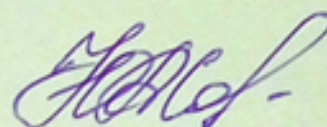


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
ім. Б.І. Веркіна

САВІНА Юлія Олександрівна



УДК 536.48; 537.622.5

МАГНІТНІ, ТЕПЛОВІ ТА РЕЗОНАНСНІ ВЛАСТИВОСТІ  
КВАЗІОДНОВИМІРНОГО ГЕЙЗЕНБЕРГІВСЬКОГО  
МАГНЕТИКА  $\beta\text{-TeVO}_4$

01.04.11 – магнетизм

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2018

Дисертацією є рукопис.

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

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

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Голуб Володимир Олегович,**  
Інститут магнетизму НАН України та МОН України,  
завідувач відділу теорії магнітних явищ та магнітної  
динаміки конденсованих середовищ;

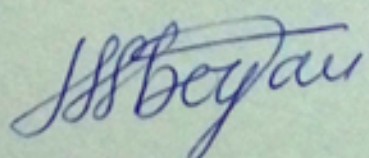
доктор фізико-математичних наук, професор  
**Пашкевич Юрій Георгійович,**  
Донецький фізико-технічний інститут  
ім. О.О. Галкіна НАН України, м. Київ,  
завідувач відділу теорії динамічних  
властивостей складних систем.

Захист відбудеться «3» липня 2018 року о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.175.02 при Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України за адресою: 61103, м. Харків, проспект Науки, 47.

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

Автореферат розісланий «1» червня 2018 року.

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

 Богдан М.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Дослідження низьковимірного магнетизму є важливим напрямком розвитку сучасної фізики і становить великий фундаментальний і практичний інтерес. Сильна анізотропія обмінних взаємодій, яка притаманна низьковимірним магнетикам, зумовлює унікальні властивості цих систем, що істотно відрізняються від властивостей тривимірних магнетиків.

Найбільш відомими низьковимірними магнітними матеріалами є клас оксидів перехідних металів (ванадати, купрати та інші). Ванадати характеризуються наявністю різних локальних метало-кисневих координацій: квадратно-площинної  $VO_4$ , пірамідальної  $VO_5$ , октаедричної  $VO_6$ , і зв'язками між цими групами. Це зумовлює існування широкого спектру квантових магнітних систем із різноманітними основними станами та топологією спінових взаємодій.

Останнім часом серед широкого класу ванадатів найбільш привабливими для дослідження виступають сполуки, що містять іон  $V^{4+}$ . Основним термом іона  $V^{4+}$  з  $3d^1$  конфігурацією є  ${}^2D_{3/2}$ , а його магнітний момент відповідає спіну  $S = 1/2$  з замороженим орбітальним моментом. Особливості основного стану  $V^{4+}$  дозволяють розглядати його як майже ідеальний приклад високосиметричного іону. Оксиди ванадію демонструють різноманіття квантових явищ, таких як поява спінової щілини для систем типу «спінова драбина» в сполуках  $CaV_2O_5$  та  $NaV_2O_5$ , безщілинний спектр магнітних збуджень для антиферомагнітних ланцюжків у  $LiV_2O_5$ , альтернована взаємодія у ланцюжку антиферомагнітних димерів в  $CsV_2O_5$  тощо.

Монокристал  $\beta\text{-TeVO}_4$  є однією із кристалічних модифікацій речовини  $TeVO_4$ . Про структуру фази  $\alpha\text{-TeVO}_4$  відомо, що вона складається із зигзагоподібних ланцюжків іонів  $V^{4+}$  з альтернованою феромагнітною взаємодією між сусідніми іонами та антиферомагнітною взаємодією між наступними за сусідніми іонами. В той же час кристал  $\beta\text{-TeVO}_4$  є новим і мало дослідженим об'єктом, в якому передбачається суттєве проявлення низьковимірних ефектів і складної топології обмінних взаємодій, що веде до фрустраційних явищ. Квазіодновимірні фрустровані магнетики вирізняються тим, що в них присутні одночасно декілька обмінних взаємодій, які конкурують між собою.

Слід очікувати, що у кристалі  $\beta\text{-TeVO}_4$ , як у фрустрованому магнетикі, основний стан може не відповідати звичайним уявленням про магнітний порядок феро-, фері- або антиферомагнітного типу, а містити складні модульовані магнітні структури з періодом, що не є співвимірним з періодом кристалічної ґратки і/або з порушеною симетрією. У ньому квантові флуктуації можуть сприяти повному руйнуванню далекого магнітного порядку і/або виникненню різноманітних магнітних станів з екзотичними властивостями. Важливо також з'ясувати вплив зовнішнього магнітного поля, яке відіграє значну роль в формуванні основного стану систем з конкуруючими

взаємодіями, що в принципі дозволяє керувати фазовими перетвореннями між різними типами квантових спінів-модульованих станів.

Таким чином, описане вище коло невирішених важливих питань щодо особливостей поведінки кристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$  визначає **актуальність** даної дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження, що представлені в дисертаційній роботі, виконані у відділі магнетизму Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану фундаментальних досліджень інституту відповідно до відомчих тем: «Низькотемпературні властивості мультифероїків та структурованих і металоорганічних магнетиків» (номер державної реєстрації 0107U000940, термін виконання 2007-2011 рр.), «Низькотемпературні магнітні та оптичні властивості фероїків» (номер державної реєстрації 0112U002636, термін виконання 2012-2016 рр.), «Фізичні властивості магнетоконцентрованих сполук і штучних структур з конкуруючими взаємодіями» (номер державної реєстрації 0117U002288, термін виконання 2017-2021 рр.). Здобувач також брала активну участь у проектах «Взаємозв'язок магнітних і надпровідних станів у шаруватих сполуках, що містять іони магнітних перехідних і рідкісноземельних металів» (спільний конкурс НАН України – РФФД, номер державної реєстрації 00112U003553, термін виконання 2012-2013 рр.), «Низькотемпературні особливості магнітних, теплових та оптичних властивостей низьковимірних магнетиків зі складною обмінною топологією та фрустраціями» (спільний конкурс НАН України та Польської АН, термін виконання 2012-2014 рр.), «Магнітні, теплові та оптичні властивості боратів, що містять іони перехідних та рідкісноземельних металів» (спільний конкурс НАН України та Польської АН, термін виконання 2015-2017 рр.).

**Мета дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягає у виявленні магнітних фазових перетворень та встановленні особливостей теплових та резонансних властивостей у квазіодновимірному фрустрованому магнетикі  $\beta\text{-TeVO}_4$ .

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

- дослідити магнітні та теплові властивості монокристала  $\beta\text{-TeVO}_4$  в широкому діапазоні магнітних полів при низьких температурах;
- встановити характер і величини констант обмінних взаємодій в цьому ланцюжковому магнетикі;
- дослідити резонансні властивості кристалу в залежності від температури та виявити вплив на них магнітного поля;
- визначити природу магнітних фазових перетворень, особливостей існуючих магнітних станів та побудувати магнітну  $H$ - $T$  фазову діаграму  $\beta\text{-TeVO}_4$ .

**Об'єктом дослідження** є процеси взаємодії між магнітними іонами  $V^{4+}$  ( $S=1/2$ ) в зигзагоподібному спіновому ланцюжку квазіодновимірної системи  $\beta\text{-TeVO}_4$ .

**Предметом дослідження** є вплив топології та фрустрації обмінних спин-спінових взаємодій на магнітні, резонансні та теплові властивості квазіодновимірного магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань використані наступні експериментальні методики досліджень: високочутливий метод СКВІД-магнітометрії для дослідження температурних, польових і кутових залежностей магнітного моменту, метод вимірювання намагніченості у сильних імпульсних магнітних полях, метод калориметрії для дослідження теплових характеристик, метод електронного парамагнітного резонансу. Метод чисельного моделювання використано для встановлення впливу фрустраційних обмінних взаємодій на магнітні та теплові властивості зигзагоподібного ланцюжка  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Вперше встановлено, що сполука  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> є магнетиком зі слабо взаємодіючими зигзагоподібними ланцюжками іонів ванадію V<sup>4+</sup> зі спіном  $S = 1/2$ . Показано, що міжланцюжковий обмін, на два порядки менший за внутрішньоланцюжкові взаємодії, визначає сполуку  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> як квазіодновимірну спінову систему.

