магнитных свойств PbMnVO_4 является различие между T_C и парамагнитной температурой Кюри θ . Причиной этих особенностей может быть квазинизкомерное пространственное распределение обменных взаимодействий. Предпосылки для формирования квазинизкомерной магнитной структуры создает цепочечный характер кристаллической структуры этого кристалла.

$$T_C \cong \frac{S^2}{k} \sqrt{\frac{z'}{3} J' J} . \quad \theta = \frac{S(S+1)}{6k} (2J + z' J') . \quad (1)$$

С использованием экспериментальных значений величин T_C и θ для PbMnVO_4 и теоретических выражений (1), полученных в рамках полевой теории Гинзбурга-Ландау для T_C и теории среднего поля для θ , были оценены параметры внутри- и междоцепочечного обменных взаимодействий. С учетом числа соседей эти значения различаются в пять раз: $2J \approx 40.4$ К, $4J' \approx 8.8$ К; и это различие можно рассматривать как качественное подтверждение квази-низкомерного характера магнитной структуры PbMnVO_4 . Однако из-за сравнительно небольшой разницы взаимодействий в этом кристалле влияние ближнего магнитного порядка в цепочках имеет свои особенности. В классических квазиодномерных магнитных материалах, в которых соотношение обменов $J'/J \sim 10^{-2} - 10^{-3}$, наблюдается широкий максимум теплоемкости, находящийся вдали от температуры магнитного фазового перехода. В случае трехмерных магнетиков с изотропным обменным взаимодействием магнитный вклад в удельную теплоемкость не спадает до нуля при температуре фазового перехода, и в определенном температурном интервале выше T_C наблюдается небольшой «хвост», связанный с корреляциями трехмерного ближнего магнитного порядка.

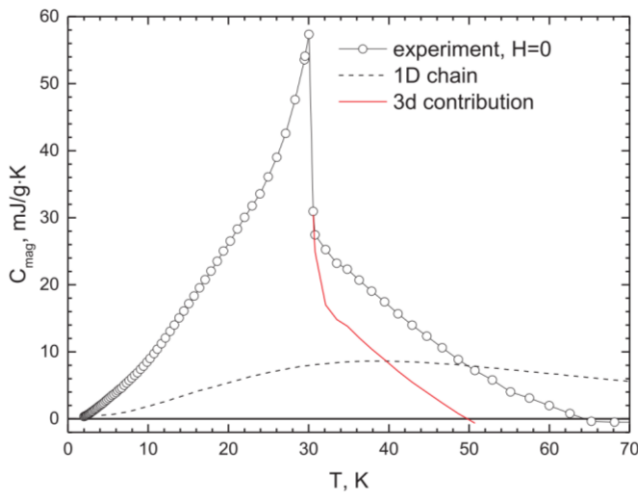


Рисунок 4. Магнитный вклад в теплоемкость в поле $H = 0$, как сумма 1D и 3D вкладов.

Кристалл PbMnVO_4 относится к промежуточному случаю, когда существует только пятикратное различие между полными междоузельными $4J'$ и внутрицепочечными $2J$ 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 $S = 1/2$ [16]. Результат вычитания, показанный красной линией на рисунке 4, и представляет собой вклад трехмерных корреляций, форма этой зависимости вполне соответствует виду магнитного вклада в теплоемкость для магнетиков с изотропным обменным взаимодействием. Такая иллюстрация является только качественной, но этот результат наглядно демонстрирует, что в квазиодномерных магнетиках с относительно небольшой разницей внутри- и междоузельных 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. Эта особенность позволяет отнести данный ферромагнетик к цепочечным магнетикам с промежуточной магнитной мерностью между квазиодномерной и трехмерной.

Пятая глава посвящена изучению магнитной структуры твердого раствора $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ [17] с целью исследования влияния частичного замещения ионами Fe^{3+} на изменения магнитных и резонансных свойств. Изучение статических магнитных свойств $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ показало, что температурные и полевые зависимости намагниченности имеют схожий сильноанизотропный характер с аналогичными зависимостями, измеренными на незамещенном кристалле. Температура перехода, найденная из максимума производной $d\chi/dT$, составляет $T_C = 35.5$ К, что несколько выше, чем в незамещенном PbMnVO_4 . Парамагнитные температуры Кюри были вычислены для трех ромбических осей: $\theta_a = 43$ К, $\theta_b = 42$ К и $\theta_c = 45$ К. Исходя из температурных зависимостей магнитной восприимчивости, легкая ось совпадает с ромбической осью a , а ось c является самой трудной.

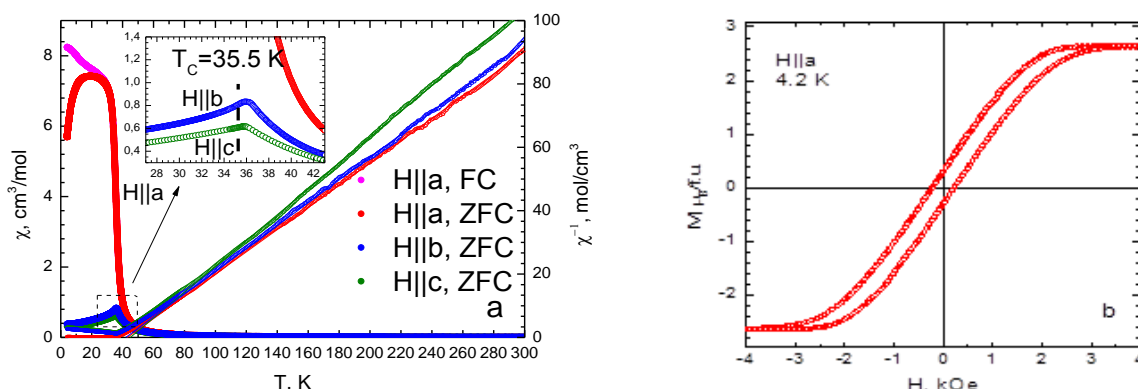


Рисунок 5. а – Температурные зависимости магнитной восприимчивости и обратной магнитной восприимчивости $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ вдоль трех ромбических осей, $H=1$ кЭ; б – петля гистерезиса $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$, измеренная вдоль ромбической оси a при $T = 4.2$ К.