2. Вперше встановлено, що ланцюжки іонів ванадію є фрустрованою спіною системою із феромагнітним обміном між найближчими сусідніми магнітними іонами  $J_1/k_B = -38,33$  К та антиферомагнітним обміном між наступними за найближчими сусідніми магнітними іонами  $J_2/k_B = 29,48$  К. Виявлено феромагнітні спин-спінові кореляції у високотемпературній області та встановлено існування гелікоїдального магнітного порядку при низьких температурах, що зумовлено конкуренцією різнознакових обмінних взаємодій.

3. Вперше виявлено низькотемпературні магнітні фазові переходи у  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> між різними станами спин-модульованої магнітної структури. Встановлено лямбда-подібну аномалію на температурній залежності питомої теплоємності при  $T_N = 4,65$  К, що свідчить про перехід другого роду у впорядковану фазу. Крім того, виявлено максимум теплоємності при  $T^{II} = 3,18$  К, який не супроводжується температурним гістерезисом, що свідчить про існування магнітного фазового переходу другого роду. Знайдено аномальну поведінку теплоємності з температурним гістерезисом при  $T^{III} = 2,26$  К, який вказує на магнітне фазове перетворення першого роду.

4. Вперше побудовано фазову  $H$ - $T$  діаграму квазіодновимірного магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. Встановлено наявність трикритичної точки на фазовій діаграмі при  $H \parallel b$ , яка пов'язана з просторовою анізотропією хіральної фази. Особливості спин-модульованих фаз магнітовпорядкованого стану магнетика описано в рамках одновимірної  $J_1$ - $J_2$  моделі з двома конкуруючими обмінними взаємодіями протилежного знаку у ланцюжку.

5. Вперше виявлено слабку аксіальну анізотропію магнітних та резонансних властивостей монокристалу  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> відносно осі  $b$  кристалу, яка зумовлена незначною анізотропією  $g$ -тензору спектроскопічного розщеплення іону ванадію.

**Практичне значення отриманих результатів.** Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, доповнюють і розширюють існуючі уявлення про фізичні властивості квазіодновимірних магнетиків. Вони містять важливу інформацію щодо впливу конкуренції обмінних взаємодій на формування основного стану низьковимірних магнітних систем. Результати роботи сприятимуть розвитку теорії та побудові нових мікроскопічних моделей для опису фізичних властивостей фрустрованих квазіодновимірних магнетиків. Отримані результати щодо магніторезонансних та теплових властивостей, характеру взаємодій і особливостей основного стану в магнетику  $\beta\text{-TeVO}_4$  можуть бути використані для передбачення магнітних характеристик та сценаріїв фазових перетворень у експериментах з новоствореними низьковимірними фрустрованими магнетиками. Цілеспрямоване керування магнітними властивостями таких матеріалів під дією різних зовнішніх чинників, зокрема управління магнітними станами несумірної квазіодновимірної магнітної структури за допомогою магнітного поля та температури, робить можливим використання таких магнетиків у якості базових елементів у пристроях спінтроники.

**Особистий внесок здобувача.** У всіх роботах, що були виконані у співавторстві і увійшли до дисертації, автор брала активну участь на всіх етапах наукового дослідження. Автором особисто проведено магнітні та теплові дослідження, зокрема вимірювання і аналіз температурних і польових залежностей магнітної сприйнятливості, дослідження польових залежностей намагніченості та температурної залежності питомої теплоємності у магнітному полі до 9 Т. Дисертантом самостійно проведено аналіз впливу температури на інтенсивність і ширину резонансних ліній ЕПР та дослідження кутової залежності спектрів ЕПР. Автором особисто виконано комп'ютерне моделювання, чисельні розрахунки та обробка результатів експериментів. Зокрема, автором проведено аналіз магнітних властивостей монокристала  $\beta\text{-TeVO}_4$  і знайдено параметри  $J_1\text{-}J_2$  фрустрованої моделі, які дозволили відтворити особливості магнітної поведінки цього монокристалу. Таким чином, особистий внесок автора є визначальним.

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

- II International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 6-10, 2011, Kharkiv, Ukraine;
- Moscow International Symposium on Magnetism, August 21-25, 2011, Moscow, Russia;
- Школа «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям», 31 октября-4 ноября 2011 г., Дубна, РФ;
- XII Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–12), 14-20 ноября 2011 г., Екатеринбург, РФ;

- X Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 6-9 грудня, 2011 р., Харків, Україна;
- III International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 14-18, 2012, Kharkiv, Ukraine;
- XV International Young Scientific School “Actual problem of magnetic resonance and its application”, October 22-26, 2012, Kazan, Russia;
- International Conference for Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA, May 15-17, 2013, Lviv, Ukraine;
- IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 3-7, 2013, Kharkiv, Ukraine;
- V International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2-6, 2014, Kharkiv, Ukraine;
- The European Conference "PHYSICS OF MAGNETISM 2014", June, 23-27, 2014, Poznan, Poland;
- VI International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, June 2-5, 2015, Kharkiv, Ukraine;
- XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1-4 грудня, 2015 р., Харків, Україна;
- VIII International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, May 29-June 05, 2017, Kharkiv, Ukraine.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 19 наукових працях: 5 статтях у провідних спеціалізованих наукових журналах [1-5] та 14 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій [6-19].

**Структура дисертації.** Дисертація складається із анотацій, вступу, оглядового розділу, розділу з методикою експериментальних досліджень, чотирьох оригінальних розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації 166 сторінок, вона містить 57 рисунка, 5 таблиць та список використаних джерел з 140 найменувань на 14 сторінках.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ**

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

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету, задачі досліджень та методи їх досягнення, сформульовано основні положення і результати роботи, а також висвітлено їх наукову новизну та практичне значення. Відзначено особистий внесок здобувача. Наведено інформацію про апробацію отриманих наукових результатів та публікацію матеріалів досліджень. Охарактеризовано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами і тематичними планами Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, а також зазначені її структура і об'єм.

**Перший розділ «Одновимірні гейзенберґівські  $S = \frac{1}{2}$  магнетики» (огляд)** містить огляд літератури за темою дисертації, обговорено загальні властивості одновимірних магнетиків та введено основні поняття для їх опису.

Однією з найважливіших концепцій у фізиці одновимірних систем є теорема Мерміна-Вагнера. Відповідно до цієї теореми, одновимірні системи не можуть впорядкуватися при кінцевих температурах. Однак, через неідеальність реальних одновимірних систем в деяких з них спостерігається антиферомагнітне або феромагнітне впорядкування магнітних моментів при низьких і наднизьких температурах, яке пов'язане з анізотропією та/або слабкими міжланцюжковими взаємодіями. Тип магнітного порядку залежить від знаку констант обмінних взаємодій. Одновимірні системи мають характерні особливості фізичних властивостей, що спостерігаються на експериментальних кривих. Зокрема, на температурних залежностях магнітної сприйнятливості і теплоємності спостерігаються пологі кореляційні максимуми, поява яких обумовлена встановленням ближнього порядку, а не фазовими перетвореннями. Температурне положення та амплітуда максимумів визначаються величинами констант обмінних взаємодій.

Крім того у першому розділі послідовно розглянуто основні результати теорії одно- та квазіодновимірних магнітних систем з півчисельним спіном: однорідних спінових ланцюжків, неоднорідних ланцюжків з модуляцією обміну, спінових ланцюжків зі складною топологією обмінних зв'язків та конкуруючими взаємодіями. Наведено приклади квазіодновимірних магнетиків, які відповідають розглянутим модельним уявленням.

**Другий розділ «Експериментальні методи дослідження»** присвячений методикам, які були застосовані при дослідженні магнітних, резонансних та теплових властивостей одновимірного магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

У **підрозділі 2.1** розглянуто експериментальні методики дослідження магнітних властивостей  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. Польові та температурні залежності магнітного моменту досліджувались у магнітних полях до 5 Тл та в температурному діапазоні  $1,9 \text{ К} < T < 400 \text{ К}$  за допомогою СКВІД-магнітометра MPMS-5XL (Quantum Design) у Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна, Харків, Україна. Польові залежності намагніченості зразка в полях  $H < 30 \text{ Тл}$  в температурному діапазоні  $0,05 \text{ К} < T < 5 \text{ К}$  досліджувались на магнітометрі імпульсних магнітних полів в лабораторії Гельмгольцевського Центру Дрезден-Россендорфа, Дрезден, Німеччина.

**Підрозділ 2.2** присвячено опису методики теплових досліджень. Питома теплоємність зразка вимірювалася за допомогою устаткування PPMS - 9 T "Quantum Design" при температурах від 0,05 К до 300 К в магнітних полях до 9 Тл в Інституті Фізики, Варшава, Польща. Вимірювання при наднизьких температурах проводилися за допомогою He-3 системи.