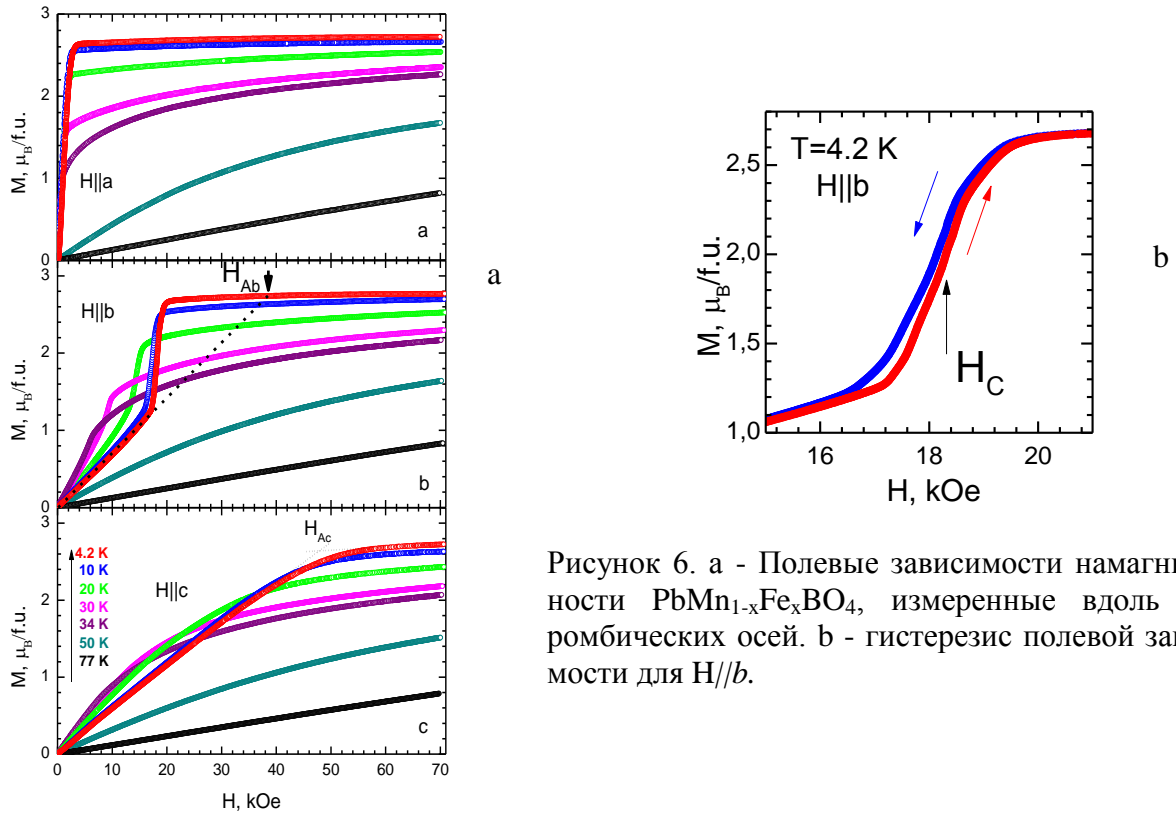


Рисунок 6. а - Полевые зависимости намагниченности $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$, измеренные вдоль трех ромбических осей. б - гистерезис полевой зависимости для $H//b$.

Полевые зависимости намагниченности $M(H)$, измеренные вдоль трех ромбических осей в сильных магнитных полях, также демонстрируют ярко выраженную магнитную анизотропию (рис. 6). Как и в незамещенном кристалле, легкая ось намагничивания совпадает с ромбической осью a .

Петля гистерезиса $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$, измеренная вдоль ромбической оси a при $T = 4.2$ K (Рис. 5b), свидетельствует о существовании спонтанного магнитного момента. Однако нужно отметить, что намагниченность насыщения, найденная из высокополевой части $M(H)$, составляет $M_s = 2.67 \mu\text{B/f.u.}$ при $T=4.2$ K, что существенно меньше значения $\sim 4 \mu\text{B/f.u.}$ в незамещенном образце. Такое уменьшение намагниченности можно объяснить образованием ферромагнитно-подобной структуры, в которой подсистемы ионов Mn^{3+} и Fe^{3+} образуют две ферромагнитных подсистемы, связанные антиферромагнитным обменным взаимодействием. Аналогичная модель использовалась для объяснения магнитной фазовой диаграммы в семействе твердых растворов $\text{BiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ [18]. Оценка степени замещения на основе этой модели определяется следующим уравнением:

$$M_s = M_{\text{Mn}} \cdot (100-x) - M_{\text{Fe}} \cdot x, \quad (2)$$

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

замещения $x = 14,8$ ат.%. Это значение соответствует найденному из рентгенофлуоресцентного анализа.

Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температурах ниже T_C вдоль ромбической оси b (Рис. 6а), имеют своеобразный вид, который наиболее ярко проявляется при температурах ниже 20 К. На начальном участке намагниченность монотонно и практически линейно увеличивается с ростом поля, а затем при достижении некоторого критического поля H_c скачком увеличивается до насыщения. Видимый гистерезис (рис. 6б), обнаруженный 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 PbMnVO_4 (рис. 2), 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. В парамагнитной области температур полевые зависимости намагниченности для всех ромбических осей остаются нелинейными вплоть до азотных температур, как и в незамещенном PbMnVO_4 (рис. 2).