У **підрозділі 2.3** розглянуто особливості експериментального устаткування для вимірювання спектрів ЕПР. Резонансні властивості монокристалу  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> вивчалися у інтервалі температур 4,7 К – 300 К в



X-діапазоні ( $f = 9,397$  ГГц) на спектрометрі EMX Bruker в Інституті мікроелектронних матеріалів Марсельського університету, Франція.

**Підрозділ 2.4** присвячений опису кристалічної структури  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. Структура монокристалу  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>, що є однією із кристалічних модифікацій речовини TeVO<sub>4</sub>, складається із зигзагоподібних ланцюжків квадратних пірамід VO<sub>5</sub>. Монокристал  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> кристалізується в моноклінну систему з просторовою групою P2<sub>1</sub>/c з параметрами кристалічної комірки  $a = 4,379 \pm 0,002$  Å,  $b = 13,502 \pm 0,004$  Å,  $c = 5,446 \pm 0,002$  Å та  $\beta = 91,72 \pm 0,05$  ° з  $Z = 4$  (формульних одиниць на елементарну комірку).

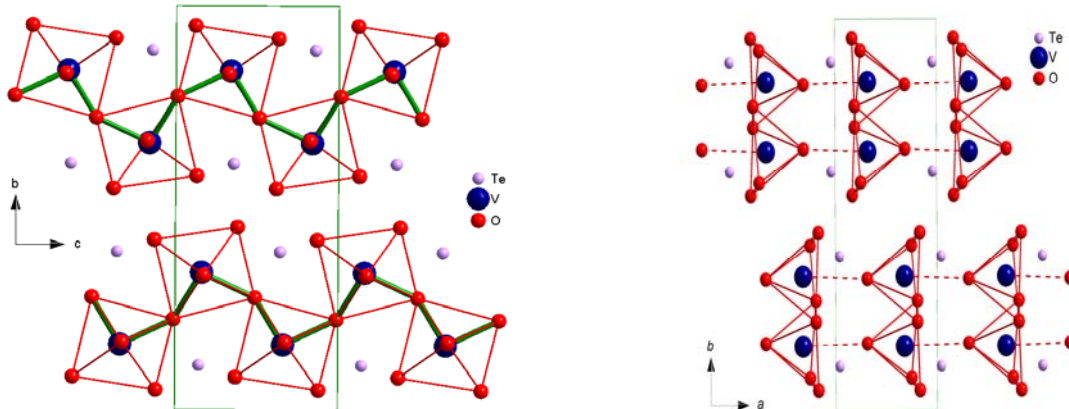


Рис. 1. Проекції кристалічної структури  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> на  $(bc)$  та  $(ab)$  площинах.

Проекції кристалічної структури на  $(bc)$  та  $(ab)$  площинах показані на рис. 1. Іони ванадію V<sup>4+</sup> зі спіном  $S = 1/2$  знаходяться всередині квадратних пірамід VO<sub>5</sub>, з'єднаних між собою через кисні, що належать базисній площині пірамід.

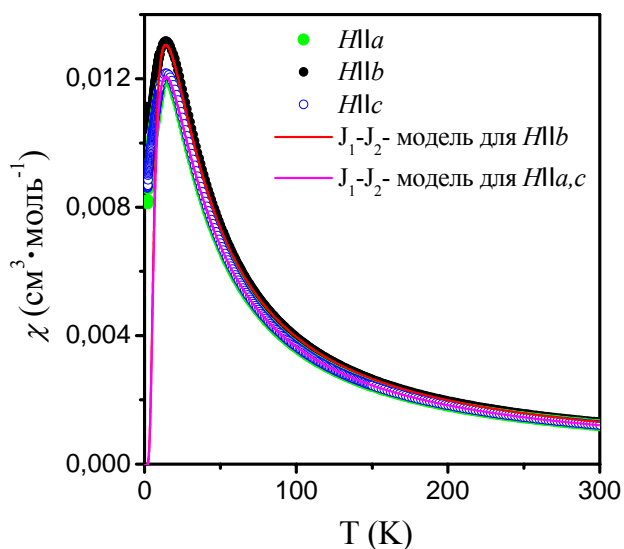


Рис. 2. Температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристалу  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

У структурі міститься два еквівалентних зигзагоподібних ланцюжки, вершини пірамід яких спрямовані вгору і вниз відносно  $(bc)$  площині. Катіони Te<sup>4+</sup> призводять до магнітного розподілу ланцюжків. Вісь симетрії другого порядку C<sub>2</sub> співпадає з кристалографічною віссю  $b$

**Третій розділ «Магнітні властивості  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>»** присвячено дослідженню магнітних властивостей квазіодновимірного магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристалу  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> має аксіальну анізотропію магнітних

властивостей відносно кристалографічного напрямку  $b$ , що пов'язано з невеликою анізотропією  $g$ -тензора спектроскопічного розщеплення іона  $V^{4+}$  з чисто спіновим станом  $S = 1/2$  (рис. 2).

Температурні залежності  $\chi(T)$  характеризуються наявністю максимуму при  $T_{\max} = 14,0 \pm 0,1$  К, температурне положення та амплітуда якого не залежить від величини зовнішнього магнітного поля. Це є характерною особливістю одновимірних систем з антиферомагнітної взаємодією.

Особливості поведінки кристала при високих температурах більш суттєво демонструє температурна залежність  $\chi(T) \cdot T$ . При температурі  $T_{\text{cross}} = 130$  К на залежності спостерігається максимум, який не пов'язаний із структурними змінами в кристалі, а тільки вказує на більш складну топологію обмінних взаємодій у квазіодновимірному магнетикі  $\beta\text{-TeVO}_4$ . Широкий кросовер при  $T^*$  розділяє два різних магнітних режиму з феро- і антиферомагнітними кореляціями.

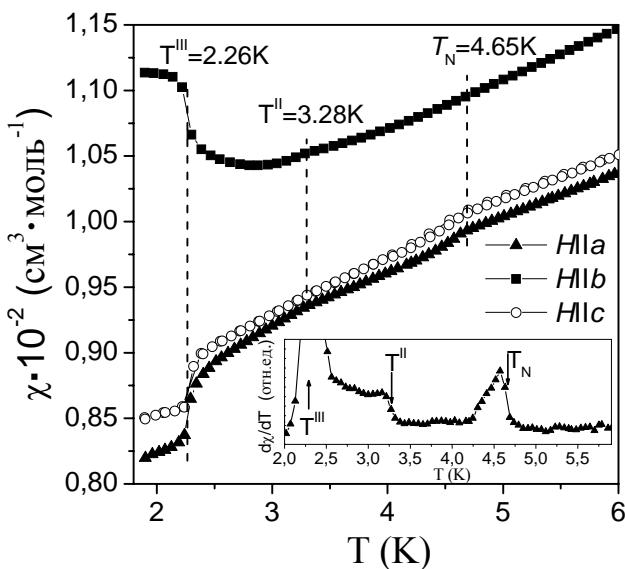


Рис. 4. Температурна залежність молярної магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  монокристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$  в діапазоні температур 1,9-6 К уздовж трьох кристалографічних напрямків.

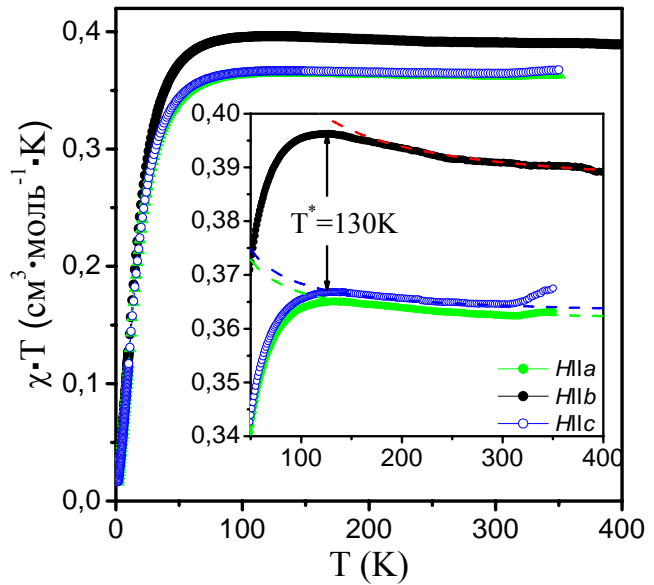


Рис. 3. Температурна залежність добутку  $\chi(T) \cdot T$  монокристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$ . На вставці показано високотемпературну частину  $\chi(T) \cdot T$ . Пунктирними лініями показано результат розрахунку за законом Кюрі-Вейса.