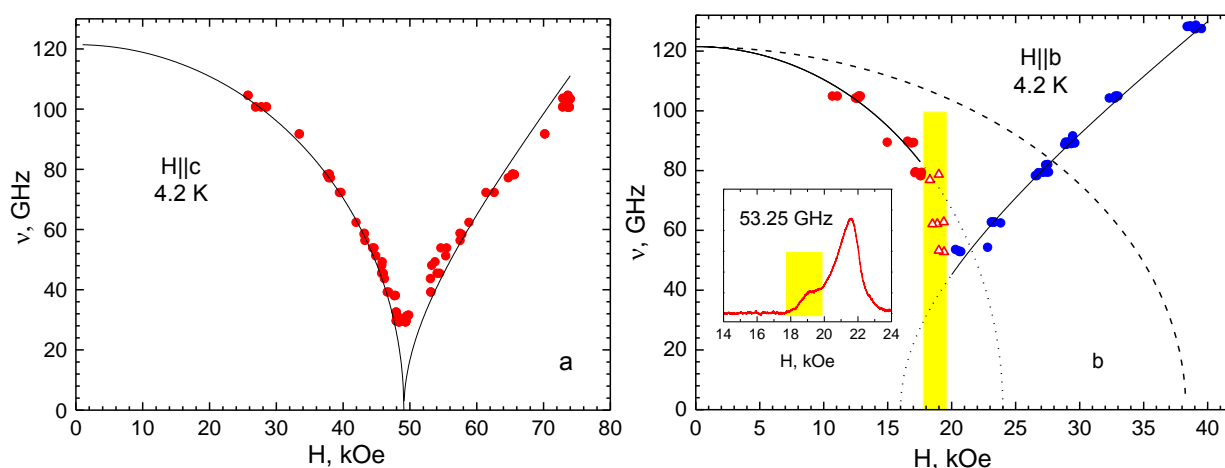


Рисунок 7. Частотно-полевые зависимости ФМР монокристалла $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ при $T = 4.2$ К для разных ориентаций магнитного поля: $a - H \parallel c$, $b - H \parallel b$. На вставке показан спектр ФМР для $H \parallel b$, измеренный при частоте 53.25 ГГц. Желтая полоса на рисунке (b) и на вставке показывает область полей, в которой происходит спин-ориентационный переход.

Исследование ферромагнитного резонанса показало, что энергетическая щель в спектре ФМР при температуре жидкого гелия составляет $\nu_c = 121.5$ ГГц, что несколько выше, чем в незамещенном кристалле 112 ГГц. Увеличение щели обусловлено усилением магнитной анизотропии при замещении марганца ионами железа, которое подтверждается также незначительным увеличением полей насыщения на полевых зависимостях намагниченности (Рис. 6а) по сравнению с незамещенным кристаллом. Частотно-полевая зависимость ФМР в магнитном поле, приложенном вдоль орторомбической оси c , приведена на рисунке 7а. Зависимость имеет

вид, типичный для ориентации поля в трудном направлении. Экспериментальные зависимости для ориентации магнитного поля $H//c$ хорошо описываются теоретическими зависимостями, полученными для ромбического ферромагнетика [19] с параметрами, приведенными в таблице 1:

$$\begin{aligned} H < H_{Ac}, \quad \nu &= \gamma \sqrt{H_{Ab}H_{Ac} - \frac{H^2 H_{Ab}}{H_{Ac}}}, \\ H > H_{Ac}, \quad \nu &= \gamma \sqrt{H + (H_{Ab} - H_{Ac})} \cdot \sqrt{H - H_{Ac}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Характерная особенность такой зависимости - это смягчение резонансной частоты в области поля анизотропии. Сплошными линиями на рисунке показаны теоретические зависимости, построенные с подгоночными параметрами, представленными в Таблице 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. 6а), являющейся продолжением начального линейного участка полевой зависимости. Для температуры $T = 4.2$ К это поле помечено на рисунке 6а стрелкой, именно такая величина поля насыщения наблюдалась бы в этом направлении в отсутствие ориентационного перехода.

Однако в случае ориентации магнитного поля $H//b$ на частотно-полевых зависимостях ФМР в $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$ не происходит смягчения резонансной моды до нулевой частоты. Так как при намагничивании кристалла в этом направлении магнитные моменты плавно поворачиваются при увеличении магнитного поля вплоть до величины некоторого критического поля, при достижении которого они скачком выстраиваются вдоль ромбического направления b . Эта область магнитных полей, в которой происходит изменение магнитного состояния кристалла при ориентационном переходе, помечена на рисунке 7b желтой полосой. На вставке рисунка 7b показан фрагмент спектра резонансного поглощения на частоте 53.25 ГГц, где в области ориентационного перехода, помеченной желтой полосой, наблюдается изменения сигнала, вызванное переориентацией магнитной структуры кристалла. Так как такие особенности наблюдаются на разных частотах в этой области полей, то они представляют собой нерезонансный отклик (треугольники на рисунке 7b).

Ориентация и диапазон полей	γ , МГц/Ое	H_{Ab} , кОе	H_{Ac} , кОе
$H//c, H < H_{Ac}, H > H_{Ac}$	2.80 ± 0.02	38.3 ± 0.4	$49,1 \pm 0,3$
$H//b, H < H_c$	3.5 ± 0.1	24.0 ± 0.5	$49,1 \pm 0,3$
$H//b, H > H_c$	3.1 ± 0.1	16.0 ± 0.5	$49,1 \pm 0,3$

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

Формально хорошее описание экспериментальных данных с помощью зависимостей (3) можно получить с использованием следующих наборов параметров, также представленных в Таблице 1. Сплошными линиями на рисунке 7b 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. Дополнительно стоит отметить, что происходит перекрытие областей существования состояний до и после перехода, что как раз характерно для фазового перехода первого рода.