Високотемпературні магнітні властивості  $\beta\text{-TeVO}_4$  добре описуються законом Кюрі-Вейса. Позитивні температури Кюрі ( $\theta_{a,c} = 1,6$  К,  $\theta_b = 4,42$  К) вказують на феромагнітний характер спінових кореляцій при високих температурах, що обумовлено сумою конкуруючих АФМ і ФМ обмінних взаємодій з майже однаковою величиною. Отримані константи Кюрі добре узгоджуються з теоретичною оцінкою для чисто спінового основного стану гейзенберґівського іона  $V^{4+}$  ( $S = 1/2$ ) з невеликою анізотропією  $g$ -фактору.

При температурах нижче 5 К на температурній залежності

магнітної сприйнятливості спостерігаються три магнітні особливості при температурах  $T = 4,65 \pm 0,02$  К,  $3,28 \pm 0,02$  К і  $2,32 \pm 0,02$  К (рис.4). З огляду на домінуючий характер антиферромагнітних кореляцій нижче 130 К було встановлено, що в даній сполуці при  $T_N = 4,65$  К відбувається магнітний фазовий перехід в антиферромагнітну фазу з подальшими її модифікаціями при температурах  $T^{II}(0) = 3,28$  К та  $T^{III}(0) = 2,32$  К.

Дослідження польових залежностей намагніченості  $M(H)$  в сильних магнітних полях показали, що поле магнітного насичення дорівнює  $2H_E = 21,4$  Тл. Також при  $H = 18,5$  Тл виявлено аномалію на польовій залежності намагніченості  $M(H)$ , що інтерпретовано як проявлення фазового переходу, індукованого зовнішнім магнітним полем.

Всебічний аналіз магнітних властивостей монокристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$  з використанням різних одновимірних моделей показав, що найкращу згоду з експериментальними даними досягає  $J_1$ - $J_2$  модель з величинами констант обмінних взаємодій – ферромагнітної між найближчими сусідніми магнітними іонами  $J_1/k_B = -38,33$  К та антиферромагнітної між наступними за найближчими сусідами  $J_2/k_B = 29,48$  К. Отримані оцінки компонент  $g$ -фактора для іона  $V^{4+}$  в рамках  $J_1$ - $J_2$  моделі узгоджуються з даними спектральних досліджень. Конкуренція обмінів  $J_1$  та  $J_2$  різного знаку та майже однакової величини проявляється у вигляді слабких сумарних ферромагнітних спін-спінових кореляцій при високих температурах, що узгоджується з експериментальною величиною температури Кюрі.

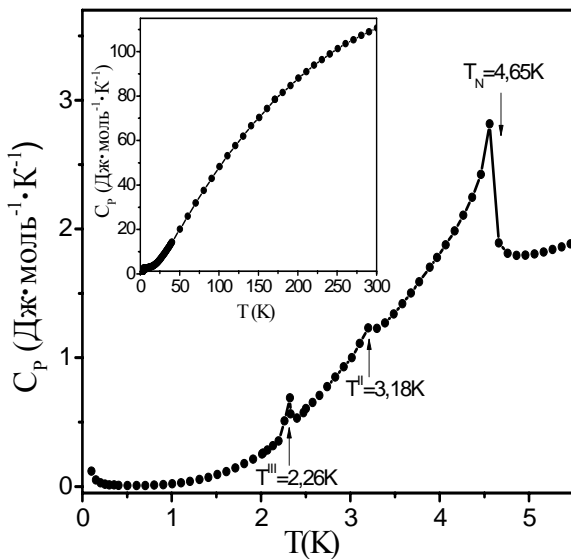


Рис. 5. Низькотемпературна область питомої теплоємності монокристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$ . Стрілками позначені положення трьох фазових переходів. На вставці показана  $C_p(T)$  у діапазоні від 0,1 до 300 К.

Отримано оцінку ефективної міжланцюжкової взаємодії, яка складає  $\sim 1$  К. Це свідчить про високий ступінь магнітної одновимірності досліджуваного кристалу. Знак ефективної міжланцюжкової взаємодії відповідає слабким ферромагнітним міжланцюжковим кореляціям.

У четвертому розділі «Теплові властивості  $\beta\text{-TeVO}_4$ » представлено результати досліджень теплових властивостей монокристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$  в температурному діапазоні  $0,1 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$  за відсутністю магнітного поля.

У низькотемпературній області на температурній залежності питомої теплоємності  $C_p(T)$  (рис.5) спостерігається чітка  $\lambda$ -аномалія при  $T_N = 4,65$  К, що свідчить про перехід системи з парамагнітного у

магнітовпорядкований стан, і два додаткові піки при температурах 3,18 К і 2,26 К, що свідчать про подальшу модифікацію магнітовпорядкованої фази з пониженням температури. На вставці рисунку 5 показано температурну залежність питомої теплоємності  $C_p(T)$  монокристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$  у широкому температурному інтервалі. Залежність носить монотонний характер і не демонструє жодних аномалій у високотемпературній області ( $T > 30$  К).

При  $T_{\max} \approx 11$  К на температурній залежності теплоємності виявлено максимум на тлі зростаючої граткової складової (рис.6). Цей широкий асиметричний максимум обумовлено наявністю магнітного вкладу у теплоємність його положення визначається величиною обміну в низьковимірній магнітній системі.

Питому теплоємність  $\beta\text{-TeVO}_4$  можна описати сумою двох внесків: граткового  $C_{\text{lat}}(T)$  та магнітного  $C_{\text{mag}}(T)$ , пов'язаного з спіноювою системою

$$C_p(T, H) = C_{\text{lat}}(T) + C_{\text{mag}}(T, H) \quad (1)$$

Перший внесок не залежить від магнітного поля і домінує при високих температурах, тоді як другий внесок залежить як від температури, так і від магнітного поля і стає істотним при температурі  $\sim 1/2 J/k_B$ . Для опису теплоємності гратки була використана модель Дебая, для опису магнітного внеску  $C_{\text{mag}}(T)$  – модель для одновимірного гейзенберґівського антиферомагнітного ланцюжка спінів  $S=1/2$ .

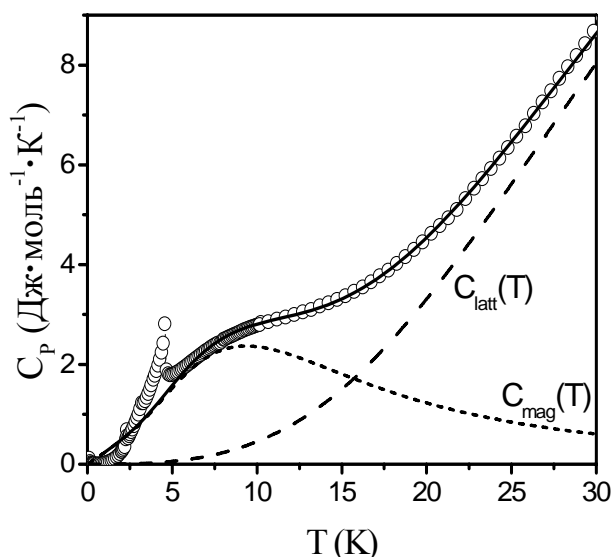


Рис. 6. Температурна залежність питомої теплоємності монокристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$ . Символами показані експериментальні дані; суцільна лінія – розрахункова  $C_p(T)$ . Пунктирна і штрих-пунктирна лінії – гратковий і магнітний внески, відповідно.

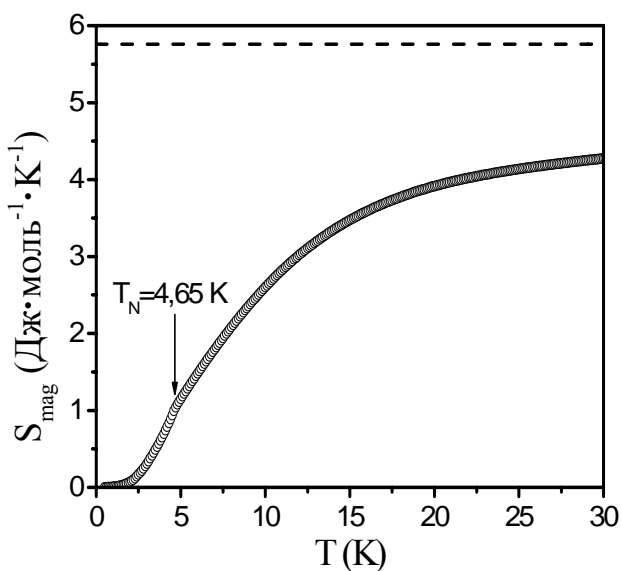


Рис.7. Температурна залежність магнітної ентропії монокристалу  $\beta\text{-TeVO}_4$ . Пунктирна лінія – максимальна ентропія для системи  $S = 1/2$ .

Результат аналізу теплоємності в рамках запропонованої моделі (1) представлено на рисунку 6. Найкращий опис експериментальної поведінки питомої теплоємності  $C_p(T)$  вище 5 К отримано для температури Дебая  $\theta_D = 165$  К і АФМ обмінної константи  $J/k_B = 20,5$  К.

Температурна залежність магнітної ентропії  $S_{mag}(T)$

$$S_{mag}(T) = \int_0^T \frac{C_{mag}}{T} dT \quad (2)$$

представлена на рисунку 7. Максимальна зміна магнітної ентропії  $S_{mag}(T)$  в температурному діапазоні від 1,9 К до 30 К складає 4,27 Дж/(моль·К). Цей результат добре узгоджується з величиною повної магнітної ентропії  $S_{mag} = R \ln(2S + 1) = 5,76$  Дж/(моль·К) для системи із спінами  $S = 1/2$ . Таким чином, величина ентропії  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> при  $T = 30$  К складає близько 75% від повної магнітної ентропії. Подібна поведінка ентропії є додатковим підтвердженням низько-вимірною характеру магнітної системи  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

Крім того, у даному розділі представлено результати дослідження природи трьох фазових перетворень у  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. Показано, що при  $T_N = 4,65$  К відбувається фазовий перехід, який супроводжується  $\lambda$ -аномалією, що свідчить про перехід другого роду у магнітовпорядковану фазу. Фазовий перехід при  $T^{II} = 3,18$  К не виявляє гістерезисних явищ по температурі, що свідчить про наявність нового фазового переходу другого роду. Виявлено помітний температурний гістерезис при фазовому перетворенні при  $T^{III} = 2,26$  К, що визначає його, як фазовий перехід першого роду.

У п'ятому розділі «Резонансні властивості  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>» представлено

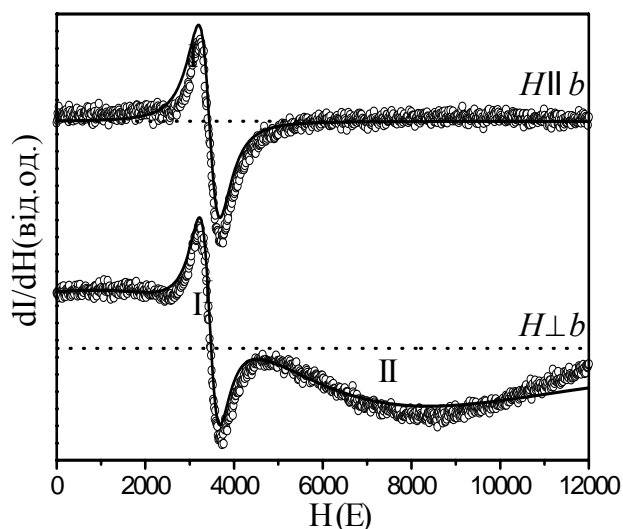


Рис. 8. Два спектри ЕПР на частоті 9,397 ГГц при  $T = 31,4$  К при  $H||b$  та  $H\perp b$ . Суцільними лініями показано найкращий опис у межах використаної моделі (3).

результати дослідження особливостей резонансних властивостей квазі-одновимірною магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>, інформацію про анізотропію  $g$ -тензора, температурну залежність резонансного поля і ширини ліній поглинання для іонів  $V^{4+}$  ( $S=1/2$ ).

На рис. 8 показано два ЕПР спектра для  $H||b$  та  $H\perp b$  при  $T=31,4$  К. Виявлено, що кожен ЕПР спектр має дві резонансні складові – спостерігається вузька лінія (I) на фоні широкого резонансного сигналу (II).

Для отримання величин ефективних параметрів двох ліній, таких як резонансне поле  $H_{res}^i$ , ширина лінії поглинання  $\Delta H_i$ , спінова сприйнятливості  $\chi_{ESR}^i$ , була

використана модель, що містить дві лінії з формою Лоренца

$$\frac{dI}{dH} = \frac{d}{dH} \left[ \frac{2/\pi \chi_{ESR}^I \Delta H_I}{4(H - H_{res}^I)^2 + \Delta H_I^2} + \frac{2/\pi \chi_{ESR}^{II} \Delta H_{II}}{4(H - H_{res}^{II})^2 + \Delta H_{II}^2} \right]. \quad (3)$$

Вивчення кутових залежностей ЕПР спектра в  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> при зміні орієнтації магнітного поля в діапазоні кутів  $\varphi = [-90^\circ, 90^\circ]$  показало, що кутова залежність резонансного поля  $H_{res}$  і ширини лінії поглинання  $\Delta H$  демонструють 180°-ну симетрію резонансних властивостей з виділеною віссю  $b$  для обох ліній, що узгоджується з результатами магнітних досліджень (рис. 9).

Використовуючи кутову залежність аксіального  $g$ -тензора у вигляді

$$g(\varphi) = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \varphi + g_{\perp}^2 \sin^2 \varphi}, \quad (4)$$

було отримано значення паралельної і перпендикулярної компоненти  $g$ -тензора:  $g_{\perp} = 1,955 \pm 0,002$  і  $g_{\parallel} = 1,960 \pm 0,002$  для лінії I;  $g_{\perp} = 1,60 \pm 0,05$  і  $g_{\parallel} = 0,80 \pm 0,05$  для лінії II. Компоненти  $g_{\parallel}$  і  $g_{\perp}$  для аксіального  $g$ -тензора лінії I близькі до значення  $g = 2$ , що типово для чисто спінового стану 3d іонів, зокрема V<sup>4+</sup>. Компоненти  $g_{\parallel}$  і  $g_{\perp}$  для лінії II з середнім значенням  $\langle g \rangle \approx 1,2$  є нетиповим значенням в одночасткову наближенні для магнітних центрів V<sup>4+</sup>.

При вивченні температурних залежностей спектральних параметрів (рис. 10) виявлено: зміщення резонансного поля  $H_{res}$  обох ліній при зменшенні температури, яке обумовлено розвитком спін-спінових кореляцій ближнього порядку; дивергенція спінової сприйнятливості  $\chi_{ESR}(T)$  та ширини лінії  $\Delta H(T)$  при  $T_N = 4,65$  К, що пов'язано з тривимірним магнітним впорядкуванням.

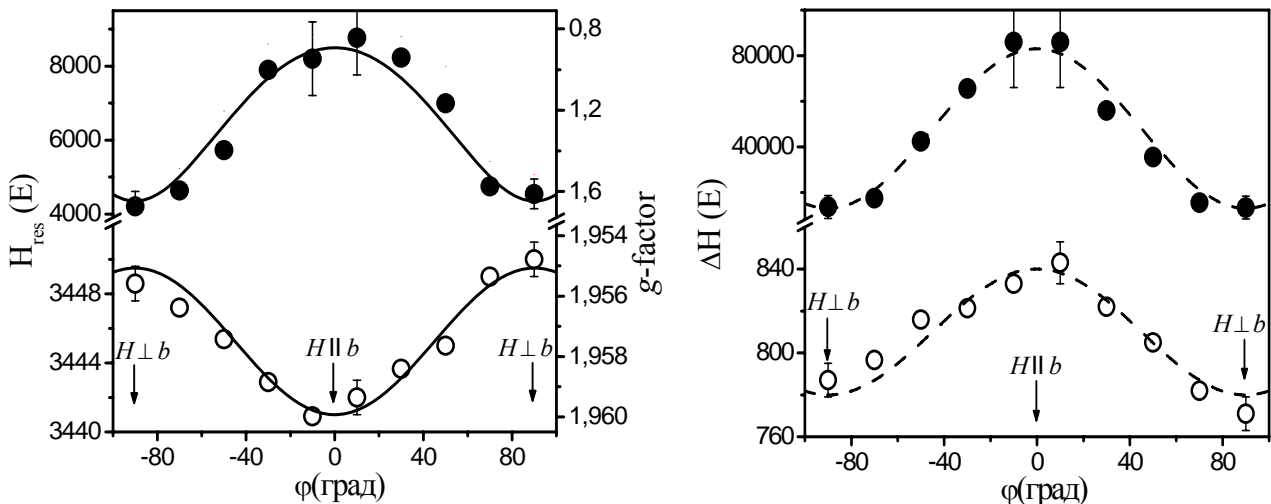


Рис. 9. Кутова залежність резонансного поля  $H_{res}(\varphi)$  і ширини  $\Delta H(\varphi)$  двох ліній поглинання в монокристалі  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> при  $T = 31,4$  К. Білі символи - лінія I, чорні символи - лінія II.