Температурная зависимость теплоемкости кристалла $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$, измеренная в нулевом магнитном поле (рис. 8a, закрашенные кружки). Здесь же для сравнения показана температурная зависимость теплоемкости (открытые кружки) для $H = 0$ для незамещенного кристалла PbMnBO_4 (рис. 8). Четко выделенный λ -пик теплоемкости показывает, что температура Кюри $T_C = 34.2$ К незначительно повысилась по сравнению с незамещенным кристаллом.

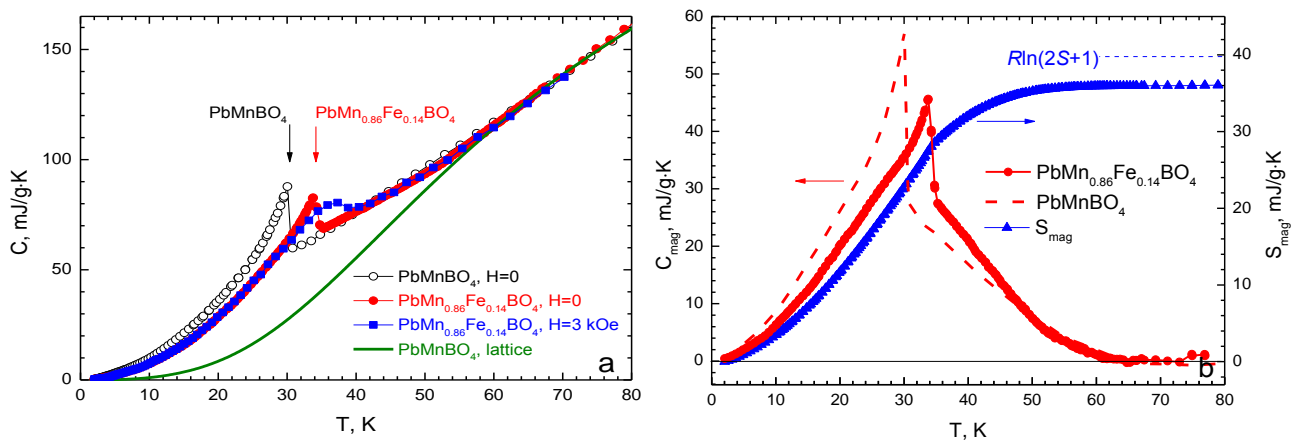


Рисунок 8. а - температурные зависимости теплоёмкости для $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ в $H = 0$ кЭ (закрашенные кружки) и в поле $H = 3$ кЭ (закрашенные квадраты); зависимость $C(T)$ для PbMnBO_4 (открытые кружки), а также его решеточный вклад (сплошная линия), б - температурные зависимости 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 PbMnBO_4 при $H = 0$ кЭ (пунктирная линия).

Как и в случае с 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 измерений в магнитном поле. Из зависимостей для магнитного вклада в теплоемкость $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ (закрашенные кружки на рис. 8b) видно, что как и в случае незамещенного PbMnBO_4 (пунктирная линия), этот вклад сохраняется в парамагнитной области в значительном температурном интервале выше T_C . В совокупности с отмеченной выше

нелинейностью полевых зависимостей намагниченности в парамагнитной области, этот факт свидетельствует о том, что квазиодномерный характер магнитной структуры кристалла PbMnBO_4 наблюдается и в случае замещенного кристалла. Но "хвост" магнитного вклада в теплоемкость в $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ спадает несколько быстрее, чем в PbMnBO_4 . Это позволяет предположить, что при замещении ионами железа в $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ разница внутри- и междоцепочечных обменных взаимодействий становится меньше, чем в чистом PbMnBO_4 . По этой же причине уменьшается различие между температурой Кюри T_C и парамагнитной температурой Кюри θ .

Основные результаты работы.