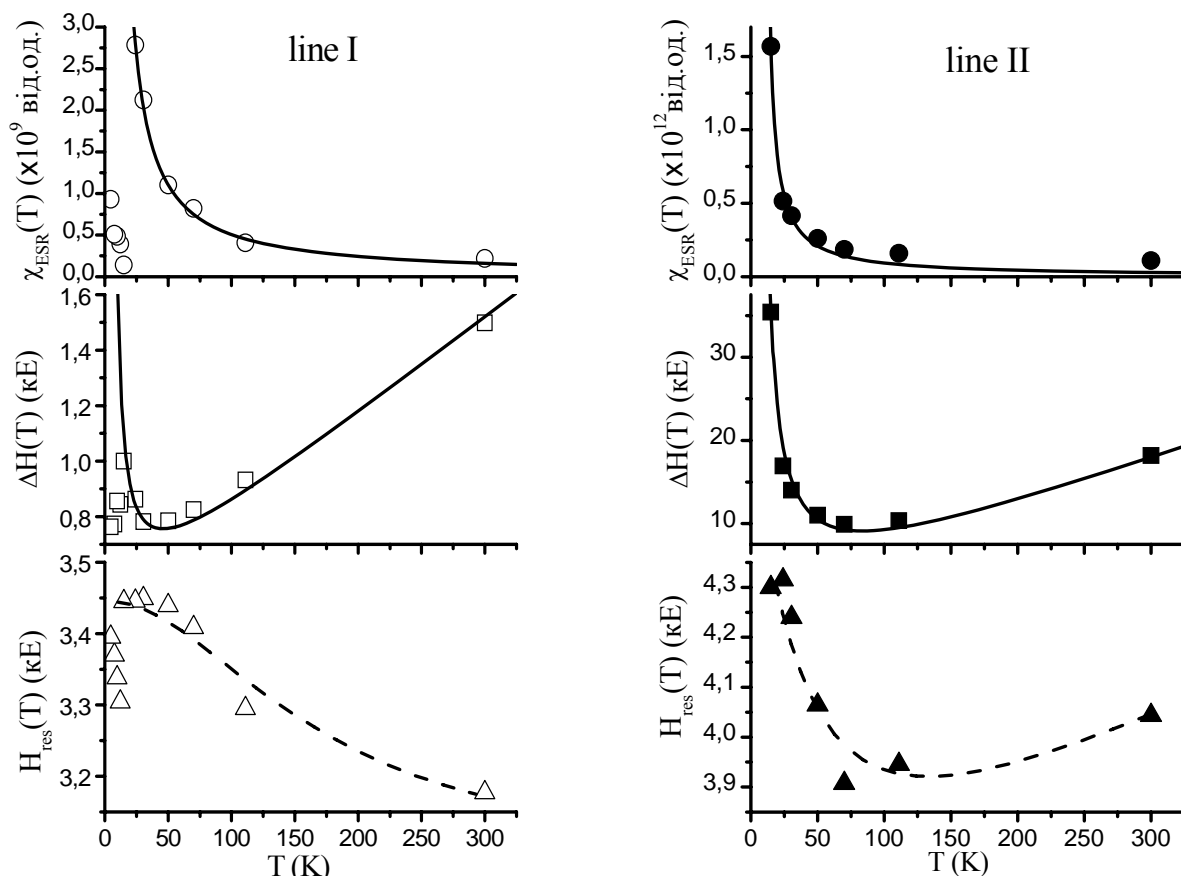


Рис. 10. Температурні залежності спінової сприйнятливості  $\chi_{ESR}(T)$  (кола), ширини  $\Delta H(T)$  (квадрати) і положення резонансної лінії  $H_{res}(T)$  (трикутники) двох ліній в ЕПР спектрі  $\beta\text{-TeVO}_4$  ( $H \perp b$ ).

У шостому розділі «Фазова діаграма  $\beta\text{-TeVO}_4$ » представлено дослідження впливу магнітного поля на температурні залежності магнітної сприйнятливості і питомої теплоємності для  $H \parallel b$  та  $H \perp b$ . Виявлено, що температури фазових переходів  $T_N$ ,  $T^{\text{II}}$  і  $T^{\text{III}}$  залежать від величини зовнішнього магнітного поля.

Використовуючи результати досліджень магнітної сприйнятливості, намагніченості, питомої теплоємності, було побудовано фазову  $H$ - $T$  діаграму квазіодновимірного магнетика  $\beta\text{-TeVO}_4$  при  $H \parallel b$  та  $H \perp b$ .

Встановлено, що при низьких температурах монокристал  $\beta\text{-TeVO}_4$  має принаймні п'ять різних магнітовпорядкованих фаз (рис. 11). При  $T_N = 4,65$  К ( $H = 0$ ) відбувається перехід з парамагнітної фази в магнітовпорядкований стан з подальшою модифікацією цієї фази. Виявлено, що більшість фазових станів  $\beta\text{-TeVO}_4$  демонструють хороші ізотропні властивості, що повністю узгоджується з ізотропною 1D  $J_1$ - $J_2$  моделлю з двома конкуруючими різнознаковими взаємодіями. Основним станом магнетика для цієї моделі є фаза з далекодіючим вектором хірального порядку (хіральна фаза). Як видно з рис. 11, основним станом магнетика  $\beta\text{-TeVO}_4$  є хіральна фаза  $\text{AF}^{\text{III}}$ , яка має яскраво виражену аксіальну симетрію по відношенню до напрямку осі  $b$ .

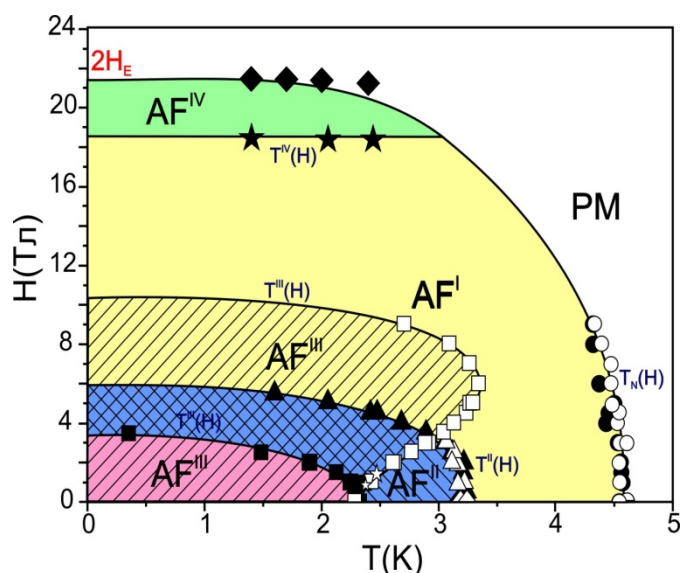


Рис. 11. Фазова  $H$ - $T$  діаграма монокристалу  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$ . Білі символи – дані, які отримані із магнітних і теплових експериментів ( $M(T)|_{H=\text{const}}$ ,  $M(H)|_{T=\text{const}}$ ,  $C_P(T)|_{H=\text{const}}$ ) при  $H||b$ , чорні символи – дані для орієнтації  $H\perp b$ .

При  $H||b$  було виявлено точку співіснування трьох фаз (трикритична точка) з координатами  $H^* = 3,2 \pm 0,1$  Тл і  $T^* = 3,0 \pm 0,1$  К. Наявність трикритичної точки на фазовій діаграмі обумовлено анізотропними властивостями хіральної фази і її стійкістю в сильних магнітних полях.

Показано, що наявність великої кількості різних спіномодульованих фаз магнітвпорядкованого стану магнетика  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$  можна пояснити, використовуючи теоретичні уявлення для ізотропної 1D  $J_1$ - $J_2$  моделі з двома конкуруючими взаємодіями протилежного знака. Отримано якісну згоду з експериментом.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу задачу в області фізики магнетизму а саме: виявлено магнітні фазові перетворення та встановлено особливості теплових та резонансних властивостей квазіодновимірного фрустрованого магнетика  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$ . Основні результати, які отримані в дисертаційній роботі, можна сформулювати наступним чином:

1. Встановлено, що сполука  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$  є магнетиком зі слабо взаємодіючими зигзагоподібними ланцюжками іонів ванадію  $V^{4+}$  зі спіном  $S = 1/2$ . Показано, що міжланцюжковий обмін  $|J'|/k_B \sim 0,8$  К значно менший за внутрішньоланцюжкові взаємодії, що визначає сполуку  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$  як квазіодновимірну спінову систему.

2. Виявлено, що ланцюжки  $V^{4+}$  є фрустрованою спіною системою із близькими значеннями констант обмінних взаємодій:  $J_1/k_B = -38,33$  К – феромагнітної між найближчими сусідніми магнітними іонами та  $J_2/k_B = 29,48$  К – антиферомагнітної між наступними за найближчими сусідами. Показано, що існування гелікоїдального магнітного порядку при низьких температурах та наявність феромагнітних спін-спінові кореляцій в високотемпературній області зумовлено сильною конкуренцією різнознакових обмінних взаємодій.

3. Встановлено, що невелика аксіальна анізотропія резонансних та магнітних властивостей монокристалу  $\beta$ - $\text{TeVO}_4$  щодо кристалічної осі  $b$  є



наслідком слабкою анізотропією  $g$ -тензору спектроскопічного розщеплення іону ванадію  $V^{4+}$ .

4. Виявлено низькотемпературні магнітні фазові переходи у  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> між різними станами спіно-модульованої магнітної структури. Встановлено, що на температурній залежності питомої теплоємності фазове перетворення при  $T_N = 4,65$  К супроводжується лямбда-подібною аномалією, яка свідчить про перехід другого роду у впорядковану фазу. Встановлено, що максимум теплоємності при  $T^{II} = 3,18$  К не супроводжується температурним гістерезисом, що свідчить про наявність нового фазового переходу другого роду. Знайдено аномалію теплоємності, якій властивий температурний гістерезис при  $T^{III} = 2,26$  К, що вказує на існування фазового перетворення першого роду.

5. Побудовано фазову  $H$ - $T$  діаграму квазіодновимірного магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. Особливості спіно-модульованих фаз магнітовпорядкованого стану магнетика описано в рамках одновимірної  $J_1$ - $J_2$  моделі з двома конкуруючими різнознаковими обмінними взаємодіями. Експериментально виявлено трикритичну точку з координатами  $H^* = 3,2 \pm 0,1$  Тл и  $T^* = 3,0 \pm 0,1$  К на фазовій діаграмі при  $H \parallel b$ , в якій співіснує одночасно три спіно-модульовані фази. Наявність трикритичної точки на фазовій діаграмі обумовлено анізотропними властивостями основного стану системи - хіральної фази.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Magnetic properties of the antiferromagnetic spin-1/2 chain system  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, P. Lemmens, H. Berger // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84, № 10. – P. 104447-1 – 104447-8.
2. Specific features of electron spin resonance in quasi-1D magnet  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, A. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, A. Stepanov, P. Lemmens // Magn. Resonance in Solids. EJ. – 2013. – V.15, № 2. – P. 13201-1 – 13201-9, <http://mrsej.ksu.ru/contents.html#13201>.
3. Features of the magnetic properties of quasi-one-dimensional  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> magnets at low temperatures. / **Yu. Savina**, A. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, P. Lemmens, H. Berger // Low Temp. Phys. – 2015. – V. 41, №. 4. – P. 283-286.
4. A study of the magnetic properties of a quasi-one-dimensional magnet  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> in the frame of the  $J_1$ - $J_2$  model. / **Yu.O. Savina**, A.N. Bludov, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, Yu.V. Savin, S. Schäfer, P. Lemmens, H. Berger // Low Temp. Phys. – 2015. – V. 41, №. 8. – P. 659-661.
5. Heat capacity properties of quasi-one-dimensional magnet  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu.A. Savina**, A.N. Bludov, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, T. Zajarniuk, M.U. Gutowska, A. Szewczyk, P. Lemmens, H. Berger. // LowTemp. Phys. – 2015. – V. 41, №. 11. – P. 909-910.
6. Magnetic properties of the chain system  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, P. Lemmens, H. Berger // “Low Temperature

- Physics”: II International Conference for Young Scientists, June 6-10, 2011: book of abstract- Ukraine, Kharkiv, 2011. – P. 75.
7. Specific heat of quasi-one dimensional antiferromagnet  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / O.M. Bludov, **Yu.O. Savina**, V.A. Pashchenko, S.L. Gnatchenko, Szewczyk A., P. Lemmens, H. Berger // «Moscow International Symposium on Magnetism»: international symposium, June 20-25, 2008: book of abstracts. – Russia, Moscow, 2011. – P. 484.
  8. Особенности магнитных и тепловых свойств квазиодномерного антиферромагнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / А.Н. Блудов, **Ю.А. Савина**, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, А. Szewczyk // «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям»: Школа, 31 октября-4 ноября 2011 г.: тезисы докл. – РФ, Дубна, 2011. – С. 5.
  9. Магнитные свойства квазиодномерного антиферромагнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, P. Lemmens, H. Berger // "СПФКС-12": XII Всероссийская школа-семинар, 15-21 ноября 2011 г.: тезисы докл. – РФ, Екатеринбург, 2010. – С.42.
  10. Магнитные и тепловые свойства квазиодномерного антиферромагнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пащенко, С.Л. Гнатченко, А. Szewczyk // X Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 6-9 грудня 2011 р.: тези доповідей – Україна, Харків, 2011. – С. 59.
  11. ESR study of antiferromagnetic zigzag chain system  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko // “Actual problem of magnetic resonance and its application”: XV International Young Scientific School, October 22-26, 2012: Program Lecture Notes Proceeding. – Russia, Kazan, 2012. – P. 101.
  12. Phase diagram of quasi-1D antiferromagnet  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, A. Szewczyk // “Low Temperature Physics”: III International Conference for Young Scientists, May 14-18, 2012: book of abstract- Ukraine, Kharkiv, 2012. – P. 101.
  13. Low-temperature properties of 1D spin system  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko // «HEUREKA-2013»: international conference for young scientists in theoretical and experimental physics, May 15-17, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Lviv, 2013. – P.A26.
  14. Thermal properties of quasi 1D spin system  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko, A. Szewczyk // «Low Temperatures Physics»: IV International Conference for Young Scientists, June 3-7, 2013: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2013. – P. 57.
  15. Description of magnetic properties of  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> in frame of  $J_1$ - $J_2$  model / O.M. Bludov, **Yu.O. Savina**, Yu.V. Savin, V.A. Pashchenko, S. Schäfer // «Low Temperatures Physics»: V International Conference for Young Scientists, June 2-6, 2014: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 86.
  16. Thermal properties of antiferromagnetic zigzag chain system  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, A. Szewczyk,

- T. Zajarniuk, M.U. Gutowska // "PHYSICS OF MAGNETISM 2014": The European Conference, June 23-27, 2014: book of abstracts. – Poland, Poznan, 2014. – P. 108.
17. Magnetic phase diagram of  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu. Savina**, O. Bludov, V. Pashchenko, S. Gnatchenko, A. Szewczyk, T. Zajarniuk, M.U. Gutowska, J. Law, M. Ozerov // «Low Temperatures Physics»: VI International Conference for Young Scientists, June 2-5, 2015: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 53.
18. Магнитные свойства квазиодномерного магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> в рамках  $J_1$ - $J_2$  модели/ **Ю.А. Савина**, А.Н. Блудов, В.А. Пашенко, Ю.В. Савин, С.Л. Гнатченко, S. Schäfer, P. Lemmens, H. Berger // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», 1-4 грудня 2015 р.: тези доповідей – Україна, Харків, 2015. – С. 63.
19. Quasi – 1D frustrated spin- $\frac{1}{2}$  magnet  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> / **Yu.O. Savina**, O.M. Bludov, V.O. Pashchenko // «Low Temperatures Physics»: VIII International Conference for Young Scientists, May 29-June 2, 2017: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 82.

## АНОТАЦІЯ

**Савина Ю.О. Магнітні, теплові та резонансні властивості квазіодновимірного гейзенберґівського магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм. – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2018.