1. Впервые выращены монокристаллы ортоборатов $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ ($x \approx 0, 0.1$) 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 PbMnBO_4 . Сильная анизотропия и ферромагнитное взаимодействие между ионами Mn^{3+} в цепочках обусловлены статическим эффектом Яна-Теллера иона Mn^{3+} .
3. Обнаружено, что магнитный вклад в теплоемкость кристаллов $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ 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 θ обусловлены квазиодномерным характером магнитной структуры этих кристаллов.
4. С использованием оценки T_C из полевой теории Гинзбурга-Ландау и θ сделаны оценки суммарных параметров обменного взаимодействия внутри цепочки $2J \approx 40.4$ К и между цепочками $4J' \approx 8.8$ К для кристалла PbMnBO_4 . Показано, что выше температуры $T \approx 80$ К приближение среднего поля с обменным параметром, вычисленным из парамагнитной температуры Кюри θ , хорошо описывает экспериментальные температурные зависимости намагниченности в сильном магнитном поле, а теплоемкость определяется решеточным вкладом.
5. В монокристалле $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ ($x \approx 0.1$) частичное замещение ионов марганца ионами железа вызвало усиление магнитной анизотропии и уменьшение намагниченности насыщения. Уменьшение намагниченности объясняется в рамках модели ферромагнитно-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 $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$, 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. Petrakovskii G. A. Magnetic properties of $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_9$ 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.
2. Volkov N. V. Magnetic properties of the mixed-valence manganese oxide $\text{Pb}_3\text{Mn}_7\text{O}_{15}$ / 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.
3. Белов К. П. Новые магнитные материалы—ферриты-гранаты / К. П. Белов, М. А. Зайцева // *УФН*. – 1958. – Т. 66. – №. 9. – С. 141-144.
4. 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.
5. 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.
6. Park H. Synthesis, crystal structure, crystal chemistry, and magnetic properties of PbMBO_4 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$): 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.
7. 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.
8. Gesing T. M. Structural properties of mullite-type $\text{Pb}(\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{BO}_4$ / 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.
9. 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. Molochev, S. Popkov, A. Krasikov // *JMMM*. – 2014. – No. 353. – pp. 23-28.
10. Pankrats A. Ferromagnetism and strong magnetic anisotropy of the PbMnBO_4 orthoborate single crystals / A. Pankrats, K. Sablina, M. Eremin, A. Balaev, M. Kolkov, V. Tugarinov, A. Bovina // *JMMM*. – 2016. – Т. 414. – С. 82-89.
11. Abragam A. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* / A. Abragam, B. Bleaney. – 1970.
12. Goodenough J. B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ / J. B. Goodenough // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. – Т. 6. – №. 2-3. – С. 287-297.
13. 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.

14. Anderson P. W. New approach to the theory of superexchange interactions / P. W. Anderson // Phys. Rev. – 1959. – T. 115. – №. 1. – C. 2.
15. Pankrats A. Peculiarities of a magnetic transition in a quasi-one-dimensional ferromagnet PbMnBO_4 / A. Pankrats, M. Kolkov, S. Martynov, S. Popkov, A. Krasikov, A. Balaev, M. Gorev // JMMM. – 2019. – T. 471. – C. 416-422.
16. Bonner J.C. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling / J.C. Bonner, M.E. Fisher // Phys. Rev. – 1964. – T. 135. – №. 3A. – C. A640.
17. Pankrats A. Forming a ferrimagnetic-like structure in the $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ ($x \approx 0.1$) single crystal upon partial substitution / A. Pankrats, M. Kolkov, A. Balaev, A. Shabanov, A. Vasiliev // JMMM. – 2020. – T. 497. – C. 165997.
18. Belik A. A. Solid Solutions between BiMnO_3 and BiCrO_3 / A.A. Belik // Inorg. Chem. – 2016. – T. 55. – №. 23. – C. 12348-12356.
19. 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.

Список статей по теме диссертации:

1. Pankrats A. Magnetic and dielectric properties of PbFeBO_4 and PbMnBO_4 single crystals / A.I. Pankrats, K.A. Sablina, D.A. Velikanov, O.A. Bayukov, A.M. Vorotynov, A.D. Balaev, M.S. Molokeev, **M.I. Kolkov** // Solid State Phenomena. – 2014. – Vol.215. – No.160. – pp. 372 - 377.
2. Pankrats A. Ferromagnetism and strong magnetic anisotropy of the 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.
3. Pankrats A. Peculiarities of a magnetic transition in a quasi-one-dimensional ferromagnet PbMnBO_4 / A. Pankrats, **M. Kolkov**, S. Martynov, S. Popkov, A. Krasikov, A. Balaev, M. Gorev // JMMM. – 2019. – T. 471. – C. 416-422.
4. Pankrats A. Forming a ferrimagnetic-like structure in the $\text{PbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ ($x \approx 0.1$) single crystal upon partial substitution // A. Pankrats, **M. Kolkov**, A. Balaev, A. Shabanov, A. Vasiliev // JMMM. – 2020. – T. 497. – C. 165997.