Дисертацію присвячено дослідженню магнітних фазових перетворень та особливостей магнітної і термодинамічної поведінки магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. Основні результати роботи отримані з використанням магнітометричних методів дослідження у комплексі з калориметричними та резонансними вимірюваннями. Встановлено, що сполука  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> є квазіодновимірним магнетиком, який складається з слабо взаємодіючих зигзагоподібних ланцюжків іонів V<sup>4+</sup> ( $S = \frac{1}{2}$ ) з фрустрованими взаємодіями у ланцюжку. Показано, що фазова  $H$ - $T$  діаграма цього магнетика містить чотири різні спін-модульовані стани, які описуються ізотропною одновимірною  $J_1$ - $J_2$  моделлю з двома конкуруючими різнознаковими взаємодіями. Виявлено, що конкуренція близьких за величиною феромагнітного обміну між сусідніми іонами та антиферомагнітного обміну між наступними за найближчими іонами визначає спін-модульовану хіральну фазу як основний стан магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. Встановлено існування слабкої аксіальної анізотропії магнітних та резонансних властивостей монокристала  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> вздовж кристалографічної осі  $b$ . На фазовій діаграмі при  $H||b$  виявлено трикритичну точку, яка пов'язана з просторовою анізотропією основного стану  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

**Ключові слова:** квазіодновимірний фрустрований магнетик, анізотропія, обмінна взаємодія, електронний парамагнітний резонанс, магнітний фазовий перехід, фазова діаграма.

## АННОТАЦИЯ

**Савина Ю.А. Магнитные, тепловые и резонансные свойства квазиодномерного гейзенберговского магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – магнетизм. – Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, 2018.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию магнитных фазовых переходов и изучению особенностей магнитных, тепловых и резонансных свойств квазиодномерного магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. Основные результаты работы получены с использованием магнитометрических методов исследования в комплексе с калориметрическими и резонансными измерениями.

Соединение  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> является одной из кристаллических модификаций вещества TeVO<sub>4</sub>. Кристаллическая структура содержит зигзагообразные цепочки, состоящие из слегка искаженных пирамид VO<sub>5</sub>, соединенных между собой через кислороды базисной плоскости. Катионы Te<sup>4+</sup> приводят к пространственному разделению цепочек друг относительно друга.

В результате магнитных исследований установлено, что соединение  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> является квазиодномерным магнетиком, состоящим из слабозаимодействующих зигзагообразных цепочек ионов ванадия V<sup>4+</sup> со спином  $S = 1/2$ . Показано, что слабый межцепочечный обмен, по отношению к эффективным внутрицепочечным взаимодействиям ( $J'/J \sim 3 \cdot 10^{-2}$ ) позволяет рассматривать соединение  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> как квазиодномерную спиновую систему.

Показано, что одномерная  $J_1$ - $J_2$  модель воспроизводит все особенности магнитных свойств  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> в температурном диапазоне от 1,9 К до 400 К. Установлено, что исследуемое соединение является квазиодномерной спиновой системой с ферромагнитным обменом между ближайшими соседними магнитными центрами  $J_1/k_B = -38,33$  К и антиферромагнитным обменом между следующими за ближайшими соседними центрами  $J_2/k_B = 29,48$  К. Конкуренция двух обменных взаимодействий  $J_1$  и  $J_2$  (разного знака и сравнимых по амплитуде) проявляется в виде слабых спин-спиновых корреляций ферромагнитного знака при высоких температурах, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной температуры Кюри-Вейса.

В низкотемпературной области обнаружены магнитные фазовые переходы в  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>, которые связаны с изменением состояния спин-модулированной магнитной структуры. Установлено, что при  $T_N = 4,65$  К происходит магнитный фазовый переход в магнитоупорядоченное состояние с последующими его низкотемпературными модификациями при температурах  $T^{II}(0) = 3,28$  К и  $T^{III}(0) = 2,32$  К.

В результате детальных исследований тепловых свойств установлена природа наблюдаемых низкотемпературных фазовых превращений в кристалле  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. На температурной зависимости удельной теплоемкости обнаружена

лямбда-подобная аномалия при  $T_N$ , которая свидетельствует о переходе второго рода в магнитоупорядоченное состояние. Максимум удельной теплоемкости при  $T^{\text{II}}$  не сопровождается температурным гистерезисом, что указывает на новый фазовый переход второго рода. Обнаруженная аномалия теплоемкости характеризуется температурным гистерезисом при  $T^{\text{III}}$ , что явно свидетельствует о фазовом превращении первого рода.

В сильных магнитных полях обнаружена аномалия на полевой зависимости намагниченности  $M(H)$  в поле  $H = 18,5$  Тл, которая интерпретируется как фазовый переход, индуцированный внешним магнитным полем. Экспериментально определена величина поля магнитного насыщения спиновой  $S = 1/2$  системы, которая равна  $2H_E = 21,4$  Тл.

В результате магнитных и тепловых экспериментов восстановлена полная фазовая  $H$ - $T$  диаграмма квазиодномерного магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>, которая демонстрирует наличие большого разнообразия состояний для спин-модулированной фазы. Показано, что особенности поведения спин-модулированных фаз  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> могут быть объяснены в рамках одномерной  $J_1$ - $J_2$  модели с двумя конкурирующими обменными взаимодействиями с учетом внешнего магнитного поля. При  $H \parallel b$  обнаружена трикритическая точка на фазовой диаграмме, которая обусловлена пространственной анизотропией основного состояния магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> – хиральной фазы.

В результате комплексных исследований обнаружена слабая аксиальная анизотропия магнитных, тепловых и резонансных свойств магнетика  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> относительно кристаллографической оси  $b$ , что обусловлено незначительной аксиальной анизотропией  $g$ -тензора спектроскопического расщепления гейзенберговского иона  $V^{4+}$  с чисто спиновым состоянием  $S = 1/2$ .

В рамках резонансных экспериментов установлено, что спектр ЭПР в монокристалле  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> содержит две линии резонансного поглощения во всех ориентациях магнитного поля относительно кристаллографической оси  $b$ . Угловые зависимости резонансного поля  $H_{res}$  и ширины линии поглощения  $\Delta H$  демонстрируют аксиальную симметрию магниторезонансных свойств с выделенным направлением вдоль оси  $b$  для обеих линий, что хорошо согласуется с результатами магнитных исследований. Обнаружен сдвиг резонансного поля  $H_{res}$  с уменьшением температуры, что обусловлено развитием спин-спиновых корреляций ближнего порядка. Выявлено критическое уширение резонансных линий в области температур ниже 50 К, что характерно для одномерных спиновых систем, в которых существенное уширение линии ЭПР может наблюдаться в достаточно широком температурном диапазоне (до  $\sim 10 T_N$ ).

**Ключевые слова:** квазиодномерный фрустрированный магнетик, анизотропия, обменное взаимодействие, электронный парамагнитный резонанс, магнитный фазовый переход, фазовая диаграмма.

**ABSTRACT**

**Savina Yu.O. Magnetic, thermal and resonance properties of the quasi-one-dimensional Heisenberg magnet  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. – Manuscript.**

Thesis for a candidate's degree in physics and mathematics on specialty 01.04.11 – magnetism. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2018.

The thesis is devoted to the experimental study of magnetic phase transitions and the peculiarities of the magnetic and thermodynamic behavior of a quasi-one-dimensional magnet  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. The main results of the thesis have been obtained by using magnetometric methods of investigation in combination with calorimetric and resonance measurements. The  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub> compound is found to be a quasi-one-dimensional magnet consisting of weakly interacting zigzag chains of V<sup>4+</sup> ions ( $S = 1/2$ ) with frustrated intrachain exchange couplings. It is shown that the phase  $H$ - $T$  diagram of the magnet contains of four different spin-modulated states, which are described by an isotropic one-dimensional  $J_1$ - $J_2$  model with two competing interactions. It is found that the competition of ferromagnetic exchange between the nearest neighboring magnetic ions and antiferromagnetic exchange between the next-nearest neighboring magnetic ions determines the spin-modulated chiral phase as the ground state of  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>. The weak axial anisotropy of the magnetic and resonant properties respect to  $b$  axes has been revealed. In the phase diagram for  $H||b$  a tricritical point has been found which is related to the spatial anisotropy of the ground state of  $\beta$ -TeVO<sub>4</sub>.

**Keywords:** quasi-one-dimensional frustrated magnet, anisotropy, exchange interaction, electron paramagnetic resonance, magnetic phase transition, phase diagram.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. 304-18.  
Підписано до друку 25.05.2018. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.  
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (057) 758-01-08, (066) 822-71-30  
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру  
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

---

**СТИЛЬ** ®  
**ИЗДАТ**   
ТИПОГРАФІЯ  
[www.stil-izdat.com](http://www.stil-izdat.com